Statistical Physics

Yury Holubeu *

October 28, 2025

The note is not intended for distribution. Statistical physics is discussed in detail. Links below show contents of solved problems and summary of special topics. Readers who have opened this note for the first time are highly recommended to read the preface.

Contents

Preface and main motivation **23**

I —— Typical Statphysics in a Nutshell —— **26**

1 Essence and Main Methods in a Nutshell **26**
1.1 Main templates and methods . . . 26
1.1.1 Counting properties of gases . . . 26
1.1.2 Ensembles, potentials, parameters . . . 31
1.1.3 Fermi gases . . . 42
1.1.4 Bose gases . . . 47
1.1.5 Typical methods for 1D chains . . . 50
1.1.6 QFT and Condensed Matter: Typical Concepts . . . 51
1.2 Mathematics for SF: Main Formulas . . . 53
1.3 Special Conceptually Important Methods . . . 58
1.3.1 Probability, cumulants, perturbations, diagrams . . . 58
1.3.2 Fluctuations: basic models . . . 60
1.3.3 Correlation of fluctuations, FDT: basics . . . 64

2 Typical Models in a Nutshell **67**
2.1 Typical illustrative models . . . 67
2.2 Gases . . . 69
2.2.1 Overview of ideal gases, thermodynamic processes . . . 69
2.2.2 Gases with internal DOF, Van der Waals gas . . . 73
2.2.3 Magnetism of Gases . . . 81
2.2.4 Models with Fermi and Bose Gases . . . 86
2.2.5 Photons, black body . . . 86
2.2.6 Phonons, Debye model . . . 88
2.3 Spin models: basics . . . 91
2.3.1 1D Ising model . . . 91
2.3.2 1D XY model, TFI . . . 96
2.3.3 2D Ising model . . . 99
2.3.4 Other important about spin models . . . 108
2.4 Condensed matter: main models . . . 111
2.4.1 Lattice magnetism: Basic Models . . . 111
2.4.2 Bose and Fermi liquids . . . 114
2.4.3 Ginzburg-Landau Theory of SC: Basics . . . 119
2.4.4 BCS Theory: Basics . . . 121
2.5 Typical Phase Transitions and Statistical Field Models . . . 126
2.5.1 General Formalism for Phase Transitions . . . 126
2.5.2 Phases, Equilibrium, Critical Point: Simple Models . . . 148
2.5.3 Scaling Hypothesis and Typical Renormalization Group . . . 150
2.5.4 Perturbative Renormalization Group . . . 158
2.5.5 Critical Indices: Main Methods . . . 166

*https://yuriholubeu.github.io/, yuri.holubev@gmail.com

II General Fundamentals of Statistical Physics 167

3 Fundamentals and Basic Concepts of Statistical Physics 167

3.1 Philosophy of Statistical Physics (??) . . . 167
3.1.1 The Idea of Counting the Number of States (??) . . . 167
3.1.2 Ergodic Theorem for Statistical Physics: Basics . . . 175
3.1.3 Universal General Principles of Many-Particle Systems (???) . . . 175
3.1.4 Attempt to Create Statistical Physics from Classical Mechanics . . . 176
3.1.5 Appearance of Statistical Physics from Quantum Mechanics . . . 176
3.1.6 Law of Large Numbers and Thermodynamics Limit . . . 177
3.1.7 Appearance of Statistical Physics for Condensates . . . 177
3.1.8 Matsubara's Approach for Temperature Effects . . . 177
3.1.9 In Which Systems Should the Approach of SP Not Be Applied? . . . 178
3.1.10 Statistical Regularities . . . 178
3.1.11 Quantization of Phase Space . . . 178
3.2 Open Systems and Eigenstate Thermalization: Basic Concepts . . . 181
3.2.1 General Ideas about How To Describe Open Many Particle Systems . . . 181
3.2.2 The Conditions of Equilibrium . . . 181
3.2.3 What Exactly Should Be the Bath? . . . 181
3.3 Experiments for Fundamental Laws . . . 181
3.3.1 Experimental facts That Used For Creation the Framework of Statistical Physics 181
3.3.2 Experimental facts for creation theory of magnetism . . . 182
3.4 Thermodynamic Background for Statistical Physics . . . 182
3.4.1 Work of Forces in Statistical Physics . . . 182
3.4.2 The Concept of Energy E (?) . . . 183
3.4.3 Potentials for Adiabatic and Isothermal Processes . . . 184
3.4.4 Heat Supply and Removal . . . 186
3.5 Fundamentals of Quantum Statistical Physics . . . 189
3.5.1 Origin of Operators and Second Quantization . . . 189
3.5.2 Typical Operators in Second Quantized Form . . . 198
3.5.3 Comparison of Approaches of Quantum SP by Wavefunction and Density Matrix 201
3.5.4 Origin of Operators and Second Quantization: Same Theory . . . 201
3.5.5 Density Matrix formalism of Statistical Physics . . . 207
3.5.6 Density of States . . . 210
3.6 Methods for Typical Mathematical Transformations . . . 210
3.6.1 Averaging, Wick's Theorem . . . 210
3.6.2 Methods for Evaluation of Traces . . . 210
3.6.3 Methods of Numerical Derivative of Complex SP Expressions . . . 210
3.6.4 Methods of Analytical Approximation of Integrals . . . 210
3.6.5 Other Useful Methods for Operators . . . 210
3.7 Temperature . . . 211
3.7.1 Definition of a Temperature . . . 211
3.7.2 Temperature in Molecular Kinetic Theory . . . 212
3.7.3 Absolute Temperature and Ansolute Entropy . . . 212
3.7.4 Limiting Temperatures . . . 215
3.7.5 Negative Temperatures . . . 221
3.7.6 What is a Non-termal state? . . . 222
3.7.7 Temperature of a moving body . . . 223
3.7.8 Other about Temperature . . . 234
3.8 Entropy: Basics . . . 234
3.8.1 Ddefinition of Entorpy S . . . 234
3.8.2 Meaning of the Entropy . . . 235
3.8.3 Illustrative Examples of Entropies . . . 238
3.8.4 Nernst Theorem: Basics . . . 238

3.8.5 Nernst Theorem: Features . . . 244
3.9 Entropy: Well-known Fundamental Features . . . 244
3.9.1 Information Entropy: Basics . . . 244
3.9.2 Extremality of Entropy . . . 245
3.9.3 Maxwell's demon: Basics . . . 246
3.9.4 Maxwell's demon: Examples . . . 248
3.9.5 The Gibbs paradox by Jaynes (1996) 1 . . . 248
3.9.6 The Gibbs paradox by Jaynes (1996) 2 . . . 254
3.9.7 Properties of Entropy in Spin Chains? . . . 266
3.9.8 Generalization and Other Types of Entropies (??) . . . 266
3.9.9 Other about Entropy . . . 266
3.9.10 On Misconceptions about Entropy . . . 267
3.10 Entropy for Specific Cases . . . 267
3.10.1 What Is an Entropy of a Black Hole? . . . 267
3.11 Gibbs Systems, Microcanonical and Canonical Ensembles . . . 267
3.11.1 Gibbs Distribution . . . 267
3.11.2 Γ-space . . . 269
3.11.3 Mechanics of Many Particles, Liouville's Theorem . . . 272
3.11.4 Microcanonical Ensemble (E, V, N) . . . 273
3.11.5 Microcanonical Ensemble: illustrative examples . . . 278
3.11.6 Microcanonical Ensemble: Other Features . . . 279
3.11.7 Restoring Thermodynamics from Definitions of Microcanonical Ensemble . . . 279
3.11.8 Canonical Ensemble (T, V, N) . . . 279
3.11.9 Basic Principles of Statistical Mechanics by Kubo 1 . . . 279
3.11.10 Typical Properties of Statistical Mechanics by Kubo 1 . . . 285
3.11.11 Applications Of The Canonical Distribution by Kubo . . . 299
3.11.12 Which Ensemble to Choose for Analyzing An Effect? . . . 306
3.12 Other Fundamental Properties of Ensembles . . . 306
3.12.1 Partition Function Z . . . 306
3.12.2 The Meaning of Chemical Potential [TODO, important] . . . 309
3.12.3 Derivation of Distributions Using the Grand Canonical Ensemble . . . 312
3.12.4 Distributions for I, II, III, IV Systems, Z-, Q- and X-Sums . . . 314
3.12.5 Calculation of Statistical Sum Using Group Theory Methods . . . 324
3.12.6 Generalized Gibbs Ensembles: Main Ideas . . . 325
3.12.7 Equalization: entropy growth and extremes of potentials . . . 325
3.12.8 Thermodynamic Inequalities . . . 332
3.12.9 Statistical Physics in a Rotating Frame (???) . . . 333
3.12.10 Statistical Physics in a Moving Frame (???) . . . 333
3.13 Grand Canonical Ensemble (V, T, μ) . . . 333
3.13.1 Usage of the Grand Canonical Ensamble . . . 333
3.13.2 Idea of grand canonical ensemble . . . 336
3.13.3 Ω-potential . . . 337
3.13.4 Grand Canonical Ensemble in Terms of Density Matrix . . . 337

4 Other Details of Fundamentals of Statistical Physics 337
4.1 General Questions about Fundamentals of Statistical Physics . . . 337
4.1.1 Can Finally Thermodynamics Be Explained Only With Mechanics? . . . 337
4.2 Basics of Mathematical Statistical Physics . . . 337
4.2.1 Do we need mathematical statistical physics? . . . 337
4.2.2 Connection of Statistical Physics and Mathematical Statistics . . . 337
4.2.3 The Idea of the Approach of Mathematical Statistical Physics (??) . . . 337
4.3 Our Life in Statistical Physics . . . 338
4.3.1 Neural Networks as a Consequence of Statistical Physics . . . 338
4.3.2 Learning of a Human Being as a Consequence of Statistical Physics . . . 338

4.3.3 Structural Approach to Learning as a Consequence of Statistical Physics . . . 339

III Gases 340

5 Theory of Quantum and Classical Gases 340
5.1 Gases in general . . . 340
5.1.1 Bose–Einstein and Fermi–Dirac Distributions . . . 340
5.1.2 Boltzmann Principle . . . 344
5.1.3 Temperature of Degeneracy . . . 349
5.1.4 Maxwell-Boltzmann Distribution . . . 349
5.1.5 Transition to Integration. Degeneracy Conditions of an Ideal Gas . . . 352
5.1.6 Ω-potential of Bose and Fermi Gases . . . 356
5.1.7 High-Temperature Expansions for a general quantum gas . . . 359
5.1.8 Ideal Gas in the Classical Approximation (it should be below) . . . 366
5.1.9 Quantization of Translational Motion . . . 369
5.2 Boltzmann gases: Templates . . . 372
5.2.1 Monoatomic Nonrelativistic Gas . . . 373
5.2.2 Boltzmann Gas with Internal Degrees of Freedom . . . 374
5.2.3 Law of Equipartition for Classical Polyatomic Gases . . . 376
5.2.4 Law of Equipartition: Deeper Understanding . . . 379
5.2.5 Maxwell Distribution of Velocity . . . 379
5.2.6 Boltzmann Distribution of Distribution of Molecules in Space . . . 381
5.2.7 Boltzmann Gas in the Next Order of Approximation . . . 382
5.3 Non-Ideal Gases . . . 383
5.3.1 Non-Ideal Gases . . . 383
5.3.2 Thermodynamics of Van der Waals Gas . . . 391
5.3.3 Overview of Other Non-Ideal Gases and Applications . . . 393
5.4 Bose gases: Templates . . . 393
5.4.1 Thermodynamics of Bose Gas in the General Case . . . 393
5.4.2 Bose–Einstein Condensate . . . 397
5.4.3 Degenerate Bose Gas . . . 403
5.4.4 Density Matrix for Bose Gas . . . 410
5.4.5 Other General Properties of Bose Gas . . . 410
5.4.6 2D Bose gas . . . 411
5.4.7 1D Bose gas . . . 411
5.5 Bose Gases: Real Examples and Features . . . 411
5.5.1 Equilibrium Radiation (Photon Gas) . . . 411
5.5.2 Thermal Motion in Crystals. Phonon Gas . . . 415
5.5.3 Bose Gases with Various Features . . . 420
5.5.4 Experimental confirmations of Bose-Einstein condensate . . . 420
5.5.5 Bose Gas in the Next Order of Approximation . . . 420
5.5.6 Other about Bose Particles . . . 420
5.6 Fermi gases: Templates . . . 420
5.6.1 Formalism for Describing of Fermi Gas . . . 421
5.6.2 Fermi Energy and Fermi Surface . . . 425
5.6.3 Heat Capacity of Fermi Gas . . . 427
5.6.4 Low-Temperature Thermodynamics of Fermi Gas . . . 428
5.6.5 Chemical Potential μ of Degenerate Fermi Gas . . . 432
5.6.6 Heat Capacity of Fermi Gas at Low Temperatures . . . 435
5.6.7 2D Fermi gas . . . 436
5.6.8 1D Fermi gas . . . 437
5.7 Fermi Gases: Real Examples and Features . . . 437
5.7.1 Idea of Magnetism of Fermi Gas . . . 437

5.7.2 Overview of Applications of Fermi Gases . . . 445
5.7.3 Fermi Gas in the Next Order of Approximation . . . 449
5.7.4 Other about Fermi Gas . . . 449
5.8 Quantum Gases: Extra General Properties . . . 451
5.8.1 Relativistic quantum gases . . . 451
5.8.2 Chemical Potential of Ideal Fermi and Bose Gases by Brian Cowan 1 . . . 451
5.8.3 Chemical Potential of Ideal Fermi and Bose Gases by Brian Cowan 2 . . . 459
5.8.4 Taking into account interactions in quantum gases . . . 468
5.8.5 Quantum Gases by Density Matrix . . . 468
5.8.6 Codes for solving problems about quantum gases . . . 468

6 Phenomena of gases, thermodynamics 468
6.1 Typical Thermodynamics In a Framework of Statistical Physics . . . 468
6.1.1 Polytropic Processes . . . 468
6.1.2 Circular processes. The Carnot Cycle . . . 472
6.1.3 Thermodynamic coefficients . . . 478
6.1.4 Methods of Gas Cooling, Gay-Lussac and Joule–Thomson Processes . . . 483
6.1.5 Thermodynamics of radiation and photonic gas . . . 488
6.1.6 Thermodynamics of Water . . . 494
6.1.7 Thermodynamic Potential, Method of Thermodynamic Functions . . . 498
6.1.8 Polivariant Systems. Magnetostriction and Piezomagnetic Effect . . . 500
6.1.9 Color of the Sky . . . 503
6.2 Phase Transitions in Thermodynamics . . . 506
6.2.1 Phase Equilibrium. First-Order Phase Transitions . . . 506
6.2.2 Overheating and Supercooling . . . 512
6.2.3 Second-Order Phase Transitions . . . 515
6.2.4 Multicomponent systems . . . 516
6.2.5 Chemical Equilibrium in a Homogeneous System. Law of Mass Action . . . 519
6.3 Phenomena with Boltzmann Gases . . . 522
6.3.1 Fundamentals of Chemical Reactions with Boltzmann Gas (???) . . . 522
6.3.2 Ionization of a Monoatomic Boltzmann Gas . . . 523
6.3.3 Dissociation of a Diatomic Boltzmann Gas . . . 525
6.3.4 Other Characteristics of Boltzmann Gas . . . 526
6.3.5 Heat of a Chemical Reaction . . . 526
6.3.6 Other about Chemical Reactions . . . 527
6.3.7 Diatomic Gas and Quantization of Energy . . . 527
6.3.8 Paramagnetic Gas in a Magnetic Field . . . 535
6.4 Magnetism of Quantum Gases . . . 537
6.4.1 General idea and properties of gas magnetism . . . 537
6.4.2 Pauli's paramagnetism . . . 537
6.4.3 Landau's diamagnetism . . . 537
6.4.4 Landau's diamagnetism by Dirac notation . . . 537
6.4.5 The Magnetism of a Degenerate Bose Gas . . . 537
6.5 Examples of Statistical Thermodynamics of Gases by Kubo . . . 539
6.5.1 3.1. Partition Functions of Ideal Gases . . . 539
6.5.2 3.2. Internal Degrees of Freedom and Internal Partition Functions . . . 539
6.5.3 3.3. Mixtures of Ideal Gases . . . 542
6.5.4 3.4. Molecular Interactions . . . 543
6.5.5 3.5. Cluster Expansion . . . 544
6.5.6 Examples . . . 548
6.5.7 Problems . . . 553
6.5.8 Solutions 1 . . . 558
6.5.9 Solutions 2 . . . 563
6.6 Other Effects of Quantum Gases (after Kubo) . . . 577

6.6.1 4.1. Fundamental Formulae of Fermi-Statistics . . . 578
6.6.2 4.2. Fermi Distribution Function . . . 579
6.6.3 4.3. Electronic Energy Bands in Crystals . . . 581
6.6.4 4.4. Holes . . . 583
6.6.5 4.5. Semiconductors . . . 584
6.6.6 4.6. Bose-Statistics. Liquid Helium . . . 586
6.6.7 Examples . . . 587
6.6.8 Problems about Quantum Gases by Kubo 1 . . . 597
6.6.9 Problems about Quantum Gases by Kubo 2 . . . 607
6.6.10 Problems about Quantum Gases by Kubo 3 . . . 622

IV Fluctuations, Phase Transitions, Condensates 640

7 Formalism for many particle condensates [see cond matter for now] 640
7.0.1 Mathematical Theory of Lattices . . . 640
7.0.2 Applications of Mathematical Theory of Lattices . . . 650

8 Fundamentals of Phase Transitions, Fluctuations, and Spin Models 650
8.1 Formalism of Phase Transitions and Fluctuations . . . 650
8.1.1 Phase Equilibrium and Phase Transitions . . . 650
8.1.2 Self-Consistent Field Approximation . . . 652
8.1.3 Fluctuations in Systems of Type I, II, III by Rumer–Ryvkin . . . 655
8.1.4 Einstein's Formula for the Probability of Fluctuations . . . 658
8.1.5 Fluctuations in a Photon Gas, Bose Gas, and Fermi Gas . . . 659
8.1.6 Thermodynamic Fluctuations . . . 663
8.1.7 Gaussian Quasi-Thermodynamic Theory of Fluctuations . . . 663
8.1.8 Fluctuations of the Order Parameter . . . 664
8.1.9 Statistical Theory of Fluctuations . . . 668
8.1.10 Dynamical Systems with Fluctuating Parameters (???) . . . 669
8.1.11 Overview of Other Theory of Phase Transitions (??) . . . 672
8.1.12 Overview of Applications of Phase Transitions (??) . . . 672
8.2 Specific Phase Transitions . . . 672
8.2.1 Kibble–Zurek mechanism (???) . . . 672
8.2.2 Kibble–Zurek mechanism: Overview of Applications (???) . . . 672
8.3 Typical models of fluctuations . . . 672
8.3.1 Influence of Fluctuations on a Galvanometer . . . 673
8.3.2 Fluctuations of the Volume Occupied by a Gas or Liquid, Sensitivity Limit of a Gas Thermometer . . . 673
8.3.3 Fluctuations of Density and Particle Number in Systems with Independent Particles (Gases, Solutions) . . . 673
8.3.4 Fluctuations of Mechanical Objects . . . 673
8.3.5 Light Scattering by Fluctuations . . . 673
8.4 Basics of Strongly Interacting Systems by Kubo . . . 673
8.4.1 5.1. Molecular Field Approximation . . . 673
8.4.2 5.2. Bragg-Williams Approximation . . . 676
8.4.3 5.3. Co-operative Phenomena . . . 677
8.4.4 5.4. Average Potential In Charged Particle Systems . . . 679
8.4.5 5.5. Debye-Huckel Theory . . . 680
8.4.6 5.6. Distribution Functions In A Particle System . . . 682
8.4.7 Examples . . . 683
8.4.8 Problems . . . 691
8.4.9 Solutions . . . 697
8.5 Fluctuations And Kinetic Theories by Kubo . . . 725

8.5.1 6.1. Fluctuations . . . 725
8.5.2 6.2. Collision Frequency . . . 725
8.5.3 6.3. Boltzmann Transport Equation . . . 726
8.5.4 Examples . . . 729
8.5.5 Problems . . . 735
8.5.6 Solutions . . . 741

9 Typical many particle condensates [see cond matter for now] 770
9.1 Superfluidity . . . 770
9.1.1 Main Properties of Superfluidity by Rumer–Ryvkin . . . 770
9.1.2 Overview of Other Properties of Superfluidity . . . 776
9.2 Typical Phenomena in Superconductors . . . 776
9.2.1 Thermodynamics of Superconductors . . . 777
9.2.2 Superconductivity by Rumer–Ryvkin . . . 780
9.2.3 Overview of Other Properties of Superconductivity . . . 794

V Spin Models 795

10 Main Methods for Spin Models and Basic Spin Models 795
10.1 Background, Overview, And General Questions about Spin Models . . . 795
10.1.1 Origin of Spin Models . . . 795
10.1.2 Basic Assumed to be Known Transformations for Spin Models . . . 795
10.1.3 Basic Concepts for Spin Models . . . 795
10.1.4 Averaging Methods for Spin models . . . 796
10.1.5 General, Conceptually Important Questions about Spin Models . . . 796
10.1.6 Overview of Results and Applications of Spin Systems . . . 796
10.2 Ising Model . . . 796
10.2.1 Models and methods . . . 796
10.2.2 1D Ising model: Basics . . . 799
10.2.3 Mean field approximation for 1D Ising . . . 804
10.2.4 1D Ising model: Extra Properties 1 . . . 804
10.2.5 1D Ising model: Extra Properties 1 . . . 811
10.2.6 Transverse Field Ising Model . . . 814
10.2.7 Position space RG in one dimension . . . 820
10.2.8 The Niemeijer-van Leeuwen cumulant approximation . . . 823
10.2.9 The Migdal-Kadanoff bond moving approximation . . . 827
10.2.10 Ising by Monte Carlo . . . 829
10.3 Potentially Useful Analytical Methods for 1D Spin Models . . . 829
10.3.1 Jordan-Wigner transformation . . . 829
10.3.2 Holstein-Primakoff transformation . . . 829
10.3.3 Schrieffer-Wolff Transformation . . . 830
10.3.4 Other Analytical Method for Heat Capacity of 1D Spin Models . . . 830
10.3.5 Green Function Method for 1D Spin Models . . . 830
10.3.6 CFT Methods for 1D Spin Models: Main Ideas . . . 830
10.4 XY model . . . 831
10.4.1 1.1 The isotropic XY model: Main Properties . . . 831
10.4.2 Lieb, Schultz and Mattis's Solution of XY model . . . 836
10.4.3 The isotropic XY model: Other Properties and Questions . . . 836
10.4.4 1.2 The anisotropic XY model . . . 837
10.4.5 Grand potential and GF method for anisotropic XY model . . . 840
10.5 Fundamentals of 2D spin model . . . 840
10.5.1 General ideas about 2D spin models . . . 840
10.5.2 Low-Temperature Expansion of 2D Ising . . . 844

10.5.3 High-Temperature Expansion of 2D Ising . . . 845
10.5.4 Peierls Argument (???) . . . 846
10.5.5 Mean-Field Method for 2D Ising . . . 846
10.5.6 Kramers–Wannier Duality . . . 846
10.5.7 Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition . . . 847
10.5.8 2D Ising Model: Numerical Simulations . . . 847
10.5.9 Vdovichenko's Solution by Belavin, Kulakovskii . . . 848
10.5.10 Kaufman's Solution by Belavin, Kulakovskii . . . 853
10.5.11 Fermions and Dirac Equations . . . 866
10.5.12 Dirac Equations in Ising Model . . . 867
10.5.13 Ising Model and Landau Theory by Lashkevich . . . 871
10.5.14 Applications of 2D Ising Model . . . 879
10.6 Renormalization Group Approach for Spin Models . . . 879
10.7 Fundamentals of continuous spin models . . . 880
10.7.1 The Linear and typical nonlinear σ model . . . 880
10.7.2 Scaling Hypothesis and basic Renormalization Group by Zhou 1 . . . 882
10.7.3 Scaling Hypothesis and basic Renormalization Group by Zhou 2 . . . 886
10.7.4 The Nonlinear σ Model, Redux . . . 893
10.7.5 7.3 The XY Model . . . 898
10.7.6 7.4 The Coulomb Gas . . . 902
10.7.7 7.5 * The Sine-Gordan Model . . . 903
10.7.8 The Kosterlitz-Thouless Transition,... (others) . . . 906
10.8 The Isotropic Heisenberg model . . . 906
10.8.1 Magnons . . . 906
10.8.2 3.1 The ferromagnetic case . . . 907
10.8.3 3.2 The string solution of an infinite system . . . 909
10.8.4 3.3 The Hulthen solution for an antiferromagnet . . . 909
10.8.5 3.4 The des Cloizeaux-Pearson mode of an antiferromagnet . . . 911
10.8.6 3.5 The magnetic susceptibility and magnetization curve for $J < 0$ . . . 913
10.8.7 3.6 Wiener-Hopf type integral equation . . . 916

11 Other Famous Spin Models **917**
11.1 The Hubbard model . . . 917
11.1.1 6.1 Symmetry of the Hamiltonian . . . 917
11.1.2 6.1.1 Particle-hole symmetry . . . 917
11.1.3 6.1.2 $SU(2)$ symmetry . . . 918
11.1.4 6.2 The Bethe-ansatz equation for the one-dimensional Hubbard model . . . 919
11.1.5 6.31/U' expansion . . . 931
11.1.6 6.4 Perturbation expansion in the half-filled case . . . 932
11.1.7 6.5 Asymptotic expansion from $U = 0$ . . . 934
11.2 Potts model . . . 936
11.3 Systems with a delta-function potential . . . 937
11.3.1 2.1 The boson problem . . . 937
11.3.2 2.2 The fermion problem . . . 945
11.3.3 2.3 Bosons and fermions with arbitrary spin . . . 957
11.4 The XXZ model . . . 957
11.4.1 4.1 Symmetry of the Hamiltonian . . . 957
11.4.2 4.2 The Bethe-ansatz wave function . . . 958
11.4.3 4.3 The string solution for $\Delta > 1$ . . . 959
11.4.4 4.4 The lowest energy state for $\Delta < -1$ . . . 960
11.4.5 4.6 The lowest energy state for fixed M and $-1 < \Delta < 1$ . . . 962
11.4.6 4.8 Susceptibility for $-1 < \Delta < 1$ . . . 965
11.4.7 4.9 The long range order of the XXZ model . . . 967
11.4.8 4.10 Excitations from the ground state . . . 968

11.5 XYZ and eight-vertex models . . . 974
11.5.1 5.1 Transfer matrix of the eight-vertex model . . . 974
11.5.2 5.2 The symmetry of the XYZ model . . . 981
11.5.3 5.3 Modulus l and modulus k . . . 981
11.5.4 5.5 The ground state for $J_z > 0$ . . . 984
11.5.5 5.6 Long range order . . . 986
11.5.6 5.7 Elementary excitations . . . 986
11.6 Some 3D models . . . 991
11.6.1 3D Ising model . . . 991

12 Special Phenomena of Spin Models and Not So Famous Models 991
12.1 Magnetism and spin waves from spin models . . . 991
12.1.1 Fundamentals of Spin Magnetism by Rumer–Ryvkin . . . 991
12.1.2 Thermodynamics of Paramagnets . . . 998
12.1.3 Ferromagnetism . . . 1002
12.2 Repulsive delta-function bosons by Takahashi . . . 1013
12.2.1 7.1 Uniqueness of the solution . . . 1013
12.2.2 7.2 Holes of quasi-momenta and their distribution function . . . 1013
12.2.3 7.3 Thermodynamic equilibrium . . . 1014
12.2.4 7.4 Elementary excitations . . . 1016
12.2.5 7.5 Some special limits . . . 1018
12.3 Thermodynamics of the XXX chain by Takahashi . . . 1019
12.3.1 8.1 String solution of an infinite XXX chain . . . 1019
12.3.2 8.2 String hypothesis for a long XXX chain . . . 1020
12.3.3 8.3 Thermodynamic Bethe-ansatz equations for the XXX chain . . . 1022
12.3.4 8.4 Some special cases and expansions . . . 1025
12.4 Thermodynamics of the XXZ model by Takahashi . . . 1030
12.4.1 9.1 Thermodynamic equations for the XXZ model for $\Delta > 1$ . . . 1030
12.4.2 9.2 Theory for the $|\Delta| < 1$ XXZ model . . . 1033
12.4.3 9.3 Some special limits . . . 1041
12.5 Thermodynamics of the XYZ model by Takahashi . . . 1042
12.5.1 10.1 Bethe-ansatz equation for the XYZ model . . . 1042
12.5.2 10.2 Some special limits . . . 1046
12.6 Low-temperature thermodynamics . . . 1048
12.6.1 11.1 The XXZ model . . . 1048
12.6.2 11.2 Roger's dilogarithm and specific heat at $h = 0$ . . . 1048
12.6.3 11.3 The ferromagnetic chain and modified spin-wave theory . . . 1050
12.6.4 11.4 The antiferromagnetic XXX model . . . 1051
12.6.5 11.5 The XYZ model at $|J_x| \leq J_y < J_z$ . . . 1052

VI Basic Problems for Practice 1054

13 Typical Problems and Questions 1054
13.1 Problems about Basic Models . . . 1054
13.1.1 Problems about thermodynamic effects 1 . . . 1054
13.1.2 Problems about thermodynamic effects 2 . . . 1064
13.1.3 Problems about models of classical statistical mechanics 1 . . . 1069
13.1.4 Problems about models of classical statistical mechanics 2 . . . 1077
13.1.5 Problems about models of classical statistical mechanics 3 . . . 1082
13.1.6 Problems about interacting particles 1 . . . 1087
13.1.7 Problems about interacting particles 2 . . . 1099
13.1.8 Problems on quantum statistical mechanics 1 . . . 1105
13.1.9 Problems on quantum statistical mechanics 2 . . . 1116

13.1.10 Problems on quantum statistical mechanics 3 . . . 1120
13.1.11 Problems on quantum statistical mechanics 4 . . . 1128
13.1.12 Problems on quantum statistical mechanics 5 . . . 1137
13.1.13 Problems about Thermodynamic Effects 1 . . . 1144
13.1.14 Problems about Thermodynamic Effects 2 . . . 1150
13.1.15 Problems about Classical Gases 1: General Properties . . . 1157
13.1.16 Problems about Classical Gases 2: Different Spectra and Potentials . . . 1159
13.1.17 Problems about Classical Gases 3: Magnetic effects . . . 1168
13.1.18 Problems about Classical Gases 3: Chemical Reactions . . . 1179
13.1.19 Specific Problems about Classical Gases . . . 1184
13.2 Problems about Quantum Gases . . . 1188
13.2.1 Specific Problems about Fermi Gases 1 . . . 1188
13.2.2 Specific Problems about Fermi Gases 2: Basic, Unusual Models . . . 1197
13.2.3 Problems about Special Configurations with Fermi Gases . . . 1203
13.2.4 Mind Blowing Problems about Fermi Gases . . . 1205
13.2.5 Specific Problems about Bose Gases 1 . . . 1214
13.2.6 Specific Problems about Bose Gases 2 . . . 1225
13.2.7 Short Questions about Gases . . . 1231
13.2.8 General Problems about Gases: Derivation of Known Properties . . . 1234
13.2.9 Other problems about gases 1 . . . 1235
13.3 Problems about Fluctuations . . . 1241
13.3.1 Problems about typical fluctuations in abstract systems 1 . . . 1241
13.3.2 Problems about typical fluctuations in abstract systems 2 . . . 1245
13.3.3 Problems about Fluctuations in Physical Setups 1 . . . 1245
13.3.4 Problems about Fluctuations in Physical Setups 2 . . . 1248
13.4 Questions and problems for checking understanding . . . 1250
13.4.1 Questions about understanding basics of statistical physics . . . 1250
13.4.2 Problems for checking advanced level of knowledge . . . 1251
13.4.3 Questions about checking knowledge . . . 1251
13.5 Basic Problems about Condensates . . . 1252
13.5.1 Basic Problems about Fermi liquid 1 . . . 1252
13.5.2 Basic Problems about Fermi liquid 2 . . . 1262
13.5.3 Problems about Properties of Formalisms of Superconductivity . . . 1262
13.5.4 Problems about Specific Models in Scope of BCS and GL Theory . . . 1267
13.5.5 Basic Problems about Bose liquid 1: Deriving Basic Properties . . . 1273
13.5.6 Basic Problems about Bose liquid 2 . . . 1279
13.5.7 Basic Problems about Bose liquid 3 . . . 1287
13.5.8 Basic Problems about Bose liquid 4 . . . 1291
13.5.9 Short Questions about Superfluids, Condensates . . . 1297
13.6 Principles Of Statistical Mechanics by Kubo . . . 1297
13.6.1 Examples from sect. 1 Kubo . . . 1297
13.6.2 Problems from sect. 1 Kubo . . . 1313
13.6.3 Solutions 1 from sect. 1 Kubo . . . 1319
13.6.4 Solutions 2 from sect. 1 Kubo . . . 1326
13.6.5 Solutions 3 from sect. 1 Kubo . . . 1334
13.6.6 Examples from Sect. 2 Kubo . . . 1343
13.6.7 Problems from Sect. 2 Kubo . . . 1355
13.6.8 Solutions 1 from Sect. 2 Kubo . . . 1360
13.6.9 Solutions 2 from Sect. 2 Kubo . . . 1364
13.6.10 Solutions 3 from Sect. 2 Kubo . . . 1373
13.7 Problems about 1D Spin Systems . . . 1388
13.7.1 Easy Problems for Practice in 1D Spin Chains . . . 1388
13.7.2 Short Problems to Test Knowledge of 1D Spin Chains . . . 1391

13.7.3 Good Problems for Practice in 1D Spin Chains 1 . . . 1392
13.7.4 Good Problems for Practice in 1D Spin Chains 2 . . . 1397
13.7.5 Problems about Middle Steps in Easy Derivations in 1D Spin Chains . . . 1403
13.7.6 Problems about Middle Steps in Hard Derivations in 1D Spin Chains 1 . . . 1404
13.7.7 Problems about Middle Steps in Hard Derivations in 1D Spin Chains 2 . . . 1413
13.7.8 Problems about Middle Steps in Really Hard Derivations in 1D Chains . . . 1413
13.7.9 Problems about Exotic 1D Spin Chains . . . 1418
13.7.10 Problems about Special Field Methods for 1D Spin Chains . . . 1420
13.8 Problems about 1D Spin Systems by Numerical Methods . . . 1426
13.8.1 Numerical Derivations of Basic Properties of 1D Spin Chains 1 . . . 1426
13.8.2 Numerical Derivations of Correlations in 1D Spin Chains . . . 1427
13.9 Problems about 2D Spin Systems . . . 1427
13.9.1 Problems about Basic 2D Spin Models: Analysis . . . 1427
13.9.2 Problems basic 2D spin models: determination of properties 1 . . . 1427
13.9.3 Problems about Collective Behavior, Connection of Particles and Fields . . . 1439
13.9.4 Problems basic 2D spin models: determination of properties 2 . . . 1444
13.10 Phase Transitions, Statistical Fields and Special 2D Spin Models . . . 1452
13.10.1 Problems about Phase Transitions 1: General Properties . . . 1452
13.10.2 Problems about Phase Transitions 2 . . . 1459
13.10.3 Problems about Phase Transitions 3 . . . 1466
13.10.4 Problems about Phase Transitions 4: Small Problems . . . 1472
13.10.5 Problems about Fluctuations of Statistical Fields 1 . . . 1473
13.10.6 Problems about Fluctuations of Statistical Fields 2 . . . 1483
13.10.7 Problems about The Scaling Hypothesis . . . 1490
13.10.8 Problems about Perturbative Renormalization Group 1 . . . 1497
13.10.9 Problems about Perturbative Renormalization Group 2 . . . 1510
13.10.10 Problems about Special 2D Spin Models 1 . . . 1516
13.10.11 Problems about Special 2D Spin Models 2 . . . 1526
13.10.12 Problems about Special 2D Spin Models 3 . . . 1535
13.10.13 Problems about Special 2D Spin Models 4 . . . 1539
13.10.14 Problems about Special 2D Spin Models 5 . . . 1551
13.11 Problems about Formalism and Mathematics . . . 1558
13.11.1 Problems about Proving Fundament Properties . . . 1558
13.11.2 Problems about Transformations of Potentials . . . 1558
13.11.3 Problems about Operators 1: More Formalism . . . 1559
13.11.4 Problems about Operators 2: More Formalism . . . 1564
13.11.5 Problems about Operators 3: Transformation of Specific Formulas . . . 1568
13.11.6 Problems about Operators 3: Specific Cases in Applications . . . 1570
13.11.7 Problems about Functionals . . . 1573
13.11.8 Problems about Probability Methods in SP 1 . . . 1574
13.11.9 Problems about Probability Methods in SP 2 . . . 1586
13.12 Problems about specific models . . . 1590
13.12.1 Problems about Kinetic Theory of Gases 1 . . . 1590
13.12.2 Problems about Kinetic Theory of Gases 2 . . . 1603
13.12.3 Problems about Solid State Physics . . . 1611
13.12.4 Problems about Polymers . . . 1615
13.12.5 Problems about thermodynamics of unusual objects . . . 1618

VII Advanced Problems for Practice 1619

13.13 Problems on the Laws of Thermodynamics . . . 1619
13.13.1 Problems about Mathematical Introduction . . . 1619
13.13.2 Problems about Quasi-Static Processes . . . 1621
13.13.3 Problems about the First Law of Thermodynamics . . . 1623

13.13.4 Problems about the Second Law of Thermodynamics . . . 1625
13.13.5 Problems about Simple Ideal Gases . . . 1627
13.13.6 Problems about the Joule–Thomson Effect . . . 1634
13.13.7 Problems about Thermodynamic Cycles . . . 1636
13.13.8 Problems about Chemical Thermodynamics . . . 1640
13.13.9 Problems about the Third Law of Thermodynamics . . . 1644
13.13.10 Problems about Phase Transitions . . . 1645
13.13.11 Problems about Thermal and Mechanical Stability . . . 1647
13.14 Problems on Statistical Theory of Information and Ensembles . . . 1654
13.14.1 Problems about Entropy Maximization and Ensembles . . . 1654
13.14.2 Problems about Partition Functions . . . 1657
13.14.3 Problems about Entropy Maximization and Probability Distributions . . . 1659
13.14.4 Problems about Method of the Most Probable Distribution . . . 1661
13.14.5 Problems about Some General Principles . . . 1666
13.15 Problems on Statistical Mechanics of Ideal Systems by . . . 1668
13.15.1 Problems about Maxwell Distribution . . . 1668
13.15.2 Problems about Classical Statistical Mechanics . . . 1671
13.15.3 Problems about Virial Theorem . . . 1676
13.15.4 Problems about Oscillators and Phonons . . . 1677
13.15.5 Problems about Ideal Quantum Gas . . . 1682
13.15.6 Problems about Constant Pressure Ensembles . . . 1691
13.15.7 Problems about Emission and Absorption of Radiation . . . 1692
13.16 Problems on Ideal Classical Gas of Polyatomic Molecules . . . 1695
13.17 Problems on Ideal Relativistic Classical and Quantum Gases . . . 1720
13.18 Problems on Liquid Nonelectrolytes, and Solutions . . . 1725
13.18.1 Problems about Cell Theories of the Liquid State . . . 1727
13.18.2 Problems about Investigating Equations of State of Liquids . . . 1736
13.18.3 Problems about Binary Solutions . . . 1747
13.19 Problems on Stability, Phase Equilibria, and the Critical State . . . 1765
13.19.1 Problems about One-Component Systems . . . 1765
13.19.2 Problems about Binary Systems . . . 1781
13.20 Problems on Phase Interfaces . . . 1794
13.20.1 Problems about Gibbs Surface Model . . . 1794
13.21 Problems on Non-Ideal Classical Gas . . . 1805
13.21.1 Problems about Equation of State . . . 1805
13.21.2 Problems about Virial Expansion . . . 1811
13.21.3 Problems about Pair Distribution Function and Virial Theorem . . . 1817
13.22 Problems on Non-Ideal Quantum Gas . . . 1823
13.22.1 Problems about Equation of State . . . 1823
13.22.2 Problems about Second Quantization Formalism . . . 1829
13.23 Problems on Phase Transitions . . . 1832
13.23.1 Problems about Bose–Einstein Condensation in Ideal Gas . . . 1832
13.23.2 Problems about Vapor Condensation . . . 1838
13.23.3 Problems about Hard-Sphere Gas . . . 1841
13.24 Problems on Cooperative Phenomena . . . 1847
13.25 Problems on the Green's Function Method . . . 1859
13.25.1 Problems about Mathematical Introduction to Green's Function . . . 1859
13.25.2 Problems about General Formalism . . . 1861
13.25.3 Problems about Kubo Formula . . . 1863
13.25.4 Problems about Heisenberg Ferromagnet . . . 1864
13.26 Problems on Plasma . . . 1870
13.27 Problems on Negative Temperatures and Inverted Population . . . 1876
13.27.1 Problems about Dynamical Polarization . . . 1879

13.27.2 Problems about Laser Action Model . . . 1881
13.28 Theory of Recombination Rate in Semiconductors . . . 1882
13.29 Problems on Transport in Gases . . . 1901
13.30 Problems on Transport in Metals . . . 1918
13.31 Problems on Transport in Semiconductors . . . 1937
13.32 Problems on Fluctuations of Energy and Particle Number . . . 1947
13.33 Problems on Fluctuations of Generalized Classical Mechanical Variables . . . 1954
13.34 Problems on Fluctuations of Thermodynamic Variables . . . 1959
13.35 Problems on Time Dependence of Fluctuations . . . 1964
13.36 Problems on Nyquist Theorem and its Generalizations . . . 1977
13.37 Problems on Onsager Relations . . . 1986
13.38 Problems on Stochastic Methods, Boltzmann Equation, and Fokker–Planck Equation . . . 1991
13.39 Problems on Ergodic Theory, H-Theorem, and Recurrence Problem . . . 2005
13.40 Problems on Variational Principles and Minimum Entropy Production . . . 2019
13.40.1 Problems about Macroscopic Principles . . . 2019
13.40.2 Problems about Issues Related to Electron Flow . . . 2024
13.41 Other Problems in Applications . . . 2028
13.41.1 Problems about Statistical Physics in Gravitational Waves . . . 2028

VIII —— Special Topics in a Nutshell —— 2029

14 Deeper understanding of statistical physics in a nutshell 2029
14.1 Main laws and parameters . . . 2029
14.1.1 Main General Philosophy of SF and Connection with Mechanics . . . 2029
14.1.2 Gibbs Systems and Distributions . . . 2033
14.1.3 Linear Response, FDT and Kubo Formula: Basics . . . 2034
14.1.4 Open Quantum Statistical Systems: Basics . . . 2035
14.1.5 Thermalization: Basics . . . 2035
14.1.6 Thermalization: Other Features . . . 2036
14.1.7 0,1,2,3 laws of thermodynamics and basic general properties . . . 2036
14.1.8 Eigenstate thermalization hypothesis . . . 2038
14.1.9 Parameters and potentials for specific models . . . 2038
14.2 Details of Typical Statistical Models . . . 2039
14.2.1 Boltzmann gases: details and other models . . . 2039
14.2.2 Quantum gases: details and other models . . . 2040
14.2.3 Plasma: basic models . . . 2041
14.2.4 Condensed matter at $T \neq 0$: Typical Methods and Models . . . 2041

15 Overview of Numerical Methods in Statistical Physics 2041
15.0.1 Monte Carlo simulations (??) . . . 2041
15.0.2 Other Numerical Methods for Spin Chains: Main Ideas (??) . . . 2042

16 Other methods and models 2044
16.1 Other thermodynamic, gas phenomena . . . 2044
16.1.1 Molecular kinetic theory . . . 2044
16.1.2 Reactions, Ionization, Dissociation . . . 2044
16.1.3 Solutions . . . 2046
16.1.4 Chemical Reactions . . . 2047
16.1.5 High Densities, Stellar Matter, Planets . . . 2047
16.1.6 Solar Systems, Galaxies, Universe . . . 2048
16.1.7 Real Gases: Other Equations of States . . . 2052
16.1.8 Magnetism: advanced properties of basic models . . . 2054
16.2 Kinetics: most well-known models . . . 2055

16.2.1 Basic Laws of Kinetics . . . 2055
16.2.2 Some Special Nonequilibrium Models . . . 2055
16.2.3 Diffusion: Special Well-known Models . . . 2055
16.2.4 Replica Tricks, Special Distributions for Randomness, Random Processes . . . 2056
16.2.5 Percolation . . . 2067
16.3 Special well-known phenomena . . . 2067
16.3.1 Polymers, molecules . . . 2067
16.3.2 Equilibrium Distributions: Specific Cases . . . 2069
16.3.3 Statistical Physics of Fields (??) . . . 2070
16.3.4 Basic Illustrative Models of Kinetics . . . 2070
16.3.5 Crystals and Their Symmetries . . . 2070
16.3.6 Chemical thermodynamics, solutions . . . 2072
16.3.7 Surfaces . . . 2072
16.4 Typical spin models: other properties . . . 2073
16.4.1 1D Ising model: other properties . . . 2073
16.4.2 1D XY model: other properties . . . 2073
16.4.3 3D Ising model . . . 2074
16.5 Other about spin, vortex models . . . 2078
16.5.1 Overview of other 1D spin models . . . 2078
16.5.2 Overview of special 2D and 3D spin models . . . 2080
16.5.3 Critical indexes: other methods . . . 2082
16.5.4 Special Models of Phase Transitions . . . 2083
16.5.5 Special Spin Models: Overview . . . 2084
16.5.6 Vortex models, Yang-Baxter Equation: Basics . . . 2084
16.6 Continuous spin models in a nutshell . . . 2092
16.6.1 The Linear and typical nonlinear σ model . . . 2092
16.6.2 The Nonlinear σ Model, Redux . . . 2094
16.6.3 The 2D XY Model . . . 2097
16.6.4 The Coulomb Gas . . . 2101
16.6.5 The Sine-Gordan Model . . . 2102
16.6.6 The Kosterlitz-Thouless Transition,... (others) . . . 2105
16.6.7 $O(2)$ model . . . 2105
16.6.8 Other Special One-Dimensional Systems (after Lashkevich) (?????) . . . 2105
16.7 Noises: Methods for Calculation . . . 2106
16.7.1 Correlation of fluctuations, FDT: other properties . . . 2106
16.8 Noises: Examples . . . 2117
16.8.1 Thermal noise (???) . . . 2117
16.8.2 Seismic noise . . . 2117
16.8.3 thermal noise . . . 2117
16.8.4 Mechanical Dissipation . . . 2117
16.8.5 quantum and shot noises . . . 2117
16.8.6 gas noises . . . 2117
16.8.7 Fluctuations in Electrodynamics . . . 2117
16.8.8 Fluctuations in Hydrodynamics . . . 2118
16.9 Deeper methods, other formalisms . . . 2118
16.9.1 Mathematical formalism of statistical physics . . . 2118
16.9.2 Review of the Meaning and Details of Temperature and Entropy . . . 2118
16.9.3 GGE . . . 2119
16.9.4 Gibbs measure . . . 2119
16.9.5 Paradoxes about Entropy and Energy . . . 2119
16.9.6 Paradoxes about Perpetual Motion Machines . . . 2119
16.10Обзор других вопросов и других моделей . . . 2119
16.10.1 Quantum Phase Transitions: An Overview . . . 2119

16.10.2 Statistical physics in biology . . . 2120
16.10.3 Neuron networks basics . . . 2120
16.10.4 Applications of Statistical Physics to Human of Life . . . 2120
16.10.5 stochastic cellular automaton models (PCA models) . . . 2120

IX Numerical Methods and Simulations 2121

17 Typical Numerical Methods 2121
17.1 Relatively Simple Numerical Methods . . . 2121
17.1.1 Exact Diagonalization . . . 2121
17.1.2 Monte Carlo simulations . . . 2121
17.2 Tensor Network Method: Basics . . . 2123

X Other Topics 2124

18 I Introduction to Quantum Phase Transitions by Sachdev 2124
18.1 Basic concepts . . . 2124
18.1.1 1.1 What is a quantum phase transition? . . . 2124
18.1.2 1.2 Nonzero temperature transitions and crossovers . . . 2126
18.1.3 1.3 Experimental examples . . . 2128
18.1.4 1.4 Theoretical models . . . 2129
18.2 Overview . . . 2135
18.2.1 2.1 Quantum field theories . . . 2137
18.2.2 2.2 What's different about quantum transitions? . . . 2139

19 II A first course by Sachdev 2142
19.1 Classical phase transitions . . . 2142
19.1.1 3.1 Mean-field theory . . . 2143
19.1.2 3.2 Landau theory . . . 2145
19.1.3 3.3 Fluctuations and perturbation theory . . . 2146
19.2 The renormalization group . . . 2154
19.2.1 4.1 Gaussian theory . . . 2154
19.2.2 4.2 Momentum shell RG . . . 2156
19.2.3 4.3 Field renormalization . . . 2160
19.2.4 4.4 Correlation functions . . . 2161
19.3 Quantum Ising mode . . . 2164
19.3.1 5.1 Effective Hamiltonian method . . . 2165
19.3.2 5.2 Large-g expansion . . . 2165
19.3.3 5.3 Small-g expansion . . . 2169
19.3.4 5.4 Review . . . 2171
19.3.5 5.5 The classical Ising chain . . . 2171
19.3.6 5.6 Mapping of the quantum Ising chain to a classical Ising model . . . 2177
19.4 The quantum rotor mode . . . 2179
19.4.1 6.1 Large-ğ expansion . . . 2180
19.4.2 6.2 Small-ğ expansion . . . 2180
19.4.3 6.3 The classical XY chain and an 0(2) quantum rotor . . . 2182
19.4.4 6.4 The classical Heisenberg chain and an 0(3) quantum rotor . . . 2187
19.4.5 6.5 Mapping to classical field theories . . . 2188
19.4.6 6.6 Spectrum of quantum field theory . . . 2189
19.5 Correlations, susceptibilities, and the quantum critical point . . . 2193
19.5.1 7.1 Spectral representation . . . 2193
19.5.2 7.2 Correlations across the quantum critical point . . . 2197

19.6 8. Broken symmetries . . . 2202
19.6.1 8.1 Discrete symmetry and surface tension . . . 2202
19.6.2 8.2 Continuous symmetry and the helicity modulus . . . 2204
19.6.3 8.3 The London equation and the superfluid density . . . 2205
19.7 Boson Hubbard model . . . 2209
19.7.1 9.1 Mean-field theory . . . 2210
19.7.2 9.2 Coherent state path integral . . . 2213
19.7.3 9.3 Continuum quantum field theories . . . 2216

20 III Nonzero Temperatures by Sachdev 2219
20.1 The Ising chain in a transverse field . . . 2219
20.1.1 10.1 Exact spectrum . . . 2221
20.1.2 10.2 Continuum theory and scaling transformations . . . 2223
20.1.3 10.3 Equal-time correlations of the order parameter . . . 2228
20.1.4 10.4 Finite temperature crossovers . . . 2230
20.2 11 Quantum rotor models: large-N limit . . . 2247
20.2.1 11.1 Continuum theory and large- N limit . . . 2248
20.2.2 11.2 Zero temperature . . . 2249
20.2.3 11.3 Nonzero temperatures . . . 2254
20.2.4 11.4 Numerical studies . . . 2261
20.3 The $d = 1, \mathrm{O}(N \geq 3)$ rotor models . . . 2261
20.3.1 12.1 Scaling analysis at zero temperature . . . 2262
20.3.2 12.2 Low-temperature limit of the continuum theory, $T \ll \Delta_+$ . . . 2264
20.3.3 12.3 High-temperature limit of the continuum theory, $\Delta_+ \ll T \ll J$ . . . 2269
20.3.4 12.4 Summary . . . 2277
20.4 The $d = 2, 0 (N \geq 3)$ rotor models . . . 2278
20.4.1 13.1 Low T on the magnetically ordered side, $T \ll \rho_s$ . . . 2280
20.4.2 13.2 Dynamics of the quantum paramagnetic and high- T regions . . . 2288
20.4.3 13.3 Summary . . . 2295
20.5 Physics close to and above the upper-critical dimension . . . 2296
20.5.1 14.1 Zero temperature . . . 2297
20.5.2 14.2 Statics at nonzero temperatures . . . 2300
20.5.3 14.3 Order parameter dynamics in $d = 2$ . . . 2306
20.5.4 14.4 Applications and extensions . . . 2312
20.6 Transport in d=2 . . . 2313
20.6.1 15.1 Perturbation theory . . . 2317
20.6.2 15.2 Collisionless transport equations . . . 2320
20.6.3 15.3 Collision-dominated transport . . . 2324
20.6.4 15.4 Physical interpretation . . . 2331
20.6.5 15.5 The AdS/CFT correspondence . . . 2332
20.6.6 15.6 Applications and extensions . . . 2337

21 IV Other Models by Sachdev 2338
21.1 Dilute Fermi and Bose gases . . . 2338
21.1.1 16.1 The quantum XX model . . . 2340
21.1.2 16.2 The dilute spinless Fermi gas . . . 2342
21.1.3 16.3 The dilute Bose gas . . . 2348
21.1.4 16.4 The dilute spinful Fermi gas: the Feshbach resonance . . . 2359
21.1.5 16.5 Applications and extensions . . . 2368
21.2 Phase transitions of Dirac fermions . . . 2369
21.2.1 17.1 d-wave superconductivity and Dirac fermions . . . 2369
21.2.2 17.2 Time-reversal symmetry breaking . . . 2371
21.2.3 17.3 Field theory and RG analysis . . . 2374
21.2.4 17.4 Ising-nematic ordering . . . 2376

21.3 Fermi liquids, and their phase transitions . . . 2379
21.3.1 18.1 Fermi liquid theory . . . 2380
21.3.2 18.2 Ising-nematic ordering . . . 2387
21.3.3 18.3 Spin density wave order . . . 2394
21.3.4 18.4 Nonzero temperature crossovers . . . 2400
21.3.5 18.5 Applications and extensions . . . 2403
21.4 Heisenberg spins: ferromagnets and antiferromagnets . . . 2403
21.4.1 19.1 Coherent state path integral . . . 2404
21.4.2 19.2 Quantized ferromagnets . . . 2407
21.4.3 19.3 Antiferromagnets . . . 2412
21.4.4 19.4 Partial polarization and canted states . . . 2426
21.4.5 19.5 Applications and extensions . . . 2431
21.5 Spin chains: bosonization . . . 2432
21.5.1 20.1 The XX chain revisited: bosonization . . . 2433
21.5.2 20.2 Phases of H_{12} . . . 2441
21.5.3 20.3 O(2) rotor model in $d = 1$ . . . 2450
21.5.4 20.4 Applications and extensions . . . 2451
21.6 Magnetic ordering transitions of disordered systems . . . 2451
21.6.1 21.1 Stability of quantum critical points in disordered systems . . . 2452
21.6.2 21.2 Griffiths-McCoy singularities . . . 2453
21.6.3 21.3 Perturbative field-theoretic analysis . . . 2455
21.6.4 21.4 Metallic systems . . . 2457
21.6.5 21.5 Quantum Ising models near the percolation transition . . . 2459
21.6.6 21.6 The disordered quantum Ising chain . . . 2464
21.6.7 21.7 Discussion . . . 2469
21.6.8 21.8 Applications and extensions . . . 2470
21.7 Quantum spin glasses . . . 2471
21.7.1 22.1 The effective action . . . 2471
21.7.2 22.2 Mean-field theory . . . 2476
21.7.3 22.3 Applications and extensions . . . 2482

22 Advanced Methods of Probability and QFT 2483
22.1 Introduction . . . 2483
22.2 Probabilities, moments, cumulants . . . 2485
22.2.1 Probabilities, observables, and moments . . . 2485
22.2.2 Transformation of random variables . . . 2487
22.2.3 Cumulants . . . 2487
22.2.4 Connection between moments and cumulants . . . 2488
22.3 Gaussian distribution and Wick's theorem . . . 2490
22.3.1 Gaussian distribution . . . 2490
22.3.2 Moment and cumulant generating function of a Gaussian . . . 2490
22.3.3 Wick's theorem . . . 2491
22.3.4 Graphical representation: Feynman diagrams . . . 2491
22.3.5 Appendix: Self-adjoint operators . . . 2492
22.3.6 Appendix: Normalization of a Gaussian . . . 2492
22.4 Perturbation expansion . . . 2493
22.4.1 General case . . . 2493
22.4.2 Special case of a Gaussian solvable theory . . . 2494
22.4.3 Example: Example: "$\phi^3 + \phi^4$" theory . . . 2495
22.4.4 External sources . . . 2496
22.4.5 Cancellation of vacuum diagrams . . . 2497
22.4.6 Equivalence of graphical rules for n-point correlation and n-th moment . . . 2498
22.4.7 Example: "$\phi^3 + \phi^4$" theory . . . 2499
22.5 Linked cluster theorem . . . 2500

22.5.1 General proof of the linked cluster theorem . . . 2500
22.5.2 Dependence on j - external sources - two complimentary views . . . 2503
22.5.3 Example: Connected diagrams of the "$\phi^3 + \phi^4$" theory . . . 2505
22.6 Functional preliminaries . . . 2506
22.6.1 Functional derivative . . . 2506
22.6.2 Functional Taylor series . . . 2507
22.7 Functional formulation of stochastic differential equations . . . 2508
22.7.1 Onsager-Machlup path integral* . . . 2509
22.7.2 Martin-Siggia-Rose-De Dominicis-Janssen (MSRDJ) path integral . . . 2510
22.7.3 Moment generating functional . . . 2510
22.7.4 Response function in the MSRDJ formalism . . . 2512
22.8 Ornstein-Uhlenbeck process: The free Gaussian theory . . . 2513
22.8.1 Definition . . . 2513
22.8.2 Propagators in time domain . . . 2514
22.8.3 Propagators in Fourier domain . . . 2514
22.9 Perturbation theory for stochastic differential equations . . . 2517
22.9.1 Vanishing moments of response fields . . . 2517
22.9.2 Vanishing response loops . . . 2517
22.9.3 Feynman rules for SDEs in time domain and frequency domain . . . 2518
22.9.4 Diagrams with more than a single external leg . . . 2520
22.9.5 Appendix: Unitary Fourier transform . . . 2522
22.10 Dynamic mean-field theory for random networks . . . 2522
22.10.1 Definition of the model and generating functional . . . 2523
22.10.2 Property of self-averaging . . . 2523
22.10.3 Average over the quenched disorder . . . 2525
22.10.4 Stationary statistics: Self-consistent autocorrelation of as motion of a particle in a potential . . . 2529
22.10.5 Transition to chaos . . . 2531
22.10.6 Assessing chaos by a pair of identical systems . . . 2532
22.10.7 Schrödinger equation for the maximum Lyapunov exponent . . . 2536
22.10.8 Condition for transition to chaos . . . 2538
22.11 Vertex generating function . . . 2539
22.11.1 Motivating example for the expansion around a non-vanishing mean value . . . 2539
22.11.2 Legendre transform and definition of the vertex generating function Γ . . . 2541
22.11.3 Perturbation expansion of Γ . . . 2543
22.11.4 Generalized one-line irreducibility . . . 2545
22.11.5 Example . . . 2548
22.11.6 Vertex functions in the Gaussian case . . . 2548
22.11.7 Example: Vertex functions of the "$\phi^3 + \phi^4$"-theory . . . 2549
22.11.8 Appendix: Explicit cancellation until second order . . . 2550
22.11.9 Appendix: Convexity of W . . . 2551
22.11.10 Appendix: Legendre transform of a Gaussian . . . 2552
22.12 Application: TAP approximation . . . 2552
22.13 Expansion of cumulants into tree diagrams of vertex functions . . . 2555
22.13.1 Self-energy or mass operator Σ . . . 2559
22.14 Loopwise expansion of the effective action - Tree level . . . 2561
22.14.1 Counting the number of loops . . . 2562
22.14.2 Loopwise expansion of the effective action - Higher numbers of loops . . . 2562
22.14.3 Example: $\phi^3 + \phi^4$-theory . . . 2567
22.14.4 Appendix: Equivalence of loopwise expansion and infinite resummation . . . 2568
22.14.5 Appendix: Interpretation of Γ as effective action . . . 2570
22.14.6 Loopwise expansion of self-consistency equation . . . 2570
22.15 Loopwise expansion in the MSRDJ formalism . . . 2573

22.15.1 Intuitive approach . . . 2573
22.15.2 Loopwise corrections to the effective equation of motion . . . 2575
22.15.3 Corrections to the self-energy and self-consistency . . . 2577
22.15.4 Self-energy correction to the full propagator . . . 2578
22.15.5 Self-consistent one-loop . . . 2579
22.15.6 Appendix: Solution by Fokker-Planck equation . . . 2579
22.16 Some Special QFT Methods for Statistical Physics . . . 2580

23 Special Methods for Solid State and Condensates 2580
23.1 Lattice Sums for the Helmholtz Equation by C. M. Linton . . . 2580
23.1.1 I. Introduction and Notation. . . . 2580
23.1.2 2. Quasi-periodic Green's Functions. . . . 2586
23.1.3 3. Lattice Sums in Two Dimensions. . . . 2592
23.1.4 4. Lattice Sums in Three Dimensions. . . . 2601
23.1.5 Appendix A. Spherical Harmonics and Associated Legendre Functions. . . . 2611
23.1.6 Appendix B. Integral Representations for Fundamental Solutions. . . . 2612

24 Other about spin models 2616
24.1 Typical simulation of 1D, 2D, 3D spin systems (??) . . . 2616
24.1.1 Solving spin models by Monte Carlo . . . 2616
24.2 Other famous concepts for spin chains . . . 2616
24.2.1 Generalized Gibbs ensembles . . . 2616
24.3 Other famous equations and models for magnetic systems . . . 2616
24.3.1 Landau–Lifshitz equation . . . 2616
24.3.2 $O(n)$ model . . . 2616
24.4 Special One-Dimensional Systems by Lashkevich (?????) . . . 2616
24.5 Simulations of spin models . . . 2618
24.6 Other basic theoretical methods for spin models . . . 2618
24.7 $S = 1/2$ fermions with repulsive potential in the continuum . . . 2618
24.7.1 12.1 Derivation of the thermodynamic equations . . . 2618
24.7.2 12.2 Some special limits . . . 2623
24.8 $S = 1/2$ fermions with an attractive potential . . . 2624
24.8.1 13.1 Derivation of the thermodynamic equations . . . 2624
24.8.2 13.2 Some special limits . . . 2628
24.9 Thermodynamics of the Hubbard model . . . 2629
24.9.1 14.1 Strings of the Hubbard model . . . 2630
24.9.2 14.2 Thermodynamic Bethe-ansatz equation for the Hubbard model . . . 2632
24.9.3 14.3 Some special limits . . . 2635
24.10 The transfer matrix and correlation length . . . 2638
24.10.1 15.1 The transfer matrix for the Ising chain . . . 2638
24.10.2 15.2 The transfer matrix for the classical Heisenberg model . . . 2639
24.11 The spin 1/2XXZ model in a magnetic field . . . 2641
24.11.1 16.1 The diagonal-to-diagonal transfer matrix . . . 2641
24.11.2 16.2 The limit of an infinite Trotter number . . . 2648
24.11.3 16.3 Analytical solutions for special cases . . . 2651
24.11.4 16.4 Numerical calculations of the XXZ model . . . 2655
24.12 The XYZ model with no magnetic field . . . 2658
24.12.1 17.1 The transfer matrix for the XYZ model . . . 2658
24.12.2 17.2 Special cases and numerical methods . . . 2665
24.12.3 17.3 Numerical calculations . . . 2668
24.13 Recent developments and related topics . . . 2670
24.13.1 18.1 Numerical analysis of the $S = 1$ chain . . . 2670
24.14 Other useful methods of 1D models . . . 2671
24.14.1 Appendix A: The Young tableau and the theorem of Lieb and Mattis . . . 2671

24.14.2 Appendix B: The number of string solutions . . . 2672
24.14.3 Appendix C: The commuting transfer matrix and spectral parameter . . . 2675
24.14.4 Appendix D: The matrix $Q(v)$ . . . 2677

25 Some Models in Applications **2680**
25.1 Some Gas and Thermodynamic Models in Applications . . . 2680
25.1.1 Solutions of Liquids 1 . . . 2680
25.1.2 Solutions of Liquids 2 . . . 2680
25.1.3 Solutions of Liquids 3 . . . 2680
25.1.4 Chemical Reactions 1 . . . 2680
25.1.5 Chemical Reactions 2 . . . 2681
25.2 Cosmos and Universe . . . 2681
25.2.1 To what extent are the methods of statistical physics applicable on the scale of the universe? . . . 2681
25.2.2 Statistics of the magnitude of the gravitational field (Holzmark distribution) . . . 2681
25.2.3 High densities, stellar substances . . . 2691
25.2.4 On Models of Galaxies and Universe . . . 2692
25.2.5 View of Statistical Physics on Models of Galaxies and Universe . . . 2692
25.3 Some Mechanical and Elastic Objects . . . 2692
25.3.1 Thermodynamics of rods . . . 2692
25.4 Noises . . . 2696
25.4.1 On typical noises and typical computational tactics (???) . . . 2696

26 Special Theoretical Models **2696**
26.1 Special QFT, QM 1D Systems . . . 2696
26.2 Some Special Vertex Models . . . 2698
26.3 Vertex Models by Belavin–Kulakovsky . . . 2698
26.3.1 The Ising Model as a Vertex Model . . . 2698
26.3.2 The Square of the Ising Model as a Vertex Model . . . 2701
26.3.3 The Ice Model on a Square Lattice . . . 2702
26.3.4 Yang–Baxter Equations . . . 2703
26.3.5 Yang–Baxter Equations for the Ice Model . . . 2705
26.3.6 Connection of the Ice Model's Transfer Matrix with 1D Quantum XXZ Chain's Hamiltonian . . . 2708
26.4 Bete-ansatz . . . 2710
26.4.1 Coordinate Bete-ansatz . . . 2710
26.4.2 Algebraic Bete-ansatz . . . 2715
26.4.3 The algebraic Bethe ansatz and the Q-operator . . . 2720

27 Fundamentals of Kinetics and Nonequilibrium Processes **2723**
27.1 Fundamentals of Kinetics by Rumer–Ryvkin . . . 2723
27.1.1 Smoluchowski Equation and the Principle of Detailed Balance . . . 2724
27.1.2 Fokker–Planck Equation. Brownian Motion . . . 2727
27.1.3 Kinetic Balance Equation. Einstein's Derivation of Planck's Formula . . . 2732
27.1.4 Boltzmann Kinetic Equation . . . 2736
27.1.5 The Bogoliubov method . . . 2740
27.1.6 Conservation Laws and the Law of Entropy Increase . . . 2750
27.1.7 Local Maxwell–Boltzmann Distribution . . . 2754
27.1.8 Gas Dynamics Equations . . . 2757
27.1.9 Relaxation Time Approximation. Thermal and Electrical Conductivity of the Electron Gas . . . 2763
27.1.10 Density Matrix . . . 2767
27.1.11 Kubo Formula . . . 2769
27.1.12 Principle of Symmetry of Kinetic Coefficients . . . 2772

27.1.13 Fundamentals of Mathematical Nonequilibrium Statistical Physics . . . 2773
27.2 Fluctuation Effects in Microphysics by Lebedev . . . 2773
27.2.1 Landau Theory: Review . . . 2774
27.2.2 Fluctuations and Perturbation Theory (??) . . . 2781
27.2.3 Parquet Diagrams by Lebedev (???) . . . 2789
27.2.4 On Other Topics of Lebedev's course (???) . . . 2799

28 Some Paradoxes, Philosophical Questions, Details of Fundamentals (???) 2799

29 Special Applied Models 2799
29.1 Models of Non-Physical Phenomena . . . 2799
29.1.1 On Models of Infections and Stavskaya's Model (???) . . . 2799
29.1.2 On random graph models (????) . . . 2802
29.2 Electromagnetic Fluctuations by Landau 5 . . . 2802
29.2.1 Photon Green's Function in a Medium . . . 2802
29.2.2 Fluctuations of the Electromagnetic Field . . . 2802
29.2.3 Electromagnetic Fluctuations in an Unbounded Medium . . . 2802
29.2.4 Current Fluctuations in Linear Circuits . . . 2803
29.2.5 Photon Temperature Green's Function in a Medium . . . 2803
29.2.6 Stress Tensor of van der Waals Forces . . . 2803
29.2.7 Molecular Interaction Forces Between Solids. General Formula . . . 2803
29.2.8 Molecular Interaction Forces Between Solids. Limiting Cases . . . 2803
29.2.9 Asymptotic Behavior of the Correlation Function in a Liquid . . . 2803
29.2.10 Operator Expression for the Dielectric Permittivity . . . 2803
29.2.11 Degenerate Plasma . . . 2804
29.3 Hydrodynamic Fluctuations by Landau 5 . . . 2804
29.3.1 Dynamic Structure Factor of a Liquid . . . 2804
29.3.2 Sum Rules for the Structure Factor . . . 2804
29.3.3 Hydrodynamic Fluctuations . . . 2804
29.3.4 Hydrodynamic Fluctuations in an Unbounded Medium . . . 2805
29.3.5 Operator Expressions for Kinetic Coefficients . . . 2805
29.3.6 Dynamic Structure Factor of a Fermi Liquid . . . 2805
29.4 Thermodynamics of Bodies at High Densities . . . 2805
29.4.1 Equation of State of Matter at High Densities . . . 2805
29.4.2 Equilibrium of High-Mass Bodies . . . 2807
29.4.3 Energy of a Gravitating Body . . . 2811
29.4.4 Equilibrium of a Neutron Sphere . . . 2813
29.5 Statistical Physics of Chains and Polymers . . . 2815
29.6 Topics in neuronal networks . . . 2815
29.7 Non-Physical Applications of Statistical Physics (???) . . . 2815
29.7.1 Everyday Life (??) . . . 2816
29.7.2 Philosophy (?) . . . 2816

30 Graveyard of Statistical Theories 2816
30.0.1 Wigner–Kirkwood expansion: Ideas and Formalism . . . 2816
30.0.2 Wigner–Kirkwood expansion: Other Statements . . . 2816

XI Appendix 2817

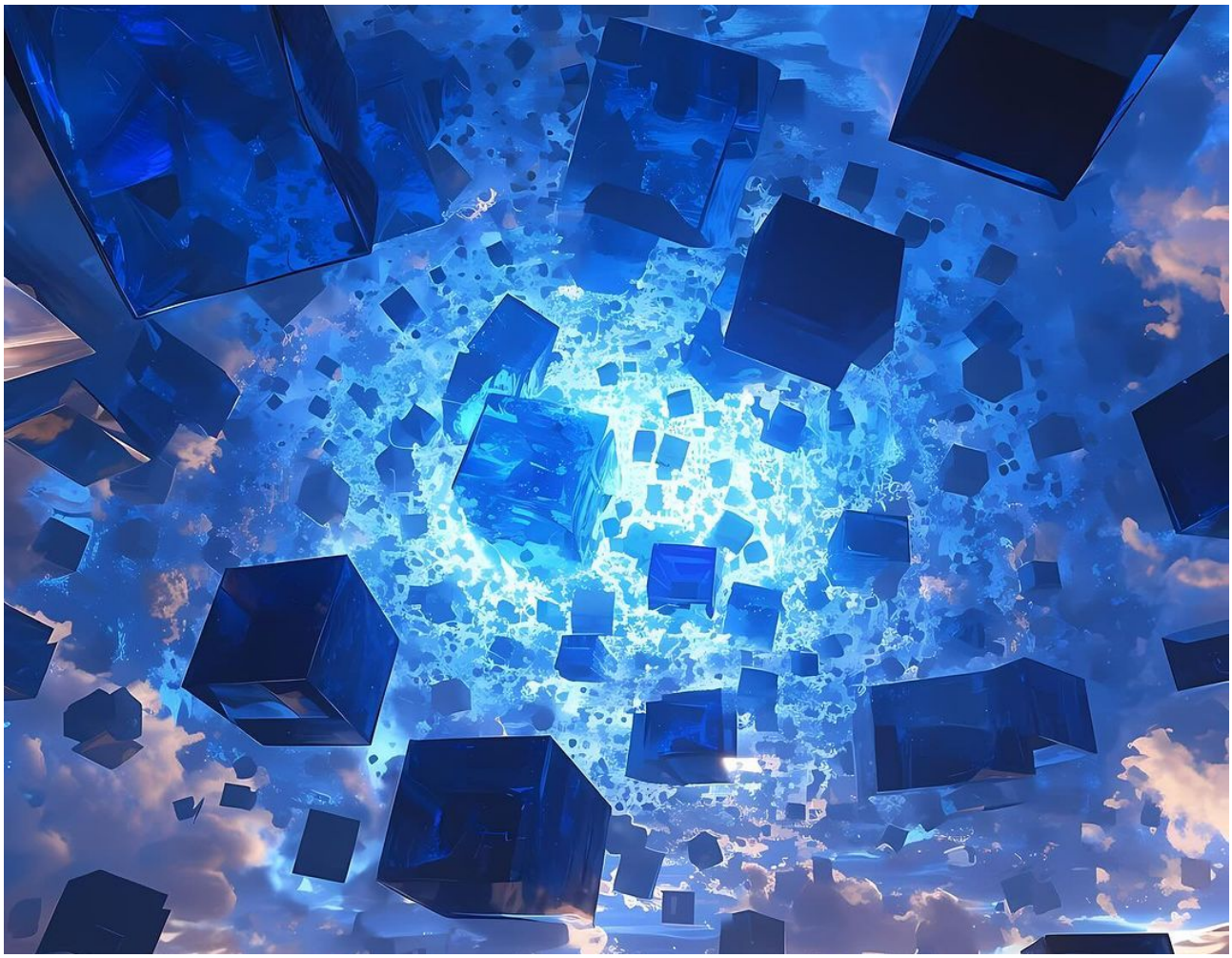
A A Introduction and Overview of Statistical Physics **2817**
A.1 Additional Motivation for Statistical Physics . . . 2817
A.2 How Professionals in Statistical Physics Think? . . . 2817
A.2.1 Attitude Towards Statistical Physics . . . 2817
A.2.2 Effective Problem Solving in Statistical Physics . . . 2818
A.2.3 Ways to Guess the Main Ideas . . . 2819
A.2.4 Connection of Parts of Statistical Physics . . . 2819
A.2.5 The Most Useful Sections of Statistical Physics . . . 2819
A.2.6 Features of Effective Learning of Statistical Physics . . . 2819
A.3 Overview of Statistical Physics . . . 2820
A.3.1 The World from the Point of View of Statistical Physics . . . 2820
A.3.2 Overview of Theoretical Approaches . . . 2820
A.3.3 Overview of Models of Statistical Physics . . . 2821
A.3.4 Statistical Physics in Solid State Physics . . . 2821
A.3.5 What to Discuss About Statistical Physics in Free Time? . . . 2821
A.3.6 Overview of Applications . . . 2821
A.4 Acknowledgements . . . 2822
A.5 Literature . . . 2822
A.5.1 Main literature . . . 2822
A.5.2 Additional literature . . . 2823
A.6 Overview of the Note . . . 2829
A.7 Riddles and Topics of SF for Different Situations . . . 2829
A.7.1 Riddles about Interesting Models . . . 2829
A.7.2 Statistical Physics in Everyday Life . . . 2829
A.7.3 Riddles about Constructing Statistical Physics . . . 2829
A.8 History of statistical physics in a nutshell . . . 2829

B Useful Mathematics and Programming **2830**
B.1 Typical Mathematics for Statistical Physics . . . 2830
B.1.1 Integrals and Special Functions by Rumer-Ryvkin . . . 2830
B.1.2 Probability Theory and Combinatorics . . . 2846
B.1.3 Polylogarithms for statistical physics . . . 2849
B.1.4 Integrals . . . 2849
B.1.5 Correlation Functions . . . 2855
B.1.6 Some Special Functions . . . 2855
B.2 Useful codes . . . 2856
B.2.1 Mathematica Functions for Chemical Potential and Fugacity by Cowan . . . 2856
B.3 Other Mathematics . . . 2859

C Other Sometimes Useful Physics Topics **2859**
C.0.1 Some Concepts of Classical Mechanics . . . 2859
C.0.2 Some Concepts of Quantum Mechanics . . . 2859
C.1 Some Concepts of Solid State Physics and Condensed Matter . . . 2861
C.1.1 Electron in a Periodic Crystal Lattice by Maksimov . . . 2861

D Bibliography **2864**

Preface and main motivation



Overview of the note

General Fundamentals of Statistical Physics

Statistics of Gases

Fluctuations, Phase Transitions, Condensates

Spin Models

Advanced Problems for Practice

Numerical Methods and Simulations

Other Topics

This note contains discussion of Gibbs ensembles, general theory of quantum gases,
(I'll add later other links to the theory)

Also there are lectures by Helias, model from book of Takahashi, and whole book of Quantum phase transitions by Sachdev.

I used the following literature.

Idea of the note in a nutshell

Let's discuss some minimum knowledge and motivation that would be good to understand for studying statistical physics.

(I'll write very shortly the main idea of this approach later)

Большинство реальных систем состоят из многих частиц и их свойства как-то зависят от температуры, так что очень много есть вопросов, на которые хочется знать ответы

Поэтому и изучаем статфиз.

(примеры приведу.)

В разных явлениях и экспериментах хочется быть способным оценить влияния разных факторов, связанных со статистическими явлениями и температурой

Так что очень полезно иметь заготовки.

Многие твердотельные эффекты полностью описываются статистической физикой

(с чуть формулами раскрою это. Модель Изинга)

Многие твердотельные эффекты невозможно полностью понять, не понимая основ статфиза

(с чуть формулами раскрою это. Сверхпроводимость, прочее)

Лучшие идейные головоломки для мотивации

Обсудим одни из самых мотивирующих задач по статфизу. Конечно, мотивирующих задач сотни, тут записаны только избранные, которые на равне со многими другими лучшими отлично мотивируют.

m-th.1 Как же описать 10^{23} частиц?

Some instructions
(казалось бы, это невозможная задача, но вот, какие-то способы есть.)

Лучшие технические головоломки для мотивации

m-te.1 Теплоемкость газа

Какая теплоемкость многоатомного газа качественно в общем случае?
Some instructions
(идея в том, что у нас там ступеньки от включения степеней свободы, а еще пики от ионизации и т.п. Самый типичный вопрос и уже тут многое нужно знать для этого.)

m-te.2 Площадь над кривой $C(T)$ (????)

(вопрос от Пухова весит)
Some instructions
(напишу потом)

m-te.3 Как обобщить уравнение Менделеева-Клапейрона для квантовых газов (??)

(там вот поправка есть, сформулирую вопрос потом.)
Some instructions
(напишу потом)

Part I
Typical Statphysics in a Nutshell

1 Essence and Main Methods in a Nutshell

October 28, 2025

1.1 Main templates and methods

1.1.1 Counting properties of gases

Правила суммирования

$$N = \sum_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}} = \int n(\varepsilon) d\varepsilon,$$

$T = 0$ $$\sum_{\mathbf{p}} A = \int A\tilde{g}(p)dp = \int Ag(\varepsilon)d\varepsilon, \quad g\text{- плотность сост.}$$

$T \neq 0$ $$\sum_{\mathbf{p}} An_{\mathbf{p}} = \int An_{\mathbf{p}}\tilde{g}(p)dp = \int An(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon, \quad g\text{- распр. вер.}$$

($T \neq 0 \Rightarrow$ заполнение с разной вероятностью, thus one have the n, and DOS g comes from change of sum to integral (??)).

In canonical ensemble,

$$Z = \int d^d x \int \frac{d^d p}{(2\pi\hbar)^2} \exp(-E/T)$$

This is the main formula for all typical problems and then we use relations of the canonical ensemble.

Density of states for $E = p^2/2m$:

$$\nu_{2D}(\varepsilon) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \tag{1}$$

$$\nu_{3D}(\varepsilon) = \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{\varepsilon} \tag{2}$$

(??)

$$\bar{Q} = \alpha \sum_i Q\left(\varepsilon_i\right) n\left(\varepsilon_i\right) \tag{1}$$

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + a} \tag{2}$$

$$\bar{Q} = \alpha \int_0^\infty Q(\varepsilon)g(\varepsilon)n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{3}$$

$k_{\mathrm{F}} = \left(2m\varepsilon_{\mathrm{F}}\right)^{1/2}/\hbar$

$$\varepsilon_{\rm F} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{\alpha}\frac{N}{V}\right)^{2/3}, \quad k_{\rm F} = \left(\frac{6\pi^2}{\alpha}\frac{N}{V}\right)^{1/3} \tag{7}$$

$\varepsilon_{\rm q} = \hbar^2 k_{\rm q}^2/2m$.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\rm q} &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{\alpha}\frac{N}{L}\right)^2 && \text{1 d} \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{\alpha m}\frac{N}{A} && \text{2 d} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{\alpha}\frac{N}{V}\right)^{2/3} && \text{3 d} \end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \frac{L}{\pi\hbar}\left(\frac{m}{2}\right)^{1/2}\varepsilon^{-1/2} && g(\varepsilon) = \frac{1}{2}\frac{N}{\alpha}\frac{1}{(\varepsilon\varepsilon_{\rm q})^{1/2}} && \text{1 d} \\ &= \frac{Am}{2\pi\hbar^2} && = \frac{N}{\alpha}\frac{1}{\varepsilon_{\rm q}} && \text{2 d} \qquad g(\varepsilon) = \frac{L}{\pi\hbar}\left(\frac{m}{2}\right)^{1/2}\varepsilon^{-1/2} \\ &= \frac{V}{4\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2} && = \frac{3}{2}\frac{N}{\alpha}\frac{\varepsilon^{1/2}}{\varepsilon_{\rm q}^{3/2}} && \text{3 d} \end{aligned} \tag{10}$$

$$N = \alpha\int\limits_0^\infty g(\varepsilon)n(\varepsilon){\rm d}\varepsilon \tag{12}$$

$$\varepsilon_{\rm q}^{d/2} = \frac{d}{2}\int\limits_0^\infty \varepsilon^{(d-2)/2}n(\varepsilon){\rm d}\varepsilon \tag{13}$$

The most typical case:

В общем случае в пространстве размерности D и со спектром частиц $\varepsilon_{\rm p} \sim p^d$: расписываем dp через сферический слой, а дальше переходим к энергии:

$$g(p)dp \sim p^{D-1}dp \sim dp^D \sim d\varepsilon^{D/d} \equiv g(\varepsilon)d\varepsilon,$$

$$g(\varepsilon) \sim \varepsilon^{\frac{D}{d}-1} \qquad \Leftrightarrow \qquad g(\varepsilon) = BV\varepsilon^{\frac{D}{d}-1}.$$

B=const.

Например, в 3D ящике $L_x \times L_y \times L_z$, моды волн с периодическими граничными условиями k_x, k_y, k_z кратны $2\pi/L_x, 2\pi/L_y, 2\pi/L_z$. Из $p = \hbar k$ получаем размер ячеек $\Delta p_x = 2\pi\hbar/L_x$, $\Delta p_y = 2\pi\hbar/L_y$, $\Delta p_z = 2\pi\hbar/L_z$. На одно квантовое состояние приходится кубик объемом $\Delta_0 = (2\pi\hbar)^3/V$, поэтому плотность состояний $g = 1/\Delta_0 = V/(2\pi\hbar)^3$. Число одночастичных состояний в слое $[|\boldsymbol{p}|, |\boldsymbol{p}+\boldsymbol{dp}|]$ равно

$$\tilde{g}(p)d\boldsymbol{p} = V\frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}.$$

$\varepsilon = p^2/2m \Rightarrow$

$$p^2dp = pdp^2/2 = \sqrt{2m\varepsilon}\cdot m d\varepsilon = \sqrt{2}m^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon,$$

$$g^{3D}_{\text{spin } s\neq 0}(\varepsilon)d\varepsilon = (2s+1)V\frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon \sim \sqrt{\varepsilon}d\varepsilon.$$

$$N = BV\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}+\eta}$$
$$E = BV\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\cdot\varepsilon d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}+\eta}, \qquad B := \frac{(2s+1)m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}$$

$\varepsilon = cp \Rightarrow$

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V\varepsilon^2 d\varepsilon}{2\pi^2c^3\hbar^3}\cdot\left\{\begin{array}{l}2\text{ (фотоны)}\\3\text{ (фононы)}\end{array}\right\} \sim \varepsilon^2 d\varepsilon.$$

Приближение функций распределения (!?!?!!)
(очень важно, скоро проработаю!!)

$$n = \frac{g}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3p f(p)$$
$$\rho = \frac{g}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3p f(p)E(p).$$
$$P := \frac{g}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3p f(p)\frac{p^2}{3E}.$$

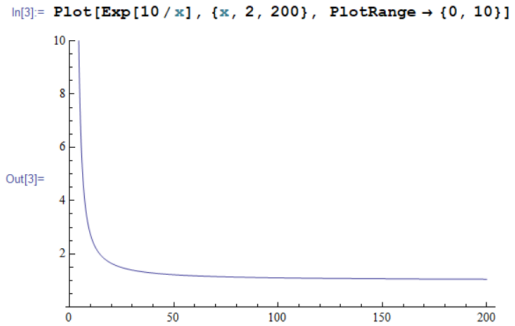
The factor of $p^2/3E$ is the usual $\langle p_x v_x\rangle = \langle \mathbf{p}\cdot\mathbf{v}\rangle/3$ factor from kinetic theory, $\mathbf{v} := \mathbf{p}/E$.

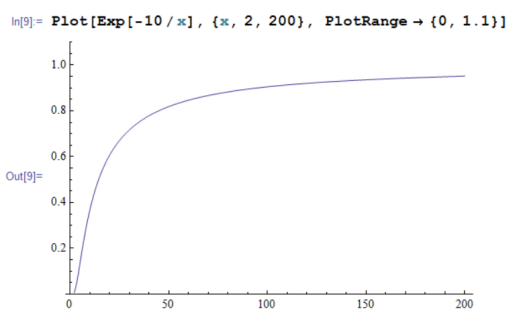
$$\Omega_\lambda^{\text{fermions}} = -kT\ln\left[1+\exp\left[(\mu-\varepsilon_\lambda)/(kT)\right]\right].$$

$$\Omega_\lambda^{\text{bosons}} = kT\ln\left[1-\exp\left[(\mu-\varepsilon_\lambda)/(kT)\right]\right].$$

$$\Omega = \mp kT\int d\varepsilon\rho(\varepsilon)\ln\left\{1\pm\exp\left(\frac{\mu-\varepsilon}{kT}\right)\right\}$$

(тут про подсчет этой статсуммы, очень часто используется)





Температуры вырождения

Газ становится больцмановским, когда числа заполнения становятся меньше единицы $n_{\mathrm{p}} \ll 1$. В момент перехода «тепловой» длина волны де Бройля частицы $h/p \sim 2\pi\hbar/\sqrt{2mT}$ приравниваем среднему расстоянию между частицами $\sim (V/N)^{1/3} \Rightarrow$

$$T_{\text{выр}} := \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \begin{cases} \varepsilon_F \\ T_B \end{cases}$$

$$\left(\frac{T_{\text{выр}}}{T}\right)^{3/2} := e^{\mu/T},$$

Теперь в главном приближении в $N(\mu)$ есть зависимость только от нее:

$$N \approx \frac{\pi}{\sqrt{2}} BVT_{\text{выр}}^{3/2}$$

Отсюда $T_{\text{выр}} := \left(\frac{2N}{BV\sqrt{\pi}}\right)^{2/3}$. (Зависит от числа частиц?)

(!!???примеры)

Определение зависимости химпотенциала от температуры

Химический потенциал определяется условием на полное число частиц

$$N(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}} = \int\limits_0^\infty \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + \eta}.$$

(??? додумать!!!)

(??? абзац про смысл происходящего, и почему именно такой метод!!!)

For $\varepsilon = p^2/2m$,

$$\mu(N,T,V) \approx T \ln \frac{2N}{\sqrt{\pi}BVT^{3/2}} \sim -T\ln T.$$

Proof. $g(\varepsilon) = BV\sqrt{\varepsilon}$,

$$N = \int\limits_0^\infty \frac{BV\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + \eta}; \quad E = \int\limits_0^\infty \frac{BV\sqrt{\varepsilon}\varepsilon d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + \eta}, \quad B := \frac{(2s+1)m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}$$

При $T \gg T_{\text{выр}}$, домножим дробь на $e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}$ и раскладываем знаменатель (???? write the transformations here!!):

$x := \varepsilon/T$.

$$N \approx BVT^{3/2}e^{\frac{\mu}{T}}\left[\int\limits_0^\infty dx\sqrt{x}e^{-x} - \int\limits_0^\infty dx\sqrt{x}e^{-x}\cdot\eta e^{\frac{\mu}{T}-x} + \ldots\right] \sim \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} - \frac{\eta\sqrt{\pi/2}}{4}\left(\frac{T_{\text{выр}}}{T}\right)^{3/2}\right],$$

$$E \approx BVT^{5/2}e^{\frac{\mu}{T}}\left[\int\limits_0^\infty dx x^{3/2}e^{-x} - \int\limits_0^\infty dx x^{3/2}e^{-x}\cdot\eta e^{\frac{\mu}{T}-x} + \ldots\right] \sim \left[\frac{3\sqrt{\pi}}{4} - \frac{3\eta\sqrt{\pi/2}}{16}\left(\frac{T_{\text{выр}}}{T}\right)^{3/2}\right],$$

$\int\limits_0^\infty dx x^{1/2} e^{-x} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$,
$N(\mu) \Rightarrow$

□

Сосуд с больцмановским газом в каноническом ансамбле весьма охотно, с выделением энергии всасывает еще одну $N+1$ частицу. (?? write the meaning of chem pot in the theory)

Определение уравнения состояния и поправок к нему

Для Больцмановского газа в 3D:

$$PV = \frac{2}{3}E.$$

Proof. $\Omega = -PV \equiv -T\eta \sum\limits_{\mathbf{p}} \ln\left(1 + \eta e^{\frac{\mu - \varepsilon_{\mathbf{p}}}{T}}\right)$,

$$PV = \eta TBV \cdot \int\limits_0^\infty \ln\left(1 + \eta e^{\frac{\mu-\varepsilon}{T}}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon,$$

интегрируем по частям, $\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon = \frac{2}{3}d\varepsilon^{3/2}$, приходим к энергии $\frac{2}{3}BV \int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}+\eta} \equiv \frac{2}{3}E$.

□

В случае другой дисперсии $\varepsilon_{\mathrm{p}} \sim p^d$ и размерности пространства D:

$$PV = \frac{d}{D}E.$$

Например, для ультрарелятивистского идеального газа $PV = E/3$.

Высокотемпературные поправки к $PV = NT$ для больцмановского 3D газа:

$$PV = NT\left(1 + \frac{\eta}{2^{5/2}}\left(\frac{T_{\text{выр}}}{T}\right)^{3/2} + ...\right).$$

То есть квантовая поправка $\sim \left(T_{\text{выр}}/T\right)^{3/2}$ (соответственно почти такая же поправка и к теплоемкости), а её знак зависит от статистики частиц.

Proof. $PV = \frac{2}{3}E$,

$$N \approx BVT^{3/2}e^{\frac{\mu}{T}}\left[\int\limits_0^\infty dx\sqrt{x}e^{-x} - \int\limits_0^\infty dx\sqrt{x}e^{-x}\cdot\eta e^{\frac{\mu}{T}-x} + ...\right] = \#\left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} - \frac{\eta\sqrt{\pi/2}}{4}\left(\frac{T_{\text{выр}}}{T}\right)^{3/2}\right],$$

$$E \approx BVT^{5/2}e^{\frac{\mu}{T}}\left[\int\limits_0^\infty dx x^{3/2}e^{-x} - \int\limits_0^\infty dx x^{3/2}e^{-x}\cdot\eta e^{\frac{\mu}{T}-x} + ...\right] = \#\left[\frac{3\sqrt{\pi}}{4} - \frac{3\eta\sqrt{\pi/2}}{16}\left(\frac{T_{\text{выр}}}{T}\right)^{3/2}\right],$$

далее выражаем $T \cdot BVT^{3/2}e^{\frac{\mu}{T}}$ через $N \cdot T$, подставляем в $3E/2$, приближаем дробь по Тейлору, раскрываем скобки, вот и уравнение состояния.

□

Example: Counting simple ideal gas

(просто выведу известные формулы, где еще это делать, если не в начале?)

Анализ экспонент и простейших от них функций (!?!?!?)

(приведу мб даже графики, чтобы понимать, что где мало, а что нет!!!это быстро нужно делать.)

Accounting for potential

(заготовка для задач в духе квантовый газ в таком-то потенциале, найти то-то. Еще про это нужно подумать)

1.1.2 Ensembles, potentials, parameters

Canonical ensemble (T, V, N), where Z, F

Основные формулы канонического ансамбля

$$E_n \quad \to \quad Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} \quad \to \quad F = -T \ln Z \to \text{potentials}$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN - \mathcal{M}d\mathcal{H} + ...$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_{V,N} \qquad \text{(ур. Гиббса-Гельмгольца)}$$

$$C_{V,N} := T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = -\beta^2 \partial^2 (\beta F)/\partial \beta^2.$$

Основная идея канонического ансамбля и вывод формул

Рассмотрим замкнутую полную систему Π, состоящую из маленькой подсистемы S и термостата T. В каноническом распределении сохраняется полная энергия E_Π и практически сохраняется энергия термостата $E_T = E_\Pi - H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$.

$$\rho_\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}_T, \mathbf{p}_T) = \left(\frac{\partial \Gamma_\Pi}{\partial E_\Pi}\right)^{-1} \delta\left(H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + H_T(\mathbf{r}_T, \mathbf{p}_T) - E_\Pi\right). \quad \text{микроканоническая}$$

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \int \rho_\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{r}_T, \mathbf{p}_T)\, d\Gamma'_T = \\
&= \left(\frac{\partial \Gamma_\Pi}{\partial E_\Pi}\right)^{-1} \int \delta\left(H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + H_T(\mathbf{r}_T, \mathbf{p}_T) - E_\Pi\right) d\Gamma'_T = \qquad \frac{\partial \Gamma}{\partial E}(E) = \int \delta(H - E) d\Gamma' \\
&= \frac{\partial \Gamma_T / \partial E_T\left(E_\Pi - H(\mathbf{r}, \mathbf{p})\right)}{\partial \Gamma_\Pi / \partial E_\Pi\left(E_\Pi\right)} = \frac{\Delta \Gamma_T\left(E_\Pi - H(\mathbf{r}, \mathbf{p})\right)}{\Delta \Gamma_\Pi\left(E_\Pi\right)}. \qquad \text{() - argument}
\end{aligned}$$

$$\Delta \Gamma_T = e^{S_T(E_\Pi - H(\mathbf{r},\mathbf{p}))} \approx e^{S_T(E_n) - \frac{\partial S_T}{\partial E_T} H(\mathbf{r},\mathbf{p})}$$

$$T_T = \partial E_T / \partial S_T$$

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \sim e^{-\frac{H(\mathbf{r},\mathbf{p})}{T}}.$$

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = Z^{-1} e^{-\frac{H(\mathbf{r},\mathbf{p})}{T}} = e^{\frac{F - H(\mathbf{r},\mathbf{p})}{T}}$$

$Z = \int e^{-\frac{H(\mathbf{r},\mathbf{p})}{T}} d\Gamma' \quad F := -T \ln Z.$

(???) Запишем условие экстремума энтропии для равновесной матрицы плотности $\hat{\rho}$, добавив $\operatorname{tr} \hat{\rho} = 1, \quad \operatorname{tr} \hat{\rho}\hat{H} = E, \quad \operatorname{tr} \hat{\rho}\hat{N} = N$:

(??? упущена первая формула!)

$$\delta \operatorname{tr}(-\hat{\rho} \ln \hat{\rho} + v\hat{\rho} + \lambda \hat{\rho}\hat{H}) = 0$$

(??? откуда-то) $\lambda = -1/T, v = 1 + F/T$. Отсюда

$$\hat{\rho} = \exp\left(\frac{F - \hat{H}}{T}\right)$$

$$S = \frac{E - F}{T} \qquad\qquad F = E - TS$$

$$F = -T \ln \operatorname{tr} e^{-\hat{H}/T}$$

$$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$Z := \operatorname{tr} e^{-\hat{H}/T}. \qquad F = -T \ln Z.$$

$$\ln Z = S - \frac{E}{T}$$

Другие свойства канонического ансамбля

$$Z(\beta) = \int_0^\infty e^{-\beta E} D(E) dE, \quad \beta = 1/\tau \qquad \text{(Laplace)}$$

$$D(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} Z(\beta) e^{\beta E} d\beta, \quad \beta' > 0$$

$Z(\beta)$ можно рассматривать как дискретный аналог преобразования Лапласа статсуммы Z_N:

$$Z'(\mu\beta) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N$$

(??? потом чуть подумаю про это)

О случаях применения канонического ансамбля (?)

Вывод термодинамических соотношений из распределения Гиббса

$$E := \langle E_n \rangle = \frac{\sum\limits_n E_n e^{-\frac{E_n}{T}}}{\sum\limits_n e^{-\frac{E_n}{T}}} = -Z^{-1} dZ/d\beta = -\frac{d\ln Z}{d\beta},$$

$$\ln Z = -\beta F \quad \Rightarrow \quad E = +\frac{d}{d\beta}(\beta F) = F + \beta\frac{dF}{d\beta},$$

$$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}. \qquad S := -(\partial F/\partial T)_V$$

$$\langle \Delta E_n^2 \rangle := \langle E_n^2 \rangle - \langle E_n \rangle^2, \quad \langle E_n^2 \rangle = \frac{\sum\limits_n E_n^2 e^{-\beta E_n}}{\sum\limits_n e^{-\beta E_n}}$$

$$\left\langle \Delta E_n^2 \right\rangle = \frac{1}{Z}\frac{d^2 Z}{d\beta^2} - \frac{1}{Z^2}\left(\frac{dZ}{d\beta}\right)^2 = \frac{d}{d\beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\beta}\right) = -\frac{d}{d\beta}\langle E_n \rangle = T^2\frac{dE}{dT} = T^2 C_V.$$

$C_V \sim N$

$$\langle \Delta E^2 \rangle \sim N$$

$$\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle}/\langle E \rangle \sim 1/\sqrt{N} \sim 10^{-12}.$$

Grand canonical ensemble (T, V, μ), where $\Omega, \mathbb{Z}$

Основные формулы большого канонического ансамбля

$$E_{nN} \;\to\; \mathbb{Z} \;\to\; \Omega \;\to\; \mathcal{M}$$

$$\rho_n = e^{\frac{\Omega + \mu N_n - E_n}{T}}, \qquad N_n = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}, \qquad E_n = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}.$$

$$\Omega = F - \mu N = -PV$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu + ...$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

$$E = \Omega - T\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} - \mu\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{V,T}$$

Классическое большое каноническое распределение:

$$dw(N,p,q) = \frac{1}{Z'}\exp\left[\left(N\mu - H_N(p,q)\right)/\tau\right](dpdq)_N/(2\pi\hbar)^{3N}$$

$$Z' = \sum_N e^{(\mu N/\tau)}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}N!}\int \exp\left[-\frac{H_N(p,q)}{\tau}\right](dpdq)_N$$

$$\Omega = -\frac{T}{\eta}\sum_p \ln\left(1 + \eta e^{\frac{\mu - \varepsilon_p}{T}}\right) \qquad \text{id gas}$$

Основная идея большого канонического ансамбля и вывод формул

Пусть есть ансамбль систем с заданным объемом V, поддерживающих тепловой контакт и обменивающихся частицами с резервуаром. Пишем максимум энтропии со всеми условиями на матрицу плотности:

$$\delta \operatorname{tr}\left(-\hat{\rho}\ln\hat{\rho} + v\hat{\rho} + \lambda_1\hat{\rho}\hat{H} + \lambda_2\hat{\rho}\hat{N}\right) = 0$$

Тут (???) $v = 1 + \Omega/T$, $\lambda_1 = -1/T, \lambda_2 = -\mu/T$. Отсюда

$$\hat{\rho} = \exp\left(\frac{\Omega - \hat{H} + \mu\hat{N}}{T}\right),$$

$$S = \frac{E - \Omega - \mu N}{T}.$$

$$\Omega = -T\ln\operatorname{tr}(\mu\hat{N} - \hat{H})/T,$$

(????)

$$E = \Omega - T\frac{\partial\Omega}{\partial T} - \mu\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}, \qquad N = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}.$$

$$\mathbb{Z} := \operatorname{tr}(\mu\hat{N} - \hat{H})/T$$

$$\Omega = E - TS - \mu N - \Omega$$

$$\Omega = -T\ln\mathbb{Z}$$

Поиск условного экстремума энтропии при заданных нормировке, энергии E и числе частиц N эквивалентен минимизации Ω-потенциала ансамбля при заданных T, V, μ.

(???) У Аминова есть много хороших мыслей про это, но я не прямо их еще понял.

Все термодинамические величины (энтропия, энергия, давление) выражаются через средние числа заполнения $\bar{n}_\mathrm{p}$, а сама функция распределения $\rho\,(n_\mathrm{p})$ не очень-то и нужна.

The meaning of chemical potential

(!!!I'll write later)

Bose-Einstein and Fermi-Dirac distributions from grand canonical ensemble

(I'll see the lecture again and then understand it!)

Proof 1: we compute probability of a state as a product of a 1-particle state, then evaluate the average number by this (exponential) distribution. Then by allowing particles to have or all numbers or only 0 and 1, we get FD or BE distribution.

$$\overline{n}_p = \frac{\sum_{n_p=0}^{max} n_p e^{\xi_p n_p}}{\sum_{n_p=0}^{max} e^{\xi_p n_p}} = \frac{\partial}{\partial\xi_p}\ln\sum_{n_p=0}^{max} = \begin{cases}\ln(1+\exp\xi_p)\\ -\ln(1-\exp\xi_p)\end{cases}$$

(maybe what is below is not needed)

$$\rho_n = e^{\frac{\Omega+\mu N_n - E_n}{T}}; \qquad N_n = \sum_{\boldsymbol{p}} n_{\boldsymbol{p}}; \qquad E_n = \sum_{\boldsymbol{p}} \varepsilon_{\boldsymbol{p}} n_{\boldsymbol{p}};$$

ideal gas $\Rightarrow$ $\rho_n = \rho(n_{\boldsymbol{p_1}})\rho(n_{\boldsymbol{p_2}})... = e^{\frac{\Omega}{T}} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_{p_1})n_{\boldsymbol{p_1}}}{T}} e^{\frac{(\mu-\varepsilon_{p_1})n_{\boldsymbol{p_1}}}{T}} ...$

(????)

Proof 2: we rewrite Ω-potential as a sum or logarithms of one-particle states, then get

$$\overline{n}_p = -\frac{\partial \Omega_p}{\partial \mu}$$

О случаях применения большого канонического ансамбля (?)

Именно из большого кан распределения выводятся распределения Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна.

В сверхтекучести применяется. почему - не знаю.

Microcanonical ensemble (E, V, N), в котором $\Gamma(E)$

Main idea and main formulas

Всё определяется числом состояний системы $\Gamma(E, V, N)$.

$$E_n \to \Gamma(E) \to S = \ln \Gamma \to \mathcal{M}$$

Рассмотрим слой $E < H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) < E + \Delta E$.
$\Gamma(E)$ - число состояний макроскопической системы с энергией, меньшей E,
$\partial\Gamma(E)/\partial E$ - плотность числа состояний с энергией E.

$$\Delta\Gamma = (\partial\Gamma/\partial E)\Delta E; \qquad \Delta\Gamma = \int\limits_{E<H(\mathbf{r},\mathbf{p})<E+\Delta E} \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}.$$

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \begin{cases} \Delta\Gamma^{-1}, & \text{in } E < H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) < E + \Delta E; \\ 0, & \text{outside} \end{cases}$$

$$\Delta E \to 0 \qquad \Rightarrow \qquad \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E}\right)^{-1} \delta(H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E)$$

Тут коэффициент пропорциональности находится из нормировки $\int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\Gamma = 1$ и перейдя от интегрирования по нормированным элементам фазового объема $d\Gamma' = d\mathbf{r}d\mathbf{p}/N!(2\pi\hbar)^{3N}$ к интегрированию по изоэнергетическим слоям $(E, E + dE)$. (???? чет я пока хз, как это сделать???)

$$\ln \Delta\Gamma = S = \ln \Gamma.$$

$$\underset{\text{probability}}{w} \sim \underset{\text{statistical weight}}{\Gamma} \sim e^S$$

(!!удостоверюсь, что про стат вес все написано тут!!!)

Микроканонический ансамбль через неравновесную статистическую механику (??)

Равновесная матрица плотности $\hat{\rho}$ обеспечивает максимум энтропии ансамбля при условии нормировки:

$$\delta \operatorname{tr}(-\hat{\rho} \ln \hat{\rho} + v\hat{\rho}) = 0$$

v не зависит от квантового состояния, дает равновесную матрицу плотности $\hat{\rho} = \exp(-1 - v)$, которую можно записать в виде $\rho_n = 1/\Delta\Gamma$. Это значит, что ρ_n постоянен для всех микроскопических состояний, доступных системе и расположенных в слое $E < E_n < E + \Delta E$. Число этих состояний равно по определению статистическому весу ансамбля $\Delta\Gamma$. Термодинамические средние в этом ансамбле не зависят от ширины слоя ΔE. В термодинамическом пределе $N, V \to \infty$, $N/V = \text{const}$ зависимость от ΔE выпадает.

Микроканоническое распределение Гиббса выражает принцип равной априорной вероятности всех доступных микроскопических состояний изолированной системы в ее заданном макроскопическом состоянии. Вывести это распределение из механических предположений невозможно, его оправданием является только соответствие с многими опытами.

$$S_{\text{equl}} = \ln \Delta\Gamma$$

принцип Больцмана.

Basic examples of microcanonical ensemble (?)

Ideal gas by microcanonical ensemble:

$$W = \frac{V^N}{N!} \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2mE)^{(3N-1)/2} \qquad \text{(microst density)}$$

(words of getting this)

(words of getting this) Gibbs paradox). In the large N limit, the Boltzmann entropy $S = k_{\text{B}} \log W$ is

$$S = k_{\text{B}} N \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m}{3} \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} k_{\text{B}} N + O(\log N) \qquad \text{(Sackur-Tetrode)}$$

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} \frac{N k_{\text{B}}}{E}, \qquad \frac{p}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{N k_{\text{B}}}{V} \qquad \Rightarrow \qquad pV = N k_{\text{B}} T$$

$$\mu \equiv -T \frac{\partial S}{\partial N} = k_{\text{B}} T \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right]$$

(see Kardar and my section of problem-solutions!)

Two-level systems:

(M - excit. of N tot) $\Delta\Gamma = C_N^M = \dfrac{N!}{M!(N-M)!}$; $\quad n := M/N,$ $\quad S = \ln \Delta\Gamma,$ $\quad S = -N(n \ln n + (1-n) \ln(1-n))$

$$\bar{n}: \quad \frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{1-\bar{n}}{\bar{n}} \qquad \Rightarrow \qquad \bar{n} \propto E \propto \left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{T}}\right)^{-1}$$

О случаях применения микроканонического ансамбля (?)

Микроканоническое распределение удобно для обоснования статфиза, так как из всех ансамблей Гиббса замкнутые системы (EVN) в наибольшей степени связаны с механикой.

Для практических целей она малопригодна в силу громоздкости расчетов и низкой предсказательной силы (??? убежусь!). Таким способом могут быть решены только несколько самых простых, идеализированных задач, предназначенных в основном для обучения. Актуальные физические задачи гораздо эффективнее решаются в каноническом ансамбле Гиббса.

Термодинамичекие потенциалы

Main definitions and properties of potentials

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T, \qquad -P = \frac{\partial E}{\partial V},$$
$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \equiv \partial(T,S) = \partial(P,V) \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$d\Phi = -SdT + VdP \Rightarrow$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

внутренняя энергия $E(S,V,N)$, свободная энергия $F(T,V,N)$, потенциал Гиббса $\Phi(T,P,N)$ и омега-потенциал $\Omega(T,V,\mu)$:

$$F = E - TS \qquad \text{(Legendre tr } T\text{-}S\text{)}$$
$$\Phi = F + PV \qquad \text{(Legendre tr } p\text{-}V\text{)}$$
$$\Omega = F - \mu N \qquad \text{(Legendre tr } \mu\text{-}N\text{)}$$

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + ...$$
$$dF = -SdT - PdV + \mu dN + ...$$
$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN + ...$$
$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu + ...$$

(???)

$$\Phi = \mu N$$
$$\Omega = -PV.$$

О методе якобианов (???)

(удобный метод, см. задачи пока, потом допишу его кортко, на 1/2 страницы примерно)

О термодинамических неравенствах (?????)

(не особо нужные темы, но для глубокого понимания теории важны)

Термостат «Т» так велик, что в процессе релаксации к равновесию его температура, давление и химический потенциал практически не изменяются и играют роль внешних условий для нашей системы. Поэтому

$$-T\Delta S + \Delta E + P\Delta V - \mu\Delta N \leq 0$$

(??? чего так менее или равно?)

Полученное соотношение обобщает первое начало термодинамики (1.3) на случай неравновесных процессов. Фактически, оно эквивалентно аксиоме 3, неравенству Клаузиуса, принципу минимальной работы и проч.

Если $E, V, N = \text{const}$ (т. е. система замкнутая), то $\Delta S \geq 0$, в полном соответствии с аксиомой 3.

Если $T, V, N = \text{const}$, т. е. задан объем, то $\Delta(E - TS) \leq 0$;

если $T, P, N = \text{const}$, то $\Delta(F + PV) \leq 0$;

если $T, V, \mu = \text{const}$, то $\Delta(F - \mu N) \leq 0$.

$f = E, x = (S, V, N)$, а $f' = (T, -P, \mu)$. Сумма линейных по отклонениям слагаемых $\Delta f - y\Delta x$ в равновесии обращается в ноль (см. (1.3)), а для квадратичных получаем

$$\Delta T\Delta S - \Delta P\Delta V + \Delta\mu\Delta N \geq 0.$$

Это условие положительности квадратичной формы и обеспечивает устойчивость. Положительная определенность квадратичной формы (1.30) является необходимым и достаточным условием устойчивости нашей термодинамической системы. Отдельные же необходимые условия (термодинамические неравенства) можно получить из (1.30) конкретным выбором пар независимых переменных. Например, при $T = N = \text{const}$, получаем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

А при $V = N = \text{const}$

$$C_V > 0$$

Температура (!?!?!!)

(!?!?!подумаю хорошо про этот раздел позже!)

Определение температуры

(!??!?!)

(тут про вопросы с этим)

Аксиомы термодинамики:

Аксиома 1 (принцип температуры) Термодинамическая система (макроскопическое тело) всегда приходит в состояние термодинамического равновесия и не выходит из него самопроизвольно.

Степень нагретости тела характеризуется новой термодинамической величиной, которой не было в механике, а именно темпе- ратурой T =T(E). При этом температура основного состояния системы равна нулю: T(0) = 0.

Только такие системы мы и будем рассматривать в дальнейшем. Под это определение не подходят, например, атмосферы планет, которые всегда находятся в неравновесном состоянии вследствие теплового «убегания» атмосферы из гравитационного поля.

Температура монотонно возрастает:

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0$$

(почему все-таки T линейно растет?)

Basics of nonthermal states

1/2 of a page that in general there is what???
for nearly integrable system there is GGE, where there are many Lagrange parameters.

Об отрицательных температурах

Такие могут быть даже в 2д системах, если инверсная заселенность.
(???? подробно - см. теорию, самую суть напишу потом, и что отр T значит?)

Теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p \qquad dW = TdS + Vdp$$

$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \Lambda - T\frac{\partial \Lambda}{\partial T}$
$C_\lambda := T(\partial S/\partial T)_\lambda$, $C_\Lambda := T(\partial S/\partial T)_\Lambda$,

$$C_\Lambda - C_\lambda = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_\Lambda \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_T - \Lambda\right].$$

$$C_\Lambda - C_\lambda = -T\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial T}\right)_\lambda \cdot \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_\Lambda \qquad \text{(закон Майера)}$$

Энтропия

Основные формулы энтропии

$$\Omega = \frac{W!}{\prod_n (p(n)W)!}$$

$$S = k\log\Omega = -kW\sum_n p(n)\log p(n)$$

$$S = -k\,\mathrm{Tr}\,\hat{\rho}\log\hat{\rho}$$

$$S = k\frac{\partial}{\partial T}(T\log Z)$$

$$S_{\text{unintr sys}} = -\sum_{p}\sum_{n_p}^{\max} \rho(n_p)\ln\rho(n_p)$$

Об определениях и смысле энтропии

(??? тут нормальное определение должно быть.)
Для равновесного состояния:
(напишу потом.)
Аксиома статфиза о принципе максимальности энтропии: энтропия неравновесной, замкнутой системы с течением времени монотонно возрастает в процессе её релаксации к равновесию и достигает максимального значения при наступлении равновесия

Для неравновесного состояния:
информационную энтропию Гиббса для произвольного неравновесного состояния системы:

$$S = -\operatorname{tr}\hat{\rho}\ln\hat{\rho},$$

(абзац про идею, почему энтропию можно считать, через число состояний, а их через $\Delta\Gamma$. важно для понимания написать!)

О неравновесной энтропии

$$S_{\text{non eq}} = -\sum_{n}\rho_n\ln\rho_n = -\sum_{n_{p_1}}\sum_{\text{p}_2}\rho\left(n_{\text{p}_1}\right)\rho\left(n_{\text{p}_2}\right)...\left[\ln\rho\left(n_{\text{p}_1}\right)+\ln\rho\left(n_{\text{p}_2}\right)+...\right].$$ (sum of 1-prt contributions)

Применим к каждому слагаемому нормировку $\sum\limits_{n_{\text{p}}=0}^{\max}\rho\left(n_{\text{p}}\right)=1$, (???????)

$$S = -\sum_{\mathbf{p}}\sum_{n_{\text{p}}=0}^{\max}\rho\left(n_{\text{p}}\right)\ln\rho\left(n_{\text{p}}\right)$$

О принципе экстремальности энтропии

Равновесное распределение доставляет условный максимум энтропии Гиббса:

$$\begin{gathered}\delta S = -\operatorname{tr}(\hat{1}+\ln\hat{\rho})\delta\hat{\rho},\\ \delta^2 S = -\operatorname{tr}\hat{\rho}^{-1}(\delta\hat{\rho})^2. \qquad \Rightarrow \qquad \delta^2 S<0 \quad \forall \quad \delta\hat{\rho}\end{gathered}$$

(??? что с матем для этого???)
Проварьируем с учетом

$$\operatorname{tr}\hat{\rho}=1, \qquad \operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{H}=E, \qquad \operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{N}=N.$$

(Пухов это сделал, я так и не вписал.)

Об информационной энтропии

(когда-то подумаю, отдельный вопрос)

О экстремальности энтропии и распределениях Ферми и Бозе

$$S_{\eta\text{neq}} = \sum_{\mathbf{p}} \left[(-\eta + \tilde{n}_{\mathbf{p}}) \ln(1 - \eta\tilde{n}_{\mathbf{p}}) - \tilde{n}_{\mathbf{p}} \ln \tilde{n}_{\mathbf{p}}\right] \to \max\text{, conditions:}$$

$$\sum_{\mathbf{p}} \tilde{n}_{\mathbf{p}} = N, \qquad \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} \tilde{n}_{\mathbf{p}} = E.$$

$$\frac{\delta}{\delta \bar{n}_{\mathrm{p}}} (S_\eta + \alpha N + \beta E) = 0 \qquad \text{(множители Лагранжа)}$$

$\alpha = \mu/T; \quad -\beta = 1/T \qquad n_{\mathbf{p}\ \text{equl}} = \dfrac{1}{(e^{-\alpha-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}} + \eta)} \qquad$ F-D or B-E.

О неравновесной энтропии идеальных ферми- и бозе-газов

$$S_{\mathrm{FD}} = -\sum_p \Big[(1 - \tilde{n}_p) \ln(1 - \tilde{n}_p) + \tilde{n}_p \ln \tilde{n}_p\Big]$$

$$S_{\mathrm{BE}} = \sum_p \Big[(1 + \tilde{n}_p) \ln(1 + \tilde{n}_p) - \tilde{n}_p \ln \tilde{n}_p\Big]$$

$\tilde{n}_p$ - averaged over non-eq state.

Proof. (see Pukhov for now)

Для неравновесных ферми-частиц, имеются числа заполнения $n_{\mathrm{p}} = 0$ или $n_{\mathrm{p}} = 1$ с вероятностями $\rho(0)$ и $\rho(1)$:

$$\tilde{n}_{\mathrm{p}} = 0 \cdot \rho(0) + 1 \cdot \rho(1), \qquad \rho(0) + \rho(1) = 1$$

$$S = \sum_{\mathbf{p}} \rho(n_{\mathrm{p}}) \ln \rho(n_{\mathrm{p}}) = -\sum_{\mathbf{p}} [\rho(0) \ln \rho(0) + \rho(1) \ln \rho(1)] = -\sum_{\mathbf{p}} [(1 - \tilde{n}_{\mathrm{p}}) \ln(1 - \tilde{n}_{\mathrm{p}}) + \tilde{n}_{\mathrm{p}} \ln \tilde{n}_{\mathbf{p}}]\,.$$

(?????)

□

О свободной энергии

Типичные примеры, иллюстрирующие энтропию

1. Система невзаимодействующих двухуровневых атомов. Если из N атомов возбуждены M, то энергия системы есть $E = \varepsilon M$. Статистический вес такого состояния - это число способов, которыми из N атомов можно выбрать M возбужденных:

$$\Delta\Gamma = C_N^M = \frac{N!}{M!(N-M)!}.$$

$$S := \ln \Delta\Gamma = -N(n \ln n + (1-n)\ln(1-n)) \qquad n := M/N$$

2. Идеальный больцмановский газ.

$$\Gamma = \int\limits_{\substack{N \text{ раз по объему} \\ \text{сосуда } V}} \int\limits_{\substack{\text{по } D=3N \\ \text{сфере}, R=\sqrt{2mE}}} \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} v_{3N}(2mE)^{\frac{3N}{2}} \sim V^N E^{\frac{3N}{2}}.$$

Учтено, что объём n-мерной сферы $V_n = v_n r^n$, $v_n = \frac{(\pi)^{n/2}}{(n/2)!}$, и $n! = \int\limits_0^\infty x^n e^{-x} dx$. Отсюда

$$S = \ln\Gamma = N\ln V + \frac{3}{2}N\ln E + \ldots \qquad (\text{“...” - все другие параметры})$$

$$1/T = (\partial S/\partial E)_V = 3N/2E \quad \Rightarrow \quad E = 3NT/2$$
$$P/T = (\partial S/\partial V)_E = N/V \quad \Rightarrow \quad PV = NT \quad \text{or } PV = mRT/\mu$$

Phase equilibrium

Число допустимых состояний системы из двух подсистем (с одинаковыми частицами), находящихся в тепловом и диффузионном контакте, равно:

$$g(N,E) = \sum g\left(N_1, E_1\right) g\left(N_2 = N - N_1, E_2 = E - E_1\right)$$

$$\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial E_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial E_2}\right)_{N_2}, \qquad \left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial N_1}\right)_{E_1} = \left(\frac{\partial\sigma_2}{\partial N_2}\right)_{E_2} \quad \text{равновевие (наиб вер)}$$

то есть д.б. равенство температур $\tau_1 = \tau_2$, а также $\mu_1 = \mu_2$,

$$-\mu/\tau := (\partial\sigma/\partial N)_E$$

1.1.3 Fermi gases

Main formulas and properties

$T = 0 \Rightarrow$

$$p_F := \hbar\left(3\pi^2 n\right)^{1/3} \qquad \left(N \equiv 2\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\frac{4\pi}{3}p_F^3\right)$$

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \left(3\pi^2\right)^{2/3}\frac{\hbar^2 n^{2/3}}{2m}$$

$$E_{\text{tot},T=0} = 2\int \frac{Vd^3p}{(2\pi\hbar)^3}\varepsilon_p f\left(\varepsilon_p\right) = \frac{3}{5}\varepsilon_F N$$

$$P_{T=0} = \frac{\left(3\pi^2\right)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} = \frac{2}{3}\frac{E}{V} \sim V^{-5/3}$$

$$\left\langle\frac{\hat{N}}{V}\right\rangle = \frac{1}{3\pi^2}k_F^3 = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$N = BV\cdot\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}+1},$$

$$E = BV\cdot\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\cdot\varepsilon d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}+1}.$$

При $T \ll E_F$ функция распределения - это размытая ступенька Ферми-Дирака. При $T = 0$ у нас имеется просто ступенька до E_F, так что получаем

$$N = \frac{2}{3} BV\mu^{3/2}(0)$$
$$E = \frac{2}{5} BV\mu^{5/2}(0) = \frac{3}{2} PV.$$

$$c := \sqrt{\frac{\partial P}{\partial \rho}} = \frac{v_F}{\sqrt{3}} \qquad \rho = \frac{mN}{V}, \quad v_F = \frac{p_F}{m}$$

$$E = \int_0^{E_F} dE E g(E) = \frac{3}{5} N\varepsilon_F \qquad\qquad pV = \frac{2}{5} N\varepsilon_F$$

Температура $T_F \sim \varepsilon_F \sim 5$эВ ~ 50000 K - температура вырождения.

$$H = H_S - \mu N = \sum_\sigma \left(E_{\mathbf{k}} - \mu\right) c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}$$

$$F = -k_B T \sum_{\mathbf{k}\sigma} \ln\left[1 + e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)}\right] = -2k_B TV \int_{\mathbf{k}} \ln\left[1 + e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)}\right]$$

при низких температурах:
теплоемкость зависит от температуры линейно.

(!!!add plots!!)

(??? у меня все вопрос остался, мы если работаем с ФД распределением, то вообще хим потенциал считаем зависящим от Т? И просто приближаем, что он не зависит от него???? т.о. вообще у нас не ступенька, а ступенька - только для случая постоянного хим потенциала для особых систем, в которых так?)

Famous derivations for Fermi gas

Вывод распределения Ферми-Дирака (??????)

Поскольку взаимодействия нет, квантовое состояние n всей системы есть композиция всех одночастичных чисел заполнения:

$$n = \{n_{\mathbf{p}_1} n_{\mathbf{p}_2} n_{\mathbf{p}_3} \cdots\}$$

$$N_n = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}, \qquad E_n = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}.$$

$$\rho_n = \prod_{\mathbf{p}} \rho\left(n_{\mathbf{p}}\right).$$

Выберем для вычислений большое каноническое распределение: $\rho_n = e^{\frac{\Omega + \mu N_n - E_n}{T}}$.

$$\rho_n = \rho\left(n_{\mathbf{p}_1}\right) \rho\left(n_{\mathbf{p}_2}\right) ... = e^{\frac{\Omega}{T}} \cdot e^{\frac{(\mu - \varepsilon_{\mathbf{p}_1}) n_{\mathbf{p}_1}}{T}} \cdot e^{\frac{(\mu - \varepsilon_{\mathbf{p}_2}) n_{\mathbf{p}_2}}{T}}.$$

(??? впишу ввод Омега!!?)

В (5.12) мы можем зафиксировать все числа заполнения, кроме одного конкретного n_p. Следовательно, распределение вероятностей этого одночастичного состояния $\rho(n_\mathrm{p})$ есть

$$\rho(n_\mathrm{p}) = Ce^{\xi_\mathrm{p} n_\mathrm{p}}$$

$$\xi_\mathrm{p} := \frac{\mu - \varepsilon_\mathrm{p}}{T}$$

therm. equil: $$\bar{n}_\mathrm{p} := \frac{\sum\limits_{n_\mathrm{p}=0}^{\max} n_\mathrm{p} e^{\xi_\mathrm{p} n_\mathrm{p}}}{\sum\limits_{n_\mathrm{p}=0}^{\max} e^{\xi_\mathrm{p} n_\mathrm{p}}} = \frac{\partial}{\partial \xi_\mathrm{p}} \ln \sum_{n_\mathrm{p}=0}^{\max} e^{\xi_\mathrm{p} n_\mathrm{p}}.$$

now we get FD and BE distributions.
(write later)

Низкотемпературные свойства ферми-газа (???)

At low temperatures, only fermions within kT of E_F are participating in the physics. The number of these particles is $\sim g(E_F)\,kT$, each picks up energy $\sim kT$ and we should take derivative.

При $T \ll E_F$ функция распределения - это размытая ступенька Ферми-Дирака.

$$N = BV \cdot \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1},$$
$$E = BV \cdot \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} \cdot \varepsilon d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1}.$$

$g(E) = \frac{g_s V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$,

$$\begin{aligned}
\frac{dN}{dT} &= \frac{d}{dT} \int_0^\infty dE \frac{g(E)}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} = \int_0^\infty dE g(E) \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \right) \\
&\approx g(E_F) \int_0^\infty dE \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\beta(E-E_F)} + 1} \right) \\
&\approx g(E_F) \int_0^\infty dE \left(\frac{E - E_F}{kT^2} \right) \frac{1}{4\cosh^2(\beta(E-E_F)/2)} \approx 0
\end{aligned}$$

The integral vanishes because $(E - E_F)$ is odd around E_F while the cosh is even, это и ожидаемо, ибо у нас просто часть частиц переходит на другие энергии, а их общее число такое же (????).

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{N,V} = \int_0^\infty dE E g(E) \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{e^{\beta(E-\mu)}+1}\right)$$
$$\approx \int_0^\infty dE \left[E_F g(E_F) + \frac{3}{2} g(E_F)(E-E_f)\right] \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{e^{\beta(E-E_F)}+1}\right) \approx$$
$$\approx \frac{3}{2} g(E_F) T \int_{-\infty}^\infty dx \frac{x^2}{4\cosh^2(x/2)} \qquad x := \beta(E-E_F)$$
$$\sim T g(E_F)$$
$$C_V \sim Nk\left(\frac{T}{T_F}\right) \qquad g(E_F) \sim E_F^{1/2};\ N \sim E_F^{3/2};\ T_F := kE_F$$

$$C_{V\text{metals}} = \underset{\text{electr}}{\gamma T} + \underset{\text{phonons}}{\alpha T^3} \qquad C_V/T = c_1 + c_2 T^2$$

For details and proof that Coulomb attraction don't change the picture see Landau's Fermi liquid theory (???).

Rigorous calculation by Poisson summation from Pukhov:

$$E = BV \cdot \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\cdot\varepsilon d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}+1}$$

$$E(T=0) \overset{\text{step}}{=} \frac{2}{5} BV\mu^{5/2}(0) = \frac{3}{2}PV$$

$$T/\varepsilon_F \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}+1} = \int_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}T^2 f'(\mu) + \ldots$$
$$E = \frac{2}{5}BV\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{T}{\mu}\right)^2 + \ldots\right]$$

Rigorous calculation by Sommerfeld Expansion from Tong:

$$\frac{N}{V} = \frac{g_s}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{E^{1/2}}{z^{-1}e^{\beta E}+1} \equiv \frac{g_s}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \qquad z := e^{\beta\mu} \text{ (fugacity)}$$
$$\frac{E}{V} = \frac{g_s}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dE \frac{E^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta E}+1} \equiv \frac{3}{2}\frac{g_s}{\lambda^3} kT f_{5/2}(z)$$

$\lambda := \sqrt{2\pi\hbar^2/mkT}$,

$$f_n(z) := \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x + 1}$$

We first split integral in $f_n(z)$ into integral from 0 to $\beta\mu$ and the rest, then we partially evaluate it, partially simplify, then introduce variable $\eta_1 = \beta\mu - x$ for the first integral and $\eta_2 = x - \beta\mu$ for the second, approximate with $\beta\mu \gg 1$, which allows to combine integrals into one, then Taylor expand its numerator and combine its terms, then use Taylor expansion for fraction with denominator, and we take this sum out of the whole integral. We are left with the sum $\sum\limits_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^2}$, multiplied by $\int\limits_0^{\infty} duue^{-u} \equiv 1$, and the sum is evaluated by $\sum 1/m^2 = \zeta(2) = \pi^2/6$. The result is that the low temperature expansion of $f_n(z)$ is an expansion in $1/\log z = 1/\beta\mu$:

$$f_n(z) = \frac{(\log z)^n}{\Gamma(n+1)}\left(1 + \frac{\pi^2}{6}\frac{n(n-1)}{(\log z)^2} + ...\right)$$

$$\frac{N}{V} \approx \frac{g_s}{6\pi^2\hbar^3}(2m\mu)^{3/2}\left(1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + ...\right); \qquad E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{g_s}\frac{N}{V}\right)^{2/3} \Rightarrow$$

$$\mu = E_F\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 + ...\right)$$

$$\frac{E}{V} = \frac{g_s}{10\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\mu^{5/2}\left(1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + ...\right) \overset{\text{divide by } N/V}{=} \qquad \mu \sim c + T^2$$

$$= \frac{3E_F}{5}\left(1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 + ...\right)$$

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{N,V} = Nk\frac{\pi^2}{2}\frac{T}{T_F} \sim T$$

Поведение хим потенциала ферми-газа (???)

Some famous properties of Fermi gases in condensed matter

(мб страницы 4 на это будет обзор ЛШ задач и разных особых моделей)

О других свойствах, вопросах и моделях с ферми-газом

Fermi gas in neutron stars

(see special sections about them!)

$$E_{\text{grav}} = -\frac{3}{5}\frac{G_N M^2}{R}$$

$$R \sim M^{-1/3}$$

Increased gravitational attraction wins, so if one throw some stuff on a star it will shrink, not expand.

$$g(E) = \frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3}\left(E^2 - \frac{m^2c^4}{2} + ...\right)$$

$$E_{\text{kinetic}} = \frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3}\left(\frac{1}{4}E_F^4 - \frac{m^2c^4}{4}E_F^2 + ...\right)$$

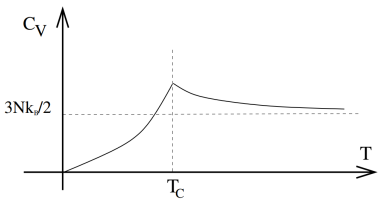
$$N = \frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3}\left(\frac{1}{3}E_F^3 - \frac{m^2c^4}{2}E_F + ...\right)$$

$$E_{\text{kinetic}} + E_{\text{grav}} = \left[\frac{3\hbar c}{4}\left(\frac{9\pi M^4}{4m_p^4}\right)^{1/3} - \frac{3}{5}G_N M^2\right]\frac{1}{R} + \mathcal{O}(R)$$

$$M_C \sim \left(\frac{\hbar c}{G_N}\right)^{3/2}\frac{1}{m_p^2}$$

1.1.4 Bose gases

Main formulas and overview of properties of Bose gas



Low Temperature Equation of State of a Bose Gas:

$$p = \frac{2}{3}\frac{E}{V} = \frac{kT}{\lambda^3}g_{5/2}(z)$$

$$p = \frac{kT}{\lambda^3}\zeta(5/2)$$

Famous derivations for Bose gas

Derivation of the Bose-Einstein condensate

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dx\frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x - 1} \equiv \frac{1}{\lambda^3}g_{3/2}(z)$$

As we decrease T keeping N/V fixed, z and hence $g_{3/2}(z)$ must both increase. But $z < 1$, let's denote the temperature as $T = T_c$ when $z = 1$.

$$z = 1 \quad \Rightarrow \quad T_c = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{km}\right)\left(\frac{1}{\zeta(3/2)}\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

$g_n(z) := \frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty dx\frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x-1}$.

$g_n(z) = \sum_{m=1}^{\infty}\frac{z^m}{m^n}, \quad g_n(1) = \zeta(n).$

$$N = \frac{V}{\lambda^3}g_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z}$$

Now there's no problem keeping N fixed as we take z close to 1 because the additional term diverges. This means that if we have finite N, then as we decrease T we can never get to $z = 1$. Instead, z must level out around $z \approx 1 - 1/N$ as $T \to 0$.

For $T < T_c$, the number of particles sitting in the ground state is $\mathcal{O}(\mathcal{N})$. Some simple algebra allows us to determine that fraction of particles in the ground state is

$$\frac{n_0}{N} = 1 - \frac{V}{N\lambda^3}\zeta(3/2) = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

At temperatures $T < T_c$, a macroscopic number of atoms discard their individual identities and merge into a Bose-Einstein condensate (a single quantum state so large that it can be seen with the naked eye).

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x - 1} \equiv \frac{1}{\lambda^3}g_{3/2}(z)$$

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x - 1}$$

(??? see math about Bose integral (???))

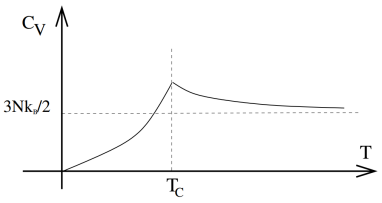
$$N = \frac{V}{\lambda^3}g_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z}$$

$$\frac{n_0}{N} = 1 - \frac{V}{N\lambda^3}\zeta(3/2) = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

Температура Bose конденсации достигается, когда химический потенциал имеет максимально возможное значение. (!!??)

Derivation of the heat capacity of Bose gas

$$C_V = \frac{15Vk}{4\lambda^3}g_{5/2}(z) - b\left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)$$



Proof.

$$\frac{E}{V} = \frac{3}{2}\frac{kT}{\lambda^3}g_{5/2}(z)$$

$$\frac{C_V}{V} = \frac{1}{V}\frac{dE}{dT} = \frac{15k}{4\lambda^3}g_{5/2}(z) + \frac{3}{2}\frac{kT}{\lambda^3}\frac{dg_{5/2}}{dz}\frac{dz}{dT}$$

$$C_V = \frac{15Vk}{4\lambda^3}\zeta(5/2) \sim T^{3/2}$$

$$g_{3/2}(z) \approx \zeta(3/2) + A(1-z)^{1/2} + ...$$

$$
\begin{aligned}
z &\approx 1 - \frac{1}{A^2}\left(\zeta(3/2) - \frac{N\lambda^3}{V}\right)^2 \\
&= 1 - \frac{\zeta(3/2)^2}{A^2}\left(\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} - 1\right)^2 \\
&\approx 1 - B\left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^2
\end{aligned}
$$

$$
z = \left(1 + \frac{1}{n_0}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{1}{N}\frac{1}{1 - (T/T_c)^{3/2}}\right)^{-1} \qquad (T < T_c)
$$

□

Other useful information about Bose gas

Experimental consequences for Bose gas

The initial discoverers of BECs, Eric Cornell and Carl Wieman from Boulder and Wolfgang Ketterle from MIT, were awarded the 2001 Nobel prize in physics.

(elaborate more. I'll create a theoretical section about it)

Высокотемпературный бозе-газ

(??? actually, a very similar is for Fermi gas, so I'll put this somewhere else)

$$
\frac{N}{V} = \frac{z}{\lambda^3}\left(1 + \frac{z}{2\sqrt{2}} + \ldots\right) \qquad z := e^{-\beta\mu}
$$

Proof.

$$
\begin{aligned}
\frac{N}{V} &= \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dE \frac{E^{1/2}}{z^{-1}e^{\beta E} - 1} \\
&= \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dE \frac{ze^{-\beta E}E^{1/2}}{1 - ze^{-\beta E}} \\
&= \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{z}{\beta^{3/2}}\int_0^\infty dx\sqrt{x}e^{-x}\left(1 + ze^{-x} + \ldots\right)
\end{aligned}
$$

□

$$
pV = NkT\left(1 - \frac{\lambda^3 N}{4\sqrt{2}V} + \ldots\right)
$$

Proof.

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dE\frac{E^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta E}-1}$$
$$= \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{z}{\beta^{5/2}}\int_0^\infty dx x^{3/2}e^{-x}\left(1+ze^{-x}+...\right)$$
$$= \frac{3z}{2\lambda^3\beta}\left(1+\frac{z}{4\sqrt{2}}+...\right)$$

$z \ll 1, \lambda^3 N/V \ll 1$

$$z = \frac{\lambda^3 N}{V}\left(1-\frac{1}{2\sqrt{2}}\frac{\lambda^3 N}{V}+...\right)$$
$$E = \frac{3}{2}\frac{N}{\beta}\left(1-\frac{1}{2\sqrt{2}}\frac{\lambda^3 N}{V}+...\right)\left(1+\frac{1}{4\sqrt{2}}\frac{\lambda^3 N}{V}+...\right)$$

$pV = \frac{2}{3}E$ □

1.1.5 Typical methods for 1D chains

(I'll write it first in theory, then here)

Finding spectrum 1D chains (!!??)

Fourier transform of chains

(write formulas, see cond matter for now)

Jordan-Wigner Transformations

(write formulas, see cond matter for now)

Holstein-Primakoff transformations

(write formulas, see cond matter for now)

Bogoliubov Transformation

(write formulas, see cond matter for now)

Overview of Other Methods for Diagonalization of Hamiltonians

(write formulas, see cond matter for now)

Finding susceptibility and magnetization of 1D chains (!!??)

Finding ground state of 1D chains (!!??)

Finding heat capacity of 1D chains (!!??)

(??? place about comments of Takahashi's method)

Useful integrals for 1D chains

(????? maybe I'll write here just approximation near Fermi surface stuff)

1.1.6 QFT and Condensed Matter: Typical Concepts

(см. пока запись по конд средам.)

Concept of operators, wave functions, second quantized quantities

The field operators are defined by

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_i \varphi_i(\mathbf{x}) a_i$$
$$\psi^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{x}) a_i^\dagger$$

The operator $\psi^\dagger(\mathbf{x})(\psi(\mathbf{x}))$ creates (annihilates) a particle in the position eigenstate $|\mathbf{x}\rangle$, i.e., at the position $\mathbf{x}$. The field operators obey the following commutation relations:

$$\begin{aligned}
\left[\psi(\mathbf{x}), \psi\left(\mathbf{x}'\right)\right]_\pm &= 0 \\
\left[\psi^\dagger(\mathbf{x}), \psi^\dagger\left(\mathbf{x}'\right)\right]_\pm &= 0 \\
\left[\psi(\mathbf{x}), \psi^\dagger\left(\mathbf{x}'\right)\right]_\pm &= \sum_{i,j} \varphi_i(\mathbf{x}) \varphi_j^*\left(\mathbf{x}'\right) \left[a_i, a_j^\dagger\right]_\pm \\
&= \sum_{i,j} \varphi_i(\mathbf{x}) \varphi_j^*\left(\mathbf{x}'\right) \delta_{ij} = \delta^{(3)}\left(\mathbf{x} - \mathbf{x}'\right)
\end{aligned}$$

Kinetic energy $\sum_{i,j} a_i^\dagger T_{ij} a_j = \sum_{i,j} \int d^3x a_i^\dagger \varphi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2\right) \varphi_j(\mathbf{x}) a_j = \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3x \boldsymbol{\nabla}\psi^\dagger(\mathbf{x}) \boldsymbol{\nabla}\psi(\mathbf{x})$

Single-particle potential

$$\sum_{i,j} a_i^\dagger U_{ij} a_j = \sum_{i,j} \int d^3x a_i^\dagger \varphi_i^*(\mathbf{x}) U(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x}) a_j = \int d^3x U(\mathbf{x}) \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x})$$

Two-particle interaction or any two-particle operator

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \sum_{i,j,k,m} \int d^3x d^3x' \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j^*\left(\mathbf{x}'\right) V\left(\mathbf{x}, \mathbf{x}'\right) \varphi_k(\mathbf{x}) \varphi_m\left(\mathbf{x}'\right) a_i^\dagger a_j^\dagger a_m a_k \\
= \frac{1}{2} \int d^3x d^3x' V\left(\mathbf{x}, \mathbf{x}'\right) \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi^\dagger\left(\mathbf{x}'\right) \psi\left(\mathbf{x}'\right) \psi(\mathbf{x})
\end{aligned}$$

Hamiltonian

$$\begin{aligned}
H = \int d^3x \left(\frac{\hbar^2}{2m} \boldsymbol{\nabla}\psi^\dagger(\mathbf{x}) \nabla\psi(\mathbf{x}) + U(\mathbf{x}) \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x})\right) + \\
\frac{1}{2} \int d^3x d^3x' \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi^\dagger\left(\mathbf{x}'\right) V\left(\mathbf{x}, \mathbf{x}'\right) \psi\left(\mathbf{x}'\right) \psi(\mathbf{x})
\end{aligned}$$

Particle density (particle-number density)

$$n(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha} \delta^{(3)}\left(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{\alpha}\right) = \sum_{i,j} a_i^{\dagger} a_j \int d^3 y \varphi_i^*(\mathbf{y}) \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \varphi_j(\mathbf{y}) = \sum_{i,j} a_i^{\dagger} a_j \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x})$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = \frac{\hbar}{2\mathrm{i}m} \left[\psi^{\dagger}(\mathbf{x}) \boldsymbol{\nabla} \psi(\mathbf{x}) - \left(\boldsymbol{\nabla} \psi^{\dagger}(\mathbf{x})\right) \psi(\mathbf{x})\right].$$

О связи квантового и классического статфиза

Основные свойства операторов

Path Integral: main formulas and ideas

(when I use it, I'll collect it)

Wick's theorem.

Let variables ϕ_a have Gaussian distribution $p(\phi) = Ae^{-\phi G^{-1}\phi/2}$. We'll use notation for discrete variables here, though in the field theory case they are continuous. Note that

$$\left\langle e^{B_a \phi_a} \right\rangle = A \int d\phi e^{-\phi G^{-1}\phi/2 + B\phi} = A \int d\phi e^{-\phi G^{-1}\phi/2} e^{BGB/2} = e^{BGB/2}$$

where we completed the square and shifted. Since the correlator is the Green's function, which is the inverse of the kinetic term, $\langle \phi_a \phi_b \rangle = G_{ab}$. Taylor expanding both sides in B, we have

$$\frac{1}{(2n)!} B_{a_1} ... B_{a_{2n}} \left\langle \phi_{a_1} ... \phi_{a_{2n}} \right\rangle = \frac{1}{2^n} \frac{1}{n!} B_{a_1} ... B_{a_{2n}} \left\langle \phi_{a_1} \phi_{a_2} \right\rangle ... \left\langle \phi_{a_{2n-1}} \phi_{a_{2n}} \right\rangle$$

The symmetric tensor $B_{a_1} ... B_{a_{2n}}$ symmetrizes the correlators ('contractions') on the right-hand side. The number of distinct contractions is $(2n-1)(2n-3)...(3)(1)$, which precisely cancels the constants. Then

$$\left\langle \phi_{a_1} ... \phi_{a_{2n}} \right\rangle = \left\langle \phi_{a_1} \phi_{a_2} \right\rangle ... \left\langle \phi_{a_{2n-1}} \phi_{a_{2n}} \right\rangle + \text{ other contractions}$$

which correlators of an odd number of fields vanish, just as desired.

Matsubara representation (??)

$$a(\tau) = e^{\tau H} a e^{-\tau H} \qquad a^{+}(\tau) = e^{\tau H} a^{+} e^{-\tau H}$$

$$\frac{da(\tau)}{d\tau} = [H(\tau), a(\tau)].$$

(also in some lines it is possible to get FD and BE distributions)

Распределения БЭ и ФД даются из представления Мацубары:
$\hat{a}(\tau) = e^{\tau \hat{H}} \hat{a} e^{-\tau \hat{H}}, \quad \hat{a}^{+}(\tau) = e^{\tau \hat{H}} \hat{a}^{+} e^{-\tau \hat{H}},$
$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - \mu\right) \hat{a}^{\dagger}_{\mathbf{p}\sigma} \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$
$\tau = 1/T$ (мнимое время)

$$\frac{d\hat{a}(\tau)}{d\tau} = e^{\tau \hat{H}} [\hat{H}, \hat{a}] e^{-\tau \hat{H}} = [\hat{H}(\tau), \hat{a}(\tau)]$$

$\hat{H}(\tau) = e^{\tau\hat{H}}\hat{H}e^{-\tau\hat{H}} \equiv \hat{H}$,
$\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}\right]_\pm = \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} \pm \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} = \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} \pm \hat{a}\hat{a}^\dagger\right)\hat{a} = -\hat{a}$

$$\frac{d\hat{a}_{\mathrm{p}\sigma}(\tau)}{d\tau} = -\left(\varepsilon_{\mathrm{p}\sigma} - \mu\right)\hat{a}_{\mathrm{p}\sigma}$$

$$\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}(\tau) = \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}e^{-(\varepsilon_{\mathrm{p}\sigma}-\mu)\tau}$$

$$\bar{n}_{\mathbf{p}\sigma} = \left\langle \hat{a}^\dagger_{\mathrm{p}\sigma}\hat{a}_{\mathrm{p}\sigma}\right\rangle = \frac{\mathrm{tr}\left(\hat{a}^\dagger_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathrm{p}\sigma}e^{-\tau\hat{H}}\right)}{\mathrm{tr}\left(e^{-\tau\hat{H}}\right)} = e^{-(\varepsilon-\mu)\tau}\,\mathrm{tr}\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger e^{-\tau\hat{H}}\right).$$

для фермионов $\bar{n}_{\mathrm{p}\sigma} = e^{-(\varepsilon-\mu)\tau}\left(1 - \bar{n}_{\mathrm{p}\sigma}\right)$
и для бозонов $\bar{n}_{\mathrm{p}\sigma} = e^{-(\varepsilon-\mu)\tau}\left(1 + \bar{n}_{\mathrm{p}\sigma}\right)$

$$\bar{n}_{\mathrm{p}\sigma} = \frac{1}{\left(e^{(\varepsilon_{\mathrm{p}\sigma}-\mu)\tau} \pm 1\right)}$$

(write something about Matsubara summation for $T \neq 0$ models. but now it is in cond matter)

1.2 Mathematics for SF: Main Formulas

Математика для типичных сумм и интегралов

$$\int\limits_0^\infty \frac{\varphi(\varepsilon)}{\exp\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}+1}d\varepsilon = \int\limits_0^\mu \varphi(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}\tau^2\varphi'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}\tau^4\varphi'''(\mu) + \ldots$$

$$\int\limits_0^\infty \frac{x^n dx}{e^x+1} = \left(1-2^{-n}\right)\Gamma(n+1)\zeta(n+1), n>0, \quad \int\frac{dx}{a+be^x} = \frac{1}{a}\ln\left|\frac{e^x}{a+be^x}\right|$$

$$\int\limits_0^\infty \frac{x^{p-1}dx}{e^{ax}-1} = \frac{1}{a^p}\Gamma(p)\zeta(p), a>0, p>1$$

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \frac{x^3}{16} + o\left(x^3\right),$$

$$\frac{1}{\sqrt{1+x}} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{3x^2}{8} - \frac{5x^3}{16} + o\left(x^3\right).$$

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \ldots + \frac{x^n}{n!} + \ldots = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{x^n}{n!}, \qquad |x| < \infty,$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} - o\left(x^4\right) \qquad x \in (-1;1]$$

$$\ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + o\left(x^4\right) \qquad x \in (-1;1]$$

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

$$\zeta(-1) = -\frac{1}{12} \qquad \zeta(0) = -\frac{1}{2} \qquad \zeta\left(\frac{1}{2}\right) \approx -1.46$$

$$\zeta(2) = 1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \cdots = \frac{\pi^2}{6} \qquad \zeta(3) = 1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \cdots \approx 1.20 \quad \text{Apéry's constant}$$

В $\mathrm{Re}(s) < 0$, функция $\zeta(s)$ имеет тривиальные нули в отрицательных чётных точках: $0 = \zeta(-2) = \zeta(-4) = \zeta(-6) = ...$ Все «нетривиальные» нули являются комплексными числами, обладают свойством симметрии относительно вещественной оси и относительно вертикали $\mathrm{Re}(s) = 1/2$ и лежат в полосе $0 \le \mathrm{Re}(s) \le 1$, которая называется критической полосой. Согласно гипотезе Римана, все «нетривиальные» нули находятся на прямой $1/2 + it$.

$$n! = \sqrt{2\pi n} n^n \exp\left(-n + \frac{\theta}{12n}\right), \quad 0 < \theta < 1; \qquad \ln n! \approx n \ln n - n, \quad n > 1$$

$$\int\limits_0^\infty x^m e^{-\alpha x^n} dx = \frac{1}{n} \alpha^{-\frac{m+1}{n}} \Gamma\left(\frac{m+1}{n}\right), \quad m, n > 0;$$

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x), \quad \Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad ....$$

$$\int\limits_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \int\limits_0^\infty x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha}$$

n-dim sphere $\qquad V_n(r) = \left(\pi r^2\right)^{n/2} / \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)$

$$\mathrm{erf}(x) = \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^x e^{-t^2} dt, \quad \mathrm{erf}\, 1 \approx 0.84$$

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x \left(1 - \frac{x^2}{1!3} + \frac{x^4}{2!5} - ...\right), \quad \mathrm{erf}(x) = 1 - \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{1 \cdot 3}{2^2 x^4} - ...\right)$$

$$\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} = \frac{2\mu^{\frac{3}{2}}}{3} \left(1 + \frac{\pi^2 k^2 T^2}{8\mu^2}\right), \qquad \int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} = \frac{2\mu^{\frac{5}{2}}}{5} \left(1 + \frac{5\pi^2 k^2 T^2}{8\mu^2}\right) \tag{3}$$

$$\int\limits_0^\infty \varepsilon^n n(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = \int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^n \, \mathrm{d}\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + a} = (kT)^{n+1} \int\limits_0^\infty \frac{x^n \, \mathrm{d}x}{e^x z^{-1} + a} \tag{4}$$

Типичная комбинаторика

(для простых задач это очень важно!)

Типичная математика для бозе-газов

$$\int_0^\infty \frac{dx x^{z-1}}{e^x - 1} = \Gamma(z)\zeta(z) \quad (z > 1)$$

$$b_a(y) := \int_0^\infty \frac{x^a dx}{e^{x+y} - 1}$$

$$\frac{db_a(y)}{dy} = \int_0^\infty x^a dx \frac{d}{dy}\frac{1}{e^{x+y}-1} = \int_0^\infty x^a dx \frac{d}{dx}\frac{1}{e^{x+y}-1} = -a\int_0^\infty x^{a-1}dx\frac{1}{e^{x+y}-1} = -ab_{a-1}(y)$$

$b_a(y)$ определена при $y \geq 0$ и монотонно убывает с ростом y.

$$b_a(0) = \int_0^\infty e^{-x}x^a\left(1 + e^{-x} + e^{-2x} + ...\right)dx = \sum_{n=1}^\infty 1/n^{a+1} \cdot \int_0^\infty x^a e^{-x}dx = \Gamma(a+1)\zeta(a+1)$$

a	$1/3$	$0,5$	1	$1,5$	2	$2,5$	3	$3,5$	4
$\zeta(a+1)$	$3,601$	$2,612$	$1,645$	$1,342$	$1,202$	$1,127$	$1,082$	$1,055$	$1,037$
$\zeta(a+1)$			$\pi^2/6$				$\pi^4/90$		
$b_a(0)$	$3,216$	$2,315$	$1,645$	$1,783$	$2,404$	$3,745$	$6,494$	$12,27$	$24,89$

$$F(z) := b_a\left(z^{1/a}\right)$$

$$F'(z) = -z^{1/a-1}b_{a-1}\left(z^{1/a}\right) = z^{1/a-1}\int_0^\infty \frac{x^{a-1}dx}{e^{x+z^{1/a}}-1}$$

$x \equiv z^{1/a}u$

$$F'(z) = -z^{1/a}\int_0^\infty \frac{u^{a-1}du}{e^{(1+u)z^{1/a}}-1} = -z^{1/a}\int_0^\infty \frac{u^{a-1}du}{(1+u)z^{1/a} + (1+u)^2z^{2/a}/2 + ...}$$

$$F'(z) \overset{z\to 0}{\to} -\int_0^\infty \frac{u^{a-1}du}{1+u} = -B(a, 1-a) = -\Gamma(a)\Gamma(1-a) = -\frac{\pi}{\sin\pi a}$$

$$b_a(y) = b_a(0) - \frac{\pi}{\sin\pi a}y^a \quad \text{при} \quad y \ll 1, \quad 0 < a < 1$$

Точность такой аппроксимации $b_a(y)$ даже при очень малых y невелика. Однако этого достаточно, чтобы определять величины скачков интересующих нас термодинамических функций.

При $y \gg 1$

$$b_a(y) = \Gamma(a+1)\left(e^{-y} + e^{-2y}/2^{a+1} + ...\right)$$

Bose integrals from Tong:

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int dx \frac{z x^{n-1} e^{-x}}{1 - z e^{-x}} = \frac{1}{\Gamma(n)} z \int dx x^{n-1} e^{-x} \sum_{m=0}^{\infty} z^m e^{-mx}$$
$$= \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{m=1}^{\infty} z^m \int dx x^{n-1} e^{-mx} = \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{m^n} \int du u^{n-1} e^{-u}$$

$$g_n(z) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{m^n}$$

$$\int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x z^{-1} + 1}\, \mathrm{d}x = -\Gamma(s)\, \mathrm{Li}_s(-z) \qquad \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n\, \mathrm{d}\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} = -(kT)^{n+1}\Gamma(n+1)\mathrm{Li}_{n+1}\left(-e^{\mu/kT}\right)$$

$$\int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x z^{-1} - 1}\, \mathrm{d}x = \Gamma(s)\, \mathrm{Li}_s(z) \qquad \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n\, \mathrm{d}\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} = +(kT)^{n+1}\Gamma(n+1)\mathrm{Li}_{n+1}\left(+e^{\mu/kT}\right)$$

$$\int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x z^{-1}}\, \mathrm{d}x = \Gamma(s) z \qquad \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n\, \mathrm{d}\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}} = +(kT)^{n+1}\Gamma(n+1)e^{\mu/kT}$$

Типичная математика для ферми-газов

Integration of Fermi distribution function:

$$\frac{1}{e^{E/T} + 1} = \frac{1}{e^{E/T} - 1} - \frac{2}{e^{2E/T} - 1}.$$

$$F_k(\eta) = \frac{1}{\Gamma(k+1)} \int_0^\infty \frac{dx x^k}{1 + \exp(x - \eta)}, \quad \Gamma(z) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^{z-1}$$
$$F_k'(\eta) = F_{k-1}(\eta)$$

$$f_a(y) := \int_0^\infty \frac{x^a dx}{e^{x+y} + 1}$$

$$\frac{df_a(y)}{dy} = -a f_{a-1}(y)$$

$$f_a(y) = b_a(y) - 2^{-a} b_a(2y)$$

Для ферми-газов при низких температурах:

$$\int_0^\infty F(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\mu F(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2 T^2}{6} F'(\mu)$$

$F(\varepsilon)$ - гладкая функция, $f(\varepsilon) = 1/[\exp((\varepsilon - \mu)/T) + 1]$. Если к тому же $F(0) = 0$, то

$$\int_0^\infty F(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -F(\mu) - \frac{\pi^2 T^2}{6} F''(\mu)$$

Типичная математика для флуктуаций

$$\int \frac{e^{-xr}}{r} e^{-i\mathrm{kr}} dV = \frac{4\pi}{x^2+k^2}, \qquad \int \frac{e^{ikr}}{x^2+k^2} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{e^{-xr}}{4\pi r}.$$

(строчка про то, где это нужно?)

Типичные преобразования типичных статсумм

Иногда у нас энергия квантуется, так что статсумма вычисляется как геометрическая прогрессия. Например, так для колебательной статсуммы:

$$z_{\text{кол}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega(n+1/2)}{T}} = \frac{1}{2}\,\mathrm{sh}^{-1}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right),$$

Также это для статсуммы уровней Ландау (???)

Typical lattice sums

(see articles for now, I'll add it soon)

Квантовые поправки к колебательной теплоёмкости двухатомной молекулы. Суммирование по Эйлеру-Маклорену, Пуассону

$$\sum_{n=0}^{\infty} f\left(n+\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} f(x)dx + \frac{1}{24}\cdot f'(0) + \ldots \qquad \text{Euler-Maclaurin}$$

(строчка обоснования!). Для четных функций это суммирование не работает, потому что все нечетные производные в нуле равны нулю.

$$\sum_{n\in\mathbb{Z}} f(n) = \sum_{k\in\mathbb{Z}} \hat{f}(2\pi k) \qquad \text{Poisson}$$

Работает этот метод почти всегда (!?!?!!)

Если у нас функция неаналитичная, то отличие суммы ее от интеграла садится на границу, где ее особенность (?? додумаю, крч, когда неаналитичная функция, тогда Пуассоном суммируем и все? дуализм, с особенностями, без особенностям)

Можно считать суммы переходом к контурному интегралу и вычетам в них. (!?!??!)

Если медленное убывание до бесконечности, при этом есть особенности в конечных точках в фурье и в обычном пространстве (нпр как у Кулона, в нуле), то ни Пуассон, ни Эйлер-Маклорен не работают. Решается это суммированием по Эвальду (???)

(просто теорию Любшина напишу, там хорошая теория, короче и не сказать.)

The basic idea of Ewald summation is to introduce a fast decay function $f(\lambda r)$ and rewrite the long-range Coulomb interaction as a sum of two terms:

$$\frac{1}{r} = \quad + \frac{1-f(\lambda r)}{r}$$

where λ is the parameter that determines how fast the function decays.

(??? это из интернета, смысл пока не понял, буду додумывать когда-то)

Суммирование по Лапласу.

(?? посмотрю лекции, пока не понял, что имеется тут в виду)

Поправки к теплоёмкости поступательного движения в конечном объёме.

Методы теории групп.

(про метан!!!)

Точные формулы для постоянных Маделунга и их аналогов.

Lattice sums methods and examples

(see good articles about it, I'll add them later!тут можно многое было бы написать, но я добавлю лишь основные формулы)

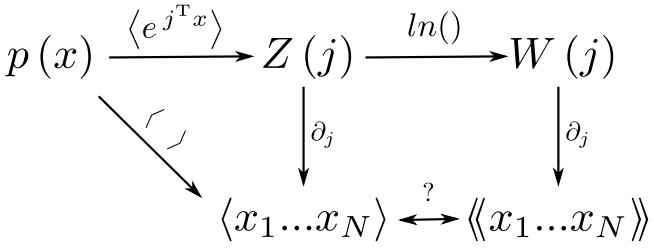
(коротко про реузльтаты Натрий-Хлор кубика)

1.3 Special Conceptually Important Methods

1.3.1 Probability, cumulants, perturbations, diagrams

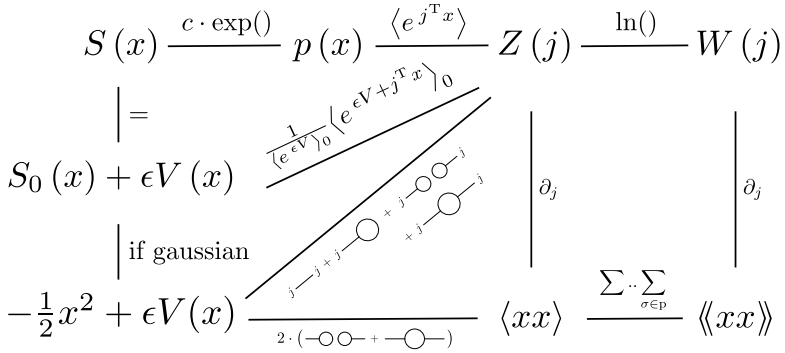
(потом продумаю это, не самые важные темы для многих задач)

Основные формулы



(ideas of it???)

Linked cluster theorem:



(ideas of it???)

Cluster expansion by Tong

$$Z(N,V,T) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int \prod_i d^3 r_i \prod_{j>k} (1 + f_{jk})$$

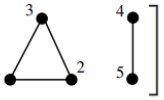
$$= \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int \prod_i d^3 r_i \left(1 + \sum_{j>k} f_{jk} + \sum_{j>k,l>m} f_{jk} f_{lm} + \ldots \right)$$

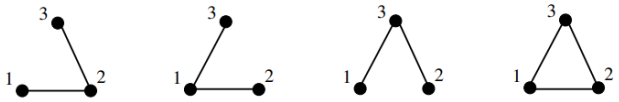
$$Z(N,V,T) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \sum_G W[G]$$

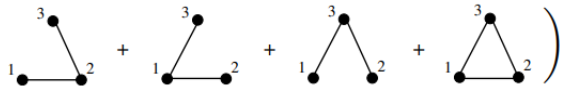
$$U_l \equiv \int \prod_{i=1}^{l} d^3 r_i \sum_{G \in \{l\text{-cluster }\}} G$$

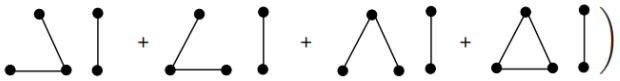
$$\sum_G W[G] = N! \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{U_l^{m_l}}{(l!)^{m_l} m_l!}$$

$f_{12} =$  $f_{12} f_{34} =$  $f_{12} f_{23} =$  $f_{21} f_{23} f_{31} =$ 

$W \left[\right.$  $\left. \right] = \left(\int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 f_{12} f_{23} f_{31} \right) \left(\int d^3 r_4 d^3 r_5 f_{45} \right)$



$U_3 \equiv \int d^3 r_1 d^3 r_2 d^3 r_3 \Big($  $\Big)$

$U_3 U_2 = \int \prod_{i=1}^{5} d^3 r_i \Big($  $\Big)$

$$\mathcal{Z}(\mu,V,T) = \sum_N e^{\beta\mu N} Z(N,V,T)$$

fugacity $z = e^{\beta\mu}$

$$\mathcal{Z}(\mu,V,T) = \sum_N z^n Z(N,V,T) = \sum_{m_l=0}^{\infty} \prod_{l=1}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^{m_l l} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{U_l}{l!} \right)^{m_l} = \prod_{l=1}^{\infty} \exp\left(\frac{U_l z^l}{\lambda^{3l} l!} \right)$$

$$b_l = \frac{\lambda^3}{V} \frac{U_l}{l! \lambda^{3l}}$$

$b_1 = 1.$

$$\mathcal{Z}(\mu,V,T) = \prod_{l=1}^{\infty} \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} b_l z^l \right) = \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \right)$$

$$\frac{pV}{kT} = \log \mathcal{Z} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l$$

$$\frac{N}{V} = \frac{z}{V}\frac{\partial}{\partial z}\log \mathcal{Z} = \frac{1}{\lambda^3}\sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l$$

$$\begin{aligned}\sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l &= \sum_{l=1}^{\infty} B_l \left(\frac{N}{V}\right)^{l-1} \sum_{m=1}^{\infty} m b_m z^m \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{B_l}{\lambda^{3(l-1)}} \left(\sum_{n=1}^{\infty} n b_n z^n\right)^{l-1} \sum_{m=1}^{\infty} m b_m z^m \\ &= \left[1 + \frac{B_2}{\lambda^3}\left(z + 2b_2 z^2 + 3b_3 z^3 + ...\right) + \frac{B_3}{\lambda^6}\left(z + 2b_2 z^2 + 3b_3 z^3 + ...\right)^2 + ...\right] \\ &\quad \times \left[z + 2b_2 z^2 + 3b_3 z^3 + ...\right]\end{aligned}$$

$$z + b_2 z^2 + b_3 z^3 + ... = z + \left(\frac{B_2}{\lambda^3} + 2b_2\right) z^2 + \left(3b_3 + \frac{4b_2 B_2}{\lambda^3} + \frac{B_3}{\lambda^3}\right) z^3 + ...$$

$$B_2 = -\lambda^3 b_2 = -\frac{U_2}{2V} = -\frac{1}{2V}\int d^3 r_1 d^3 r_2 f\left(\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right) = -\frac{1}{2}\int d^3 r f(r)$$

$$B_3 = \lambda^6\left(4b_2^2 - 2b_3\right)$$

1.3.2 Fluctuations: basic models

Суть теории флуктуаций Гиббса (???)

(?? main idea??)
$w(\Lambda) \sim \exp \Delta S_{\Pi}(\Lambda)$

$$w \sim \exp\left(\frac{-\Delta T \Delta S + \Delta P \Delta V - \Delta\mu \Delta N}{T}\right). \qquad \text{Гаусс}$$

Выбирая соответствующие пары переменных, получаем искомые дисперсии, корреляторы $\overline{\Delta T^2}, \overline{\Delta V^2}, \overline{\Delta T \Delta V}$. (???)

$$w(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\left\langle x^2\right\rangle}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\left\langle x^2\right\rangle}\right) dx$$

Вероятность величине x иметь значение в интервале между x и $x + dx$ пропорциональна $e^{S(x)}$, $S(x)$-энтропия, формально рассматриваемая как функция точного значения x. Обозначив вероятность посредством $w(x)dx$, имеем

$$w(x) = \text{const} \cdot e^{S(x)}.$$

$$\Delta S \gg \frac{\hbar}{\tau T}$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \quad \left.\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right|_{x=0} < 0$$

$$S(x) = S(0) - \frac{\beta}{2}x^2,$$

Поэтому

$$w(x)dx = Ae^{-\frac{\beta}{2}x^2}dx.$$

(тут глубокая идея про энтропию.)

Флуктуации существенно определяются ансамблем:

$\langle \Delta\varepsilon^2 \rangle = 0;$	$\langle \Delta N^2 \rangle = 0$	микроканон
$\langle \Delta\varepsilon^2 \rangle = \tau^2(\partial E/\partial\tau)_V = \tau^2 C_V;$	$\langle \Delta N^2 \rangle = \tau\partial\langle N\rangle/\partial\mu$	кан, б.кан

Суть теории флуктуаций Эйнштейна (???)

Methods for computation fluctuations

We can consider minimal work make this fluctuations
(??? this is a powerful approach!???)

(??? Wick's theorem?)

Other useful properties of fluctuations

111. Распределение Гаусса для нескольких величин, усреднения, флуктуации

(just read Landau (???))

(one parameter) $$S - S_0 = -\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{n}\beta_{ik}x_i x_k \qquad w = A\exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k\right).$$

(many parameters) $$w = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}}\exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k\right).$$

$$X_i := -\frac{\partial S}{\partial x_i} = \beta_{ik}x_k, \quad \text{(Therm. mutual with } x_i\text{)}$$

Определим средние значения произведений $x_i X_k$:

$$\langle x_i X_k\rangle = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n_{12}}}\int ... \int x_l\beta_{kl}x_l \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k\right)dx_1 ... dx_n.$$

$\langle x_i X_k\rangle = \delta_{ik}.$
получим: $\beta_{kl}\langle x_l x_i\rangle = \delta_{ik},$
$\langle x_i x_k\rangle = \beta_{ik}^{-1},$

При гауссовом распределении вероятностей справедлива и обратная теорема: если $\langle x_1 x_2\rangle = 0$ (т. е. $\beta_{12}^{-1} = 0$), то флуктуации величин x_1 и x_2 статистически независимы.

(?? solve problems about exactly this!)

112. Флуктуации основных термодинамических величин

$w \sim \exp\Delta S_{\text{II}}$

ΔS_{n}-изменение энтропии при флуктуации. Согласно формуле $(20,8)$ имеем: $\Delta S_{\text{n}} = -R_{\min}/T_0$, $R_{\min}$ - минималтьная работа, необходимая для того, чтобы обратимым образом

произвести заданное изменение термодигамических величин данной малой части тела (по отношению к которой остальные части тела играют роль среды). Таким образом,

$$\omega \sim \exp\left(-\frac{R_{\min}}{T_0}\right).$$

Подставим сюда для $R_{\min}$ выражение

$$R_{\min} = \Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V,$$

(там разложение и пребразование)

$$\omega \sim \exp\left(\frac{\Delta P\Delta V - \Delta T\Delta S}{2T}\right).$$

$$\omega \sim \exp\left\{-\frac{C_v}{2T^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T(\Delta V)^2\right\}.$$

$$\left\langle(\Delta T)^2\right\rangle = \frac{T^2}{C_v}$$

$$\left\langle(\Delta V)^2\right\rangle = -T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S\Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S\Delta S.$$

$w \sim \exp\left\{\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S(\Delta P)^2 - \frac{1}{2C_p}(\Delta S)^2\right\}$.

$$\left\langle(\Delta S)^2\right\rangle = C_p,$$

$$\left\langle(\Delta P)^2\right\rangle = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S.$$

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

(тут на страницу вывод, словами напишу потом, пока лучше в теории это буду разбирать.)

$$\left\langle(\Delta v_x)^2\right\rangle = \frac{T}{M};$$

(и после этого параграфа начинается типичные задачи на флуктуации.)

113. Флуктуации в идеальных газах

$$\frac{\left\langle(\Delta N^2)\right\rangle^{1/2}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

$$\left\langle(\Delta N)^2\right\rangle = T\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V^*}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{z}dz}{e^{z-(\mu/T)}\pm 1}$$

$$\left\langle (\Delta n_k)^2 \right\rangle = T \frac{\partial \bar{n_k}}{\partial \mu}$$

Example: Fermi gas $\bar{n}_k = \left[e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} + 1 \right]^{-1}$.

$$\left\langle (\Delta n_k)^2 \right\rangle = \bar{n}_k \left(1 - \bar{n}_k\right).$$

Example: Bose gas

$$\left\langle (\Delta n_k)^2 \right\rangle = \bar{n}_k \left(1 + \bar{n}_k\right).$$

Example: Boltzmann gas
$\overline{n_k} = \exp\left[(\mu - \varepsilon_k)/T\right]$

$$\left\langle (\Delta n_k)^2 \right\rangle = \bar{n}_k \qquad \overline{n_k} \ll 1$$

$$\left\langle (\Delta E_{\Delta\omega})^2 \right\rangle = \hbar\omega \cdot E_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2 c^3 \left(E_{\Delta\omega}\right)^2}{V\omega^2 \Delta\omega}.$$

(?!?!? мб выше напишу абзац - в чем же суть?)

114. Формула Пуассона

Если выделенный в газе объем V достаточно мал, то число частиц в нем невелико, и представляет интерес рассмотрение также и больших флуктуаций, при которых $N - \bar{N}$ становится сравнимым с $\bar{N}$. Этот вопрос имеет смысл лишь в применении к больцмановскому газу, так как в газах Ферми или Бозе вероятность таких флуктуаций может стать заметной лишь в настолько малых объемах, что существенными становятся квантовые флуктуации.

$$w_N = \frac{\bar{N}^N \exp(-\bar{N})}{N!}. \qquad \text{(Poisson)}$$

Proof. $w_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{N_0 V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0}$.
(???)

□

(??????) формула Пуассона может быть получена и непосредственно из распределения Гиббса. Согласно последнему распределение N частиц газа, рассматриваемых одновременно, по различным квантовым состояниям определяется выражением

$$\exp\left\{\frac{\Omega + \mu N - \Sigma\varepsilon_k}{T}\right\}$$

$$w_N = \frac{e^{\Omega/T}}{N!} \left(\sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}\right)^N = \frac{e^{\Omega/T}}{N!} \left(\sum_k n_k\right)^N.$$

Теорема о равнораспределении

(очень важная теорема, в теории пропишу подробнее про нее.)

Examples of fluctuations

Fluctuations of a string:
(?? idea from Landau)
(??? ideas form Kardar and that plot!)

Для плоскости:

1.3.3 Correlation of fluctuations, FDT: basics

(окей, математику пока не написал тут, потому что не особо решал задачи про это. напишу потом или мб еще создам раздел!!!!)

General main FDT formulas

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty \alpha''(\omega) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} d\omega. \qquad \text{(FDT by Callen, Welton)}$$

ФДТ связывает флуктуации физических величин с диссипативными свойствами системы при внешнем воздействии на нее.

$\operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} = 2\left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/T}-1}\right\}$ - это средняя энергия (в единицах $\hbar\omega$) осциллятора при температуре T; член $1/2$ отвечает нулевым колебаниям.

$$T \gg \hbar\omega \qquad \Rightarrow \qquad \langle x^2 \rangle = \frac{2T}{\pi} \int_0^\infty \frac{\alpha''(\omega)}{\omega} d\omega = T\alpha(0) \qquad\qquad \operatorname{cth} x \approx \frac{1}{x}.$$

Где последний переход из-за Крамерса-Кронинга.

Еще одна форма:

$$S_x(f) = \frac{kT}{\pi^2 f^2} \operatorname{Re}\{\mathbb{Y}(f)\}, \qquad \mathbb{Y}(f) := i2\pi f \frac{x(f)}{F}.$$

S_x - the spectral density of the thermally induced fluctuations of the test mass surface read by the interferometer, T is the temperature, and f is the frequency of the fluctuations. $\mathbb{Y}(f)$ - the mechanical admittance, F is the (real) amplitude of a cyclic force applied to the system at frequency f, and $x(f)$ is the (complex) amplitude of the steady state response.

Обобщенный импеданс $Z(\omega) = -1/i\omega\alpha(\omega)$ - это коэффициент в соотношении $f_\omega = Z(\omega)\left(\dot{\overline{x}}\right)_\omega$.
(потом тут напишу, почему это одна и та же формула. Пока немного думал, и нет, я точно это не понимаю.)

General Kramers-Kronig relation

$$\text{p.v.} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{\pi} \frac{\operatorname{Im}\alpha(\Omega)}{\Omega - \omega} = \operatorname{Re}\alpha(\omega); \qquad \text{p.v.} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{\pi} \frac{\operatorname{Re}\alpha(\Omega)}{\Omega - \omega} = -\operatorname{Im}\alpha(\omega);$$

(??? I'll later explain, why)

Kubo formula

(I'll write from cond matter later)

Other about FDT

Proof of FDT by Landau

(в чем идея вывода???!!)

Пусть тело, к которому относится величина x, находится в некотором определенном $(n-\mathrm{m})$ стационарном состоянии.

$$\frac{1}{2}\left(\hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega\right)_{nn} = \frac{1}{2}\sum_m \left[\left(x_\omega\right)_{nm}\left(x_{\omega'}\right)_{mn} + \left(x_{\omega'}\right)_{nm}\left(x_\omega\right)_{mn}\right],$$

суммирование идет по всему спектру уровней энергии (ввиду комплексности оператора $\hat{x}_\omega$ два члена в квадратных скобках не совпадают друг с другом). Тут

$$\left(x_\omega\right)_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} x_{nm} e^{i(\omega_{nm}+\omega)t} dt = 2\pi x_{nm}\delta\left(\omega_{nm}+\omega\right), \qquad \omega_{nm} = \left(E_n - E_m\right)/\hbar.$$

Поэтому

$$\frac{1}{2}\left(\hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega\right)_{nn} = 2\pi^2 \sum_m \left|x_{nm}\right|^2 \left[\delta\left(\omega_{nm}+\omega\right)\delta\left(\omega_{mn}+\omega'\right) + \delta\left(\omega_{nm}+\omega'\right)\delta\left(\omega_{mn}+\omega\right)\right]$$

(?????)

$$\left(x^2\right)_\omega = \pi \sum_m \left|x_{nm}\right|^2 \left[\delta\left(\omega+\omega_{nm}\right) + \delta\left(\omega+\omega_{mn}\right)\right] \approx \pi\hbar\left|x_{nm}\right|^2 \left[\frac{d\Gamma}{dE_m} + \frac{d\Gamma}{dE'_m}\right],$$

(???? подумаю потом про это, пока не понял.)

Рассмотрим внешнее воздействие вида:

$$\hat{V} = -f\hat{x} = -\frac{1}{2}\left(f_0 e^{-t\omega t} + f_0^* e^{t\omega t}\right)\hat{x}$$

Вероятность перехода:

$$w_{mn} = \frac{\pi\left|f_0\right|^2}{2\hbar^2}\left|x_{mn}\right|^2\left\{\delta\left(\omega+\omega_{mn}\right) + \delta\left(\omega+\omega_{nm}\right)\right\}.$$

При каждом переходе система поглощает (или отдает) квант $\hbar\omega$. Тогда диссипативная функция:

$$Q = \sum_m w_{mn}\hbar\omega_{mn} = \frac{\pi}{2\hbar}\left|f_0\right|^2 \sum_m \left|x_{nm}\right|^2 \left\{\delta\left(\omega+\omega_{mn}\right) + \delta\left(\omega+\omega_{nm}\right)\right\}\omega_{mn}$$

$Q = \frac{\omega}{2}\alpha''(\omega)\left|f_0\right|^2$

$$\alpha''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar}\sum_m \left|x_{nm}\right|^2\left\{\delta\left(\omega+\omega_{nm}\right) + \delta\left(\omega+\omega_{mn}\right)\right\}.$$

Осталось усреднить и учесть температуру тела.

$$\left(x^2\right)_\omega = \pi \sum_{n,m} \rho_n \left|x_{nm}\right|^2 \left\{\delta\left(\omega+\omega_{nm}\right)+\delta\left(\omega+\omega_{mn}\right)\right\}, \qquad \rho_n = \exp\left(\frac{F-E_n}{T}\right)$$

$$\begin{aligned}\left(x^2\right)_\omega &= \pi \sum_{m,n} \left(\rho_n+\rho_m\right)\left|x_{nm}\right|^2 \delta\left(\omega+\omega_{nm}\right) = \\ &= \pi \sum_{m,n} \rho_n \left(1+e^{\hbar\omega_{nm}/T}\right)\left|x_{nm}\right|^2 \delta\left(\omega+\omega_{nm}\right) = \\ &= \pi \left(1+e^{-\hbar\omega/T}\right) \sum_{m,n} \rho_n \left|x_{nm}\right|^2 \delta\left(\omega+\omega_{nm}\right).\end{aligned}$$

Аналогично (?????)

$$\alpha'' = \frac{\pi}{\hbar}\left(1-e^{-\hbar\omega/T}\right) \sum_{m,n} \rho_n \left|x_{nm}\right|^2 \delta\left(\omega+\omega_{nm}\right)$$

Таким образом,

$$\left(x^2\right)_\omega = \hbar\alpha'' \operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T} = 2\hbar\alpha''\left\{\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\hbar\omega/T}-1}\right\}.$$

Осталось проинтегрировать, чтобы выйти из Фурье. (???? а почему это не преобр. Фурье, тогда там экспонента должна же быть7???)

(а дальше то же, но в другой форме!что пока не актуально)

$$x_\omega = \alpha(\omega) f_\omega,$$

$$\left\langle x_\omega x_{\omega'}\right\rangle = \alpha(\omega)\alpha\left(\omega'\right)\left\langle f_\omega f_{\omega'}\right\rangle,$$

$$\left(x^2\right)_\omega = \alpha(\omega)\alpha(-\omega)\left(f^2\right)_\omega = \left|\alpha(\omega)\right|^2\left(f^2\right)_\omega.$$

$$\left(f^2\right)_\omega = \frac{\hbar\alpha''(\omega)}{\left|\alpha(\omega)\right|^2} \operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}.$$

(???? эту формулу применять можно, а как???)

О связи с квазистационарными флуктуациями

(и тут абзац про связи с флуктуациями, пока эту связь не понимаю, и не до нее. Конец 124го параграфа.)

$$\dot{x} = -\lambda\left(x-\frac{f}{\beta T}\right),$$

$$-i\omega\alpha(\omega) f_0 = -\lambda\alpha(\omega) f_0 + \frac{\lambda}{\beta T} f_0,$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\lambda}{\beta T(\lambda - i\omega)}.$$

По ФДТ находим теперь

$$\left(x^2\right)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta\left(\lambda^2+\omega^2\right)} \frac{\hbar\omega}{2T} \operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}.$$

Для $y = \lambda f/T\beta$ (???)

$$\left(y^2\right)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta}\frac{\hbar\omega}{2T} \operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T},$$

2 Typical Models in a Nutshell

2.1 Typical illustrative models

(!!!!!добавлю графики на многие!!!)

Осцилляторы

Для системы N линейных осцилляторов:

$$
\begin{aligned}
&u := E/N\hbar\omega;\\
&\frac{\sigma}{N} = (1+u)\ln(1+u) - u\ln u (\approx \ln u, u \gg 1),\\
&\tau^{-1} = \ln\frac{1+u}{u}\\
&u = \left(e^{1/\tau}-1\right)^{-1}\left(u+\frac{1}{2} = \frac{1}{2}\coth\frac{1}{2\tau}\right),\\
&\frac{\sigma}{N} = \frac{u}{\tau} - \ln\left(1-e^{-1/\tau}\right);\\
&\mu = \tau\ln\left(1-e^{-1/\tau}\right)
\end{aligned}
$$

(??? задача Аминова)

Для осциллятора в равновесии $\langle \hat{a}^+\hat{a}\rangle = \left(e^{\text{hю/T}}-1\right)^{-1}$,

$$\left\langle e^{ik\hat{x}}\right\rangle = \exp\left(-\frac{k^2\hbar}{4m\omega}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}\right).$$

При $T=0$ она переходит в выражение $\langle 0|e^{ikx}|0\rangle$ для амплитуды эффекта Мессбауэра. (??? это задача из каталога, потом додумаю)

Двухуровневые системы

Для системы N спинов $S=1/2$, используя формулу (1.12) и формулу Стирлинга, получаем

$$
\begin{aligned}
\sigma(N,m) = \ln\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}+m\right)!\left(\frac{N}{2}-m\right)!} =\\
= N\ln N - \left(\frac{N}{2}+m\right)\ln\left(\frac{N}{2}+m\right) - \left(\frac{N}{2}-m\right)\ln\left(\frac{N}{2}-m\right)
\end{aligned}
$$

$u := m/N$

$$\sigma(N,u)/N = -(1/2+u)\ln(1/2+u) - (1/2-u)\ln(1/2-u)$$

При $|u| << 1/2$, $\sigma/N = \ln 2 - 2u^2$, согласуется с гауссовым приближением (1.13) для $g(N,m)$.

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial(\sigma/N)}{\partial u}\right)_N = \ln\frac{1/2-u}{1/2+u}, \text{ откуда } u = -(1/2)\,\text{th}(1/2\tau)$$

$$\frac{\sigma}{N} = \frac{\ln\left(1+e^{1/\tau}\right)}{1+e^{1/\tau}} + \frac{\ln\left(1+e^{-1/\tau}\right)}{1+e^{-1/\tau}} = \ln\left(2\cosh\frac{1}{2\tau}\right) - \frac{1}{2\tau}\tanh\frac{1}{2\tau}$$

О типичных спиновых моделях

(!!!решу как буду тренироваться это еще раз!!!)

Система невзаимодействующих двухуровневых атомов

Если из N атомов возбуждены M, то $E = \varepsilon M$,

$$\Delta\Gamma = C_N^M = \frac{N!}{M!(N-M)!}. \qquad S = \ln \Delta\Gamma = -N(n \ln n + (1-n)\ln(1-n)) \qquad n := M/N$$

Равновесная доля возбужденных атомов $\bar{n}$ определяется из $1/T = dS/dE$:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{1-\bar{n}}{\bar{n}}.$$

Т.е. из-за ограниченности спектра атомов сверху число возбужденных атомов $\bar{n}$ и энергия системы E:

$$n \propto E \propto \left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{T}}\right)^{-1}$$

ограничены сверху, а температура T может быть отрицательной. (?????)

N спинов $s_i = \frac{1}{2}$ в магнитном поле.

$$\hat{H} = -2\mu B \sum_{i=1}^{N} \left(s_i^z - \frac{1}{2} \right).$$

Если $(N - M)$ спинов возбуждены,

$$\Delta\Gamma_M = \frac{N!}{M!(N-M)!} \approx \frac{N^N}{M^M (N-M)^{N-M}}$$

$$S(E) = k \log \left(\frac{N!}{N_\uparrow! \, (N - N_\uparrow)!} \right)$$

Подставив приближение, можно прийти к достаточно большой формуле.

here $E = N\varepsilon$

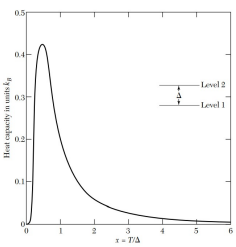
$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k}{\epsilon} \log \left(\frac{N\epsilon}{E} - 1 \right)$$

We can also invert this expression. If the system has temperature T, the fraction of particles with spin up is given by

$$\frac{N_\uparrow}{N} = \frac{E}{N\epsilon} = \frac{1}{e^{\epsilon/kT} + 1}$$

Энтропия имеет вид такого горба-параболы (см. Тонга)

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{N\epsilon^2}{kT^2} \frac{e^{\epsilon/kT}}{\left(e^{\epsilon/kT} + 1\right)^2}$$



(аномалия Шоттки)

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta E_n} = 1 + e^{-\beta\epsilon} = 2e^{-\beta\epsilon/2}\cosh(\beta\epsilon/2)$$

$$Z = 2^N e^{-N\beta\epsilon/2}\cosh^N(\beta\epsilon/2)$$

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z = \frac{N\epsilon}{2}(1-\tanh(\beta\epsilon/2))$$

О других типичных иллюстративных моделях

Газ магнитных моментов

(см. задачу из Белоусова)

Газ дипольных моментов

(см. задачу Арсеева)

Hard sphere gas

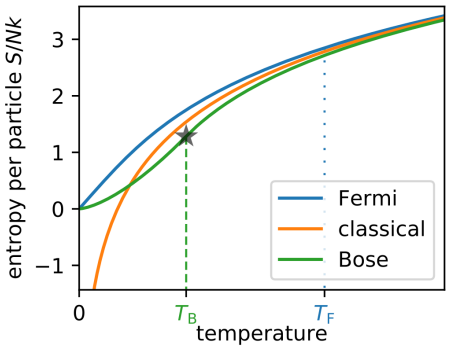
(see Kardar)

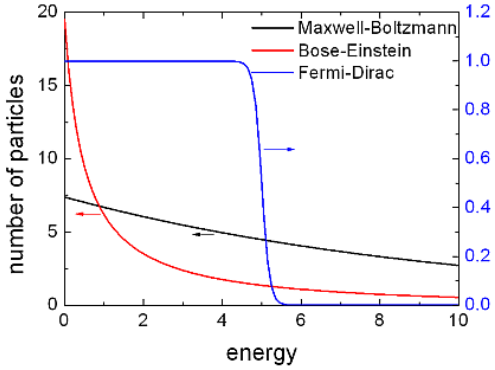
2.2 Gases

2.2.1 Overview of ideal gases, thermodynamic processes

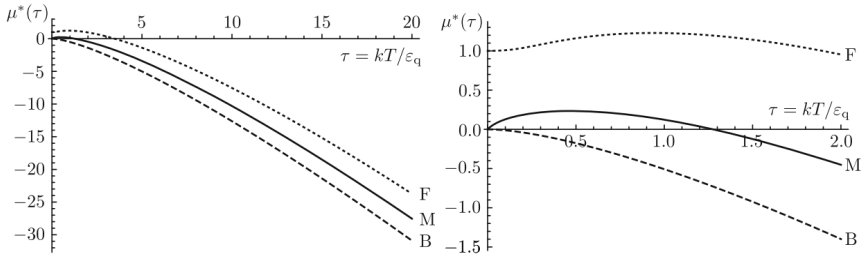
(тут для Овчинкина раздел, а также из ЛЛ5 не такие фундаментальные, но важные модели тут укажу. Для этих тем также есть отдельная запись по термодинамике.)

Main properties of ideal gases

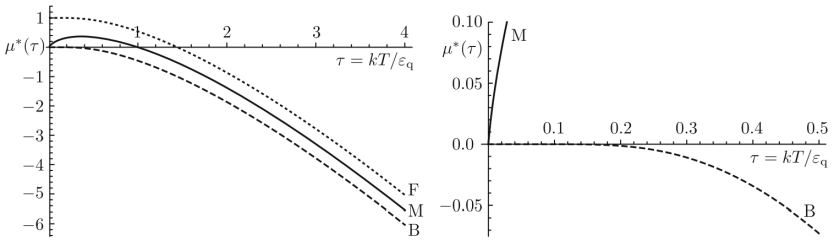




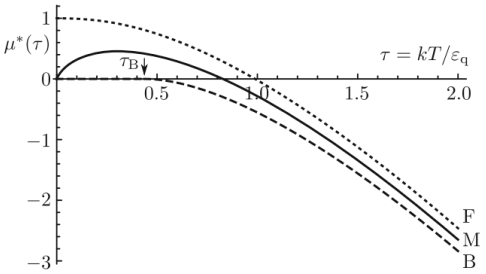
1D



2D



3D



Main properties of Boltzmann gases

$$\rho = \frac{\mu p}{RT} \qquad \text{Менделеева-Клапейрона}$$

$$Tp^{\frac{1}{\gamma}-1} = \text{ const}, \qquad \gamma = \frac{C_p}{C_V} gt,$$

$$\frac{dT}{T} = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{dp}{p}$$

$$H(q,p) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$Q_N = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m k T)^{\frac{3N}{2}}.$$

$$F = -kTN \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \text{ const} \right).$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kTN\frac{1}{V/N}\frac{1}{N} = \frac{kTN}{V}$$
$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = kT\left(\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \text{const}\right) + \frac{3}{2}kN$$

В сосуде с равновесным максвелловским газом давление газа на стенку, считая удары молекул о стенку абсолютно упругими равно nkT.

Proof. Пусть все молекулы летят с одинаковыми скоростями v под углом θ к нормали. Тогда за одну секунду на единицу площади стенки попадает $nv\cos\theta$ молекул, каждая из которых передает стенке импульс $2mv\cos\theta$. Следовательно, суммарный передаваемый импульс равен $2mnv^2\cos^2\theta$,

$$p = 2mn\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int\limits_0^\infty v^4\exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\}dv\int\limits_0^{\pi/2}\sin\theta\cos^2\theta d\theta\int\limits_0^{2\pi}d\varphi = nkT.$$

□

(про вылет из отверстия - тоже типичная тема, см задачу Жукарева 11.3, потом допишу)

Процесс Джоуля-Томсона

Ультрарелятивистский газ

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \mathrm{c}|\mathbf{p}|,$$

$$U = 3NkT$$
$$p = \frac{NkT}{V}$$

Насыщенный пар

Other properties of ideal gases

Влияние потенциальных ловушек на газы

(типичные задачи про это, коротко опишу методы для этого и основные результаты)

Counting relativistic ферми- и бозе- газов

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{E(q)/T}\pm 1}, \qquad E(q) = \sqrt{m^2+q^2}$$
$$\rho = g\int\frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3}E(\mathbf{p})f(\mathbf{q}) = \frac{g}{2\pi^2}\int\limits_0^\infty q^2 f(q)dq,$$

g is the degeneracy ($g = 2s+1$ for massive particles, 2 for photons, 1 for scalars or neutrinos).

$$\rho = \frac{g}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{q^2\sqrt{q^2+m^2}}{\exp\left[\left(m^2+q^2\right)^{1/2}/T\right]\pm 1}dq = \frac{g}{2\pi^2}T^4\int_0^\infty \frac{x^2\sqrt{x^2+(m/T)^2}}{e^{\sqrt{(m/T)^2+x^2}}\pm 1}dx \qquad x := q/T$$

$$\rho \equiv \frac{g}{2\pi^2}T^4 I_\pm\left(\frac{m}{T}\right) \qquad \xi = m/T$$

The total density is the sum of this over all of the species present. A general expression for $I_\pm(\xi)$ is hard but we can do two limiting cases. Case I: $\xi \to 0$. In this case the integral reduces to

$$I_\pm(0) = \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x \pm 1}dx, \qquad \begin{aligned} I_-(0) &= \frac{\pi^4}{15}. \\ I_+(0) &= \frac{7}{8}I_-(0). \end{aligned}$$

So if all of the species of interest are effectively massless ($m \ll T$) we can write

$$\rho_{\text{tot}} = \sum_X \rho_X = \sum_X \frac{g_X}{2\pi^2}T^4 I_\pm(0) = \frac{\pi^2 T^4}{30}\sum_X g_X \begin{cases} 1 & \text{bosons} \\ 7/8 & \text{fermions} \end{cases}$$

The summation is often given the letter $g_\star$. Case II: $\xi \gg 1$, i.e. $m \gg T$. In the absence of a chemical potential we expect very few particles of this species. Let's see how few.

$$I_\pm(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^2\sqrt{x^2+\xi^2}}{e^{\sqrt{x^2+\xi^2}}\pm 1}dx.$$

In the denominator the exponential dominates, and increases rapidly if x is comparable to ξ, so only $x \ll \xi$ contributes. Then can replace the square root in the numerator by ξ:

$$I_\pm(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^2\xi}{e^{\sqrt{x^2+\xi^2}}}dx. \overset{x\ll\xi}{=} \int_0^\infty \frac{x^2\xi}{e^{\xi+x^2/(2\xi)}}dx = \xi e^{-\xi}\int_0^\infty x^2 e^{-x^2/(2\xi)}dx = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\xi^{5/2}e^{-\xi}.$$

(????)

$$\frac{I_\pm(\xi)}{I_-(0)} = \frac{15}{2^{1/2}\pi^{7/2}}\xi^{5/2}e^{-\xi} \ll 1$$

so we conclude that a massive species ($m \gg T$) contributes much less to the energy density than the massless ($m \ll T$) species.

If in between, must do numerically. Case I is good to $\sim 10\%$ for $m/T < 0.95$, but for Case II to be valid one needs $m/T > 35$. In any case we can define a generalized $g_\star$,

$$g_\star = \sum_X g_X \frac{I_\pm(\xi)}{I_-(0)}$$

(???)

(here about 2D relativistic gas, some comments and ideas)

2.2.2 Gases with internal DOF, Van der Waals gas

Boltsmann gases with internal degrees of freedom

$$T_{\text{пост}} \approx 10^{-2}\text{ K}, \quad \ll \quad T_{\text{выр}} \approx 10\text{ K}, \quad \ll \quad T_{\text{вр}} \approx 10^{3}\text{ K}, \quad \ll \quad T_{\text{кол}} \approx 10^{4}\text{ K}, \ll I, D.$$

$$T_{\text{пост}} \approx \hbar^2/mV^{2/3}$$

(!??? абзацы со смыслом каждой температуры тут!)
В термодинамическом пределе $T_{\text{пост}} \approx 0$.

$$\zeta = \zeta_{\text{пост}} + \zeta_{\text{эл}} + \zeta_{\text{вр}} + \zeta_{\text{кол}} \ldots$$

$$c_V = c_{\text{пост}} + c_{\text{эл}} + c_{\text{вр}} + c_{\text{кол}} \ldots$$

(add plots for heat capacitance (step one))
В области температур, приближающихся к энергиям ионизации I и диссоциации D, теплоемкость перестает зависеть от T.

$$\mu_{\text{high } T} = \varepsilon_0 + T\ln\frac{N}{V} - c_V T\ln T - \zeta T$$

$$Z = z_0^N;$$

$$z_0 = \sum_n e^{-\varepsilon_n/T} = \int g(\varepsilon)e^{-\varepsilon/T}d\varepsilon$$

$$d\tau = \prod_{i=1}^{N}\prod_{\alpha=1}^{d}\frac{dp_{\alpha i}dq_{\alpha i}}{2\pi\hbar} = \prod_{i=1}^{N}\frac{d\mathbf{p}_i d\mathbf{q}_i}{(2\pi\hbar)^d}$$

$$Z_{\text{кл}} = \frac{z_0^N}{N!},$$

$z_0 = \int \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^d}e^{-\varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{q})/T} = \int g(\varepsilon)e^{-\varepsilon/T}d\varepsilon; \qquad g(\varepsilon) = \int \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^d}\delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{q}));\ N! \approx (N/e)^N,$

$$Z_{\text{кл.}} = \left(\frac{ez_0}{N}\right)^N$$

$$\varepsilon_n(\mathbf{p}) \equiv \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \varepsilon_n^{(\text{вн})}$$

$$z_0 = z_0^{\text{kin}} z_0^{(\text{вн})} = z_0^{(\text{вн})}\int d^3r \int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}e^{-p^2/2mT} = V\left(\frac{mT}{2\pi h^2}\right)^{3/2} z_0^{(\text{вн})}$$

$$z_0^{(\text{вн})} := \sum_n e^{-\varepsilon_n^{(\text{вн})}/T} = e^{-f(T)/T}$$

$$F(T,V) = -NT\ln\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} + Nf(T)$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V}$$

$$\Phi(P,T) \equiv F + PV = NT\ln\frac{P}{T}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} + Nf(T) = N\mu(P,T)$$

$$S \equiv -\partial F/\partial T = N \ln \frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} + \frac{3}{2}N - Nf'(T);$$

$$E \equiv F + TS = \frac{3}{2}NT - NTf'(T)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{N}{z_0} e^{-\varepsilon/T}$$

$ez_0/N = e^{-F/NT}$,

$$\frac{z_0}{N} = e^{-(F+NT)/NT} = e^{-(F+PV)/NT} = e^{-\Phi/NT} = e^{-\mu/T}$$

$$S = \int d\tau f \ln \frac{e}{f}$$

$$Z_{\text{кл}} = \left(\frac{ez_0}{N}\right)^N$$

$$z_{\text{пост}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\int_0^\infty e^{-\frac{x^2}{2mT}} dx\right)^3 = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

$$z_{el} = g_0 e^{-\varepsilon_0/T}$$

$$z_{\text{вр}} = 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{IT}} \qquad \text{little } T$$
$$z_{\text{вр}} = \frac{2IT}{\hbar^2}, \qquad \text{big } T$$

$$F(T,V) = -NT \ln \frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} + Nf(T)$$

$$f_{\text{эл}} = \mu_{\text{эл}} = \varepsilon_0 - T \ln g_0,$$

$$F_{\text{вращ}} = ???$$

$$\mu_{\text{посm}} = -T \ln \frac{z_{\text{посm}}}{N},$$

$$\mu = \varepsilon_0 + T \ln \frac{N}{g_0 V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}$$

$$\mu = \varepsilon_0 + T \ln \frac{N}{V} - c_V T \ln T - \zeta T$$

$$\zeta_{\text{пост}} = \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right); \qquad \zeta_{\text{эл}} = \ln g_0; \qquad \zeta_{\text{вр}} = \ln \frac{2I}{\hbar^2} \qquad \zeta_{\text{кол}} = -\ln \hbar\omega$$

$$\zeta_{\text{пост}} + \zeta_{\text{вр}} + \zeta_{\text{кол}} = \ln\left[\frac{I}{\hbar^6\omega}\left(\frac{m}{\pi}\right)^{3/2}\right]$$

количественно?
$f = -T\ln z$:

$$f = f_{\text{пост}} + f_{\text{эл}} + f_{\text{вр}} + f_{\text{кал}} + \ldots$$

Поступательной свободной энергии $f_{\text{пост}}$ соответствуют следующие величины «на одну молекулу»:

$$f_{\text{пост}} = -T\ln\frac{z_{\text{пост}}\, e}{N},$$

Degenerations

(comparisons of them!)

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$$

(about degeneration of spatial motion)
Считаем $Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$ при $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mT}}$: (??)

$$Z_1 = \sum_{n=1,m,2}^{L} e^{-K\left(n_n^2+n_n^2+n_n^2\right)} = \left(\sum_n e^{-K_n n^2}\right)^3 = \left(-1 + 2\sum_{n\geqslant 0} e^{-Kn^2}\right)^3$$

Суммируем по Пуассону через фурье-преобразование!

(about degrees of freedom for molecules)

Rotations

$$L_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I\left(\dot\theta^2 + \sin^2\theta\dot\phi^2\right)$$

$$p_\theta = \frac{\partial L_{\text{rot}}}{\partial\dot\theta} = I\dot\theta, \qquad p_\phi = \frac{\partial L_{\text{rot}}}{\partial\dot\phi} = I\sin^2\theta\dot\phi$$

$$H_{\text{rot}} = \dot\theta p_\theta + \dot\phi p_\phi - L = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I\sin^2\theta}$$

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2}\int d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi e^{-\beta H_{\text{rot}}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2}\sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}}\int_0^\pi d\theta\sqrt{\frac{2\pi I\sin^2\theta}{\beta}}\int_0^{2\pi} d\phi = \frac{2IkT}{\hbar^2}$$

$$E_{\text{rot}} = kT$$

$Z_1 = Z_{\text{trans}}\, Z_{\text{rot}} \sim (kT)^{5/2}$,
$E = \frac{5}{2}NkT$

$$C_V = \frac{5}{2}kN$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad j = 0, 1, 2, ...$$

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta\hbar^2 j(j+1)/2I}$$

$$Z_{\text{rot}} \approx \int_0^{\infty} dx (2x+1) e^{-\beta\hbar^2 x(x+1)/2I} = \frac{2I}{\beta\hbar^2}$$

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

and the partition function is

$$Z_{\text{vib}} = \sum_n e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_n e^{-\beta\hbar\omega n} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega/2)}$$

$\beta\hbar\omega \ll 1 \qquad \Rightarrow \qquad Z_{\text{vib}} \approx 1/\beta\hbar\omega$
$\beta\hbar\omega \gg$
$Z_{\text{vib}} \approx e^{-\beta\hbar\omega/2}$.

$$E_{\text{vib}} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z_{\text{vib}} \approx \frac{\hbar\omega}{2}$$

Vibrations

$$H_{\text{vib}} = \frac{p_\zeta^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \zeta^2$$

$$Z_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int d\zeta dp_\zeta e^{-\beta H_{\text{vib}}} = \frac{kT}{\hbar\omega}$$

$$E_{\text{vib}} = kT$$

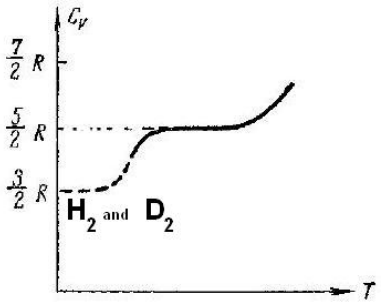
$$C_V = \frac{7}{2} Nk$$

Квантование энергии

Если бы не было квантования энергии, то закон равнораспределения (теплоемкости) по степеням свободы:

$$U = l\frac{RT}{2}, \quad C_V = l\frac{R}{2}, \quad C_P = (l+2)\frac{R}{2}, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{l+2}{l}$$

l - число поступательных и вращательных степеней свободы молекулы плюс удвоенное число колебательных степеней свободы.



$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{t}} \ll \Delta\varepsilon_{\mathrm{r}} \ll \Delta\varepsilon_{\mathrm{v}}$$

$$T_{\mathrm{t}} \ll T_{\mathrm{r}} \ll T_{\mathrm{v}}$$

теплоемкости

$$c_{\text{пост}} = 3/2$$

$$c_{\text{эл}} = 0$$

$$c_{\text{вращ}}(\text{low } T) = 3\left(\frac{\hbar^2}{IT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{IT}} \qquad c_{\text{вращ}}(\text{high } T) = 1$$

$$c_{\text{кол}} = \left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^2 \mathrm{sh}^{-2}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)$$

Taking into account other properties of a gas

Одноатомный газ. Влияние электронного момента
(???? maybe see Landau)

Van der Waals gas: main properties

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NT.$$

(??? тут качественные объяснения, почему такая модификация!?!?!?!?!)

Van der Waals gas: derivations

Derivations from Landau

(??? а как ее вывести из общей многочастичной задачи???)

$$\frac{U_0}{T} \ll 1.$$

(???)

U_{12} - функция только расстояния r между атомами, пишем в интеграле $dV = 4\pi r^2 dr$. Разбивая область интегрирования по dr на две части, пишем:

$$B(T) = 2\pi \int_0^{2r_0} \left(1 - e^{-U_{12}/T}\right) r^2 dr + 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} \left(1 - e^{-U_{12}/T}\right) r^2 dr.$$

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{N^2}{V}(bT - a)$$

$$\Phi = \Phi_{\text{ид}} + NP\left(b - \frac{a}{T}\right).$$

Искомую интерполяционную формулу можно получить из формулы $(76, 3)$, которая сама по себе не удовлетворяет необходимым условиям, так как не учитывает ограниченную сжимаемость вещества. Подставим в $(76, 3)$ выражение для $F_{\text{ид}}$ из $(42, 4)$. Мы получим тогда

$$F = Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N} - NT\left(\ln V - \frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2 a}{V}.$$

$$C_p - C_v = \frac{N}{1 - \frac{2Na}{TV^3}(V - Nb)^2}$$

Virial expansion (????)

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} + B_2(T)\frac{N^2}{V^2} + B_3(T)\frac{N^3}{V^3} + \ldots$$

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j} U\left(r_{ij}\right) \qquad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

$$\begin{aligned} Z(N,V,T) &= \frac{1}{N!}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int \prod_{i=1}^{N} d^3p_i d^3r_i e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{N!}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int \prod_i d^3p_i e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m} \int \prod_i d^3r_i e^{-\beta \sum_{j<k} U\left(r_{jk}\right)} \\ &= \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int \prod_i d^3r_i e^{-\beta \sum_{j<k} U\left(r_{jk}\right)} \end{aligned}$$

$$e^{-\beta \sum_{j<k} U\left(r_{jk}\right)} = 1 - \beta \sum_{j<k} U\left(r_{jk}\right) + \frac{\beta^2}{2} \sum_{j<k,l<m} U\left(r_{jk}\right) U\left(r_{lm}\right) + \ldots \qquad \text{cumulant ex-sion}$$

$$f(r) = e^{-\beta U(r)} - 1 \qquad \text{Mayer f function}$$

$$\begin{aligned} Z(N,V,T) &= \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int \prod_i d^3r_i \prod_{j>k} (1 + f_{jk}) \qquad f_{ij} = f\left(r_{ij}\right) \\ &= \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int \prod_i d^3r_i \left(1 + \sum_{j>k} f_{jk} + \sum_{j>k,l>m} f_{jk} f_{lm} + \ldots\right) \end{aligned}$$

$$\int \prod_{i=1}^{N} d^3 r_i f_{12} = V^{N-2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 f\left(r_{12}\right) = V^{N-1} \int d^3 r f(r)$$

$$Z(N,V,T) = \frac{V^N}{N!\lambda^{3N}} \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3 r f(r) + ...\right)$$
$$= Z_{\text{ideal}} \left(1 + \frac{N}{2V} \int d^3 r f(r) + ...\right)^N$$

$Z_{\text{ideal}} = V^N / N! \lambda^{3N}$.

$$F = -kT \log Z = F_{\text{ideal}} - NkT \log \left(1 + \frac{N}{2V} \int d^3 r f(r)\right)$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{N}{2V} \int d^3 r f(r) + ...\right)$$
$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{N}{2V} \int d^3 r f(r)$$

$$\int d^3 r f(r) = \int_0^{r_0} d^3 r(-1) + \int_{r_0}^{\infty} d^3 r \left(e^{+\beta U_0 (r_0/r)^6} - 1\right) \approx$$
$$\approx -4\pi \int_0^{r_0} dr r^2 + \frac{4\pi U_0}{kT} \int_{r_0}^{\infty} dr \frac{r_0^6}{r^4} =$$
$$= \frac{4\pi r_0^3}{3} \left(\frac{U_0}{kT} - 1\right)$$
$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{N}{V} \left(\frac{a}{kT} - b\right)$$
$$a = \frac{2\pi r_0^3 U_0}{3} \quad , \quad b = \frac{2\pi r_0^3}{3}$$

$$kT = \frac{V}{N} \left(p + \frac{N^2}{V^2} a\right) \left(1 + \frac{N}{V} b\right)^{-1} \approx \left(p + \frac{N^2}{V^2} a\right) \left(\frac{V}{N} - b\right)$$
$$p = \frac{NkT}{V - bN} - a \frac{N^2}{V^2}$$

$$\frac{1}{N!} \prod_{m=1}^{N} (V - m\Omega) \approx \frac{V^N}{N!} \left(1 - \frac{N^2}{2} \frac{\Omega}{V} + ...\right) \approx \frac{1}{N!} \left(V - \frac{N\Omega}{2}\right)^N$$

Virial expansion by Landau (????)

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{NB(T)}{V} + \frac{N^2 C(T)}{V^2} + ...\right).$$

$$e^{-\Omega T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{uN,T} \int e^{-E_N(p,q)'T} d\Gamma_N$$

$$\xi = \frac{e^{\mu T}}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{-p^2;2mT}d^3p = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\mu T}.$$

$$\xi = \frac{P_{\text{i g}}}{T},$$

$$\Omega = -T\ln\left\{1 + \xi V + \frac{\xi^2}{2!}\iint e^{-U_{12}T}dV_1dV_2 + \frac{\xi^3}{3!}\iiint e^{-U_{123}T}dV_1dV_2dV_3 + ...\right\}.$$

$$P = T\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_n}{n!}\xi^n$$

$$J_1 = 1, \quad J_2 = \int\left(e^{-U_{12}T} - 1\right)dV_2, \quad J_3 = \iint\left(e^{-U_{123}T} - e^{-U_{12}T} - e^{-U_{13}T} - e^{-U'_{23}T} + 2\right)dV_2dV_3$$

(?? там еще по диаграммам какие-то разложения можно делать, как Кирилл говорил) (пока полностью не разобрался, но как-то так можно сделать.)
(??? насколько на самом деле можно получать полезные формулы с таким подходом - потом додумаю.)

Связь вириального коэффициента с амплитудой рассеяния по Ландау

(???? строчка, в чем суть???)

$$\Omega = -T\ln\left\{1 + \sum_n e^{(\mu - E_{1n})/T} + \sum_n e^{(2\mu - E_{2n})/T}\right\}$$

$$Z^{(2)} = Ve^{2\mu/T}\left(\frac{mT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\sum e^{-\varepsilon/T}.$$

$$\Omega = \Omega_{\text{ид}} - TVe^{2\mu/T}\left(\frac{mT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} Z_{\text{вз}}\,.$$

$$F = F_{\text{ид}} - T\frac{8N^2}{V}\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} Z_{\text{вз}}\,.$$

$$\psi = \frac{\text{const}}{r}\cdot\sin\left(\frac{p}{\hbar}r - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right)$$

где фазы $\delta_l = \delta_l(p)$ зависят от конкретного вида поля $U_{12}(r)$ (см. III, § 33). Положим формально, что область изменения расстояния r ограничена весьма большим, но конечным значением R. Тогда импульс p сможет принимать лишь дискретный ряд значений, определяющихся граничным условием, требующим обращения ψ в нуль при $r = R$:

$$\frac{p}{\hbar}R - \frac{l\pi}{2} + \delta_l = s\pi$$

s-целые числа. Но при большом R ряд этих значений очень густ, и в сумме

$$\sum_{\mathbf{p}} e^{-p^2/mT}$$

можно перейти к интегрированию. Для этого при заданном l умножаем суммируемое выражение на

$$ds = \frac{1}{\pi}\left(\frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp}\right)dp$$

(???!!!наверное, фундаментально это важный параграф, но пока не до него.)

Features of some gas models with internal DOF

Двухатомный газ с молекулами из различных атомов. Вращение молекул

Двухатомный газ с молекулами из одинаковых атомов. Вращение молекул

Квантовые поправки к вращательной теплоёмкости двухатомной молекулы.

(Любшин тоже что-то про это говорил, допишу потом)

Двухатомный газ. Колебания атомов

Двухатомный газ. Влияние электронного момента

О трехатомных газах

(discuss their features)

О многоатомных газах

(discuss their features)

Different Configurations with ideal gas

(add experience from solving problems)

Одноатомный газ во внешнем потенциале

поступательный вклад уже известен во все, его берем из параграфов выше.
для оставшегося вклада за счет потенциальной энергии считаем интеграл

$$\int\limits_V dx^3 e^{-U(x,y,z)/T}$$

в итоге во все слагаемые происходит добавка.

Finding properties of different real gases

Квантовые поправки к теплоёмкости метана.

2.2.3 Magnetism of Gases

Обзор магнитных свойств и методов их описаний

(итоги и обзор методов, 1 страница.)
(then, there are statements for 1/2-2/3 of a page, in which material there are which properties. there will be a special subsubsection for this)

Paramegnetism

(Пухов потом просто сказал, что типа так все-таки нельзя делать, так что я и остановился, потом разберусь лучше.)

В реальности же числа заполнения вырожденного газа не малы, и статистическая сумма газа не факторизуется.

О законе Кюри и парамагнетизме

В высокотемпературном пределе $T \gg T_{\text{выр}}$ электронный газ больцмановский, его статистическая сумма факторизуется, поэтому вычисляем её для одной частицы в поле $\mathcal{B}$. Парамагнетизм происходит за счет собственного момента электрона $\mu_B = e\hbar/2mc$. Его энергия в поле $E = \pm\mu_B\mathcal{B}$,

$$z = e^{-\frac{\mu_B B}{T}} + e^{\frac{\mu_B B}{T}} = 2\,\mathrm{ch}\,x, \qquad x \equiv \mu_B\mathcal{B}/T$$
$$f = -T\ln z = -T\ln(2\,\mathrm{ch}\,x),$$
$$m = -\left(\frac{\partial f}{\partial \mathcal{B}}\right) = \mu_B\frac{\partial}{\partial x}\ln(2\,\mathrm{ch}\,x) = \mu_B\ \mathrm{th}\ x.$$

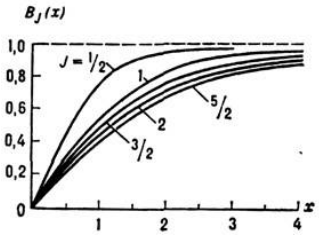
То есть в нулевом поле ($x = 0$) температура «размешивает» моменты электронов по направлениям, и магнитный момент газа отсутствует. При небольших полях $\mu_B\mathcal{B} \ll T$ наведённый магнитный момент линеен по полю, и удобно ввести восприимчивость χ в расчете на одну частицу

$$\chi = \lim_{\mathcal{B}\to 0} m/\mathcal{B}.$$

Тут

$$m = \chi \cdot \mathcal{B},$$

$\chi = \mu_B^2/T$.



При дальнейшем увеличении поля происходит «насыщение» магнитного момента, когда все магнитные моменты (и спины) электронов выстраиваются по (против) полю. Для этого необходимо, чтобы зеемановская энергия электронов была много больше температуры $\mu_B B \gg T$.

Для произвольного спина S: статистическая сумма содержит $2s+1$ слагаемых, вместо th x получится функция Бриллюэна:

$$m = \mu_B g_s s\mathbb{B}_s(x). \qquad x := \mu_B g_s s\mathcal{B}/T, \qquad g_s \text{ - Lande,}$$
$$\mathbb{B}_s(x) := \left(1+\frac{1}{2s}\right)\mathrm{cth}\left(1+\frac{1}{2s}\right)x - \frac{1}{2s}\,\mathrm{cth}\,\frac{x}{2s}$$
$$\mathbb{B}_{B\ll T}(x) = \frac{s+1}{3s}x + \ldots \qquad x \ll 1,$$
$$\mathbb{B}_{B\gg T} = \mathrm{cth}\,x - \frac{1}{x} \equiv \mathbb{L}(x) \qquad s \gg 1, \qquad \text{(Langevein)}$$

Тогда

$$\chi_{B\ll T} = \frac{\mu_B^2 g_s^2 s(s+1)}{3T}$$
$$\chi_{B\gg T} = \frac{\mu_{\text{кл}}^2}{3T}$$

$\mu_{\text{кл}}^2 = \mu_B^2 g_s^2 s^2$ - магнитный момент атома в классическом пределе. Например, для невырожденных электронов

$$\chi_{\text{пара}} = \left(\frac{\partial m}{\partial B}\right)_{B=0} = \frac{\mu_B^2}{T} \sim T^{-1} \qquad \text{(закон Кюри)}.$$

В классическом пределе $T \gg T_{\text{выр}}$ магнетизм исчезает в полном соответствии с теоремой Бора-ван Леевен.

О законе Кюри и парамагнетизме по Тонгу

An electron can have two spin states, "up" and "down". We'll denote the spin state by a discrete label: $s = 1$ for spin up; $s = -1$ for spin down. In a background magnetic field $\vec{B}$, the kinetic energy picks up an extra term

$$E_{\text{spin}} = \mu_B B s$$

$\mu_B = |e|\hbar/2m$

$$\frac{N_\uparrow}{V} = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dE \frac{E^{1/2}}{e^{\beta(E+\mu_B B-\mu)}+1} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}\left(ze^{-\beta\mu_B B}\right)$$

$$\frac{N_\downarrow}{V} = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dE \frac{E^{1/2}}{e^{\beta(E-\mu_B B-\mu)}+1} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}\left(ze^{+\beta\mu_B B}\right)$$

$$M = -\frac{\partial E}{\partial B} = -\mu_B\left(N_\uparrow - N_\downarrow\right) = -\frac{\mu_B V}{\lambda^3}\left[f_{3/2}\left(ze^{-\beta\mu_B B}\right) - f_{3/2}\left(ze^{\beta\mu_B B}\right)\right]$$

At high-Ts, and suitably low magnetic fields $f_{3/2}(z) \approx z$ as $z \to 0$,

$$M \approx \frac{2\mu_B V z}{\lambda^3}\sinh\left(\beta\mu_B B\right)$$

$$N = N_\uparrow + N_\downarrow \approx \frac{2Vz}{\lambda^3}\cosh\left(\beta\mu_B B\right)$$

$$M \approx \mu_B N \tanh\left(\beta\mu_B B\right)$$

$$\chi(B=0) = \left.\frac{\partial M}{\partial B}\right|_{B=0} = \frac{N\mu_B^2}{kT} \qquad \text{Curie's law}$$

At low temperatures the effects of the Fermi surface become important:

$$M \approx \frac{\mu_B V}{6\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left[\left(E_F+\mu_B B\right)^{3/2} - \left(E_F-\mu_B B\right)^{3/2}\right] \approx \frac{\mu_B^2 V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_F^{1/2} B$$

where we're written the final result in the limit $\mu_B B \ll E_F$ and expanded to linear order in B. We could again replace some of the factors for the electron number N. However, we can emphasise the relevant physics slightly better if we write the result above in terms of the density of states (3.19). Including the factor of 2 for spin degeneracy, we have

$$M \approx \mu_B^2 g\left(E_F\right) B$$

$$\chi \equiv \frac{\partial M}{\partial B} = \mu_B^2 g\left(E_F\right)$$

(???)

О низкотемпературном парамагнетизме Паули

Электроны - фермионы, поэтому состояния их в металле заняты, а когда мы добавляем поле, разрешенные состояния смещаются, поэтому спинов в одном направлении становится больше, чем в другом, от этого и парамагнитный вклад.

$$E_{\text{spin}} = \mu_B B s \qquad \mu_B = |e|\hbar/2m$$

Для типичных параметров магнитного поля и электронного газа в металле газ вырожден, а поле слабое: $\mu_B\mathcal{B} \ll T \ll \varepsilon_F$. Когда поля нет вовсе, то у половины электронов спин направлен по полю, а у второй половины - против. После включения поля электроны приобретают дополнительную спиновую энергию $\pm\mu_B\mathcal{B}$, что эквивалентно замене μ на $\mu \pm \mu_B$. Поэтому, пока связанные с полем изменения химпотенциала малы,

$$\Omega(\mu) = \frac{1}{2}\Omega_{\mathcal{B}=0}\left(\mu + \mu_B(B)\right) + \frac{1}{2}\Omega_{\mathcal{B}=0}\left(\mu - \mu_B(B)\right) \approx \Omega_{\mathcal{B}=0}(\mu) + \frac{1}{2}\mu_B^2\mathcal{B}^2\frac{\partial^2\Omega_{\mathcal{B}=0}}{\partial\mu^2},$$

$M = -\partial\Omega/\partial\mathcal{B}$
$\chi = M/\mathcal{B}$
$N = -\partial\Omega/\partial\mu$

$$\chi_{\text{пара}} = \mu_B^2 \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}.$$

$T \ll \varepsilon_F, \mu_B B \ll \varepsilon_F$

$$\mu = \varepsilon_F = \left(3\pi^2\right)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3},$$

что позволяет выразить восприимчивость через плотность состояний на поверхности Ферми:

$$\chi_{\text{пара}} = \mu_B^2\frac{3N}{2\varepsilon_F} = \mu_B^2 g\left(\varepsilon_F\right).$$

Diamagnetism

Diamagnetism by electron repulsion

(???? TODO: write how exactly does it work??? see note on magnetism about it for now)

Diamagnetism by Landau levels: Simple derivation

Диамагнетизм возникает из-за дискретности уровней Ландау энергии электронов

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$$

$$g_L = \mathcal{B}S/\Phi_0 \cdot \qquad \text{(кратность вырождения)}$$

Здесь $\hbar\omega = 2\mu_B\mathcal{B}$ - циклотронная частота, а $\Phi_0 = 2\pi\hbar c/e$ - квант потока, так что кратность вырождения уровня Ландау g_L - это просто число квантов потока Φ/Φ_0, проходящего через поперечное к полю сечение образца.

$$z = g_L\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{T}\left(n+\frac{1}{2}\right)} = \frac{g_L}{2\operatorname{sh}x}, \qquad x := \hbar\omega/2T = \mu_B B/T$$

$$f := -T\ln z = -T\ln\frac{x}{\operatorname{sh}x} + ...,$$

$$m = -\left(\frac{\partial f}{\partial\mathcal{B}}\right) = \mu_B\frac{\partial}{\partial x}\ln\frac{x}{\operatorname{sh}x} = -\mu_B\left(\operatorname{cth}x - \frac{1}{x}\right) \equiv -\mu_B\mathbb{L}(x).$$

Диамагнитная восприимчивость:

$$\chi_{\text{диа}} = \left(\frac{\partial m}{\partial\mathcal{B}}\right)_{B=0} = -\frac{\mu_B^2}{3T}$$

$$\chi_{\text{диа}} = -\chi_{\text{пара}}/3.$$

(в целом электронный газ парамагнитен: $\chi_{\text{диа}} + \chi_{\text{пара}} > 0$).

Diamagnetism by Landau levels: Main formulas

В магнитном поле частица может быть только на некоторых уровнях по энергии (уровнях Ландау), за счет этого возникает диамагнитная реакция. (??)

$$\varepsilon_n = \mu_B \mathcal{B}\cdot(2n+1), \qquad g_L = 2SB/\Phi_0 \qquad - \begin{array}{c}\text{кратность выр.}\\ 2 \text{ - spin, } S \text{ - area}\end{array}$$

$$\Omega = -T\sum_n \ln\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_n}{T}}\right)$$

$$\Omega_{2D} = 2\mu_B\mathcal{B}\cdot\sum_{n=0}^{\infty} f\left(\mu-\mu_B\mathcal{B}\cdot(2n+1)\right)$$

$$f(\mu) := -\frac{TmS}{\hbar^2}\ln\left(1+e^{\frac{\mu}{T}}\right)$$

$\sum_{n=0}^{\infty} f\left(n+\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} f(x)dx + \frac{1}{24}\cdot f'(0) + ...\Rightarrow$

$$\Omega = \Omega_0(\mu) - \frac{1}{6}\mu_B^2\mathcal{B}^2\frac{\partial^2\Omega_0}{\partial\mu^2}.$$

Металлы могут быть диамагнитными, потому что в них спектр электронов $\varepsilon(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m_*$ содержит эффективную массу m_*, она может быть существенно меньше m.

Тогда, парамагнитный вклад в восприимчивость пропорционален квадрату магнетона Бора $\sim m^{-2}$, а диамагнитный вклад пропорционален квадрату циклотронной частоты $\sim m_*^{-2}$.

В итоге, полная магнитная восприимчивость металла

$$\chi = \chi_P\left(1-m^2/3m_*^2\right),$$

в принципе, может быть любого знака.

Reminding: Landau levels

On derivation of Landau diamagnetism

$$\log\mathcal{Z} = \frac{L}{2\pi}\int dk_z \sum_{n=0}^{\infty}\frac{2L^2B}{\Phi_0}\log\left[1+z\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2k_z^2}{2m}-\beta\hbar\omega_c(n+1/2)\right)\right]$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} h(n+1/2) = \int_0^{\infty} h(x)dx + \frac{1}{24}h'(0) + ...$$

$$h(x) = \int dk_z \log\left[1+\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2k_z^2}{2m}+\beta x\right)\right]$$

$$\begin{aligned}\log\mathcal{Z} &= \frac{VB}{\pi\Phi_0}\sum_{n=0}^{\infty} h\left(\mu-h\omega_c(n+1/2)\right)\\ &= \frac{VB}{\pi\Phi_0}\int_0^{\infty} h\left(\mu-\hbar\omega_c x\right)dx - \frac{VB}{\pi\Phi_0}\frac{\hbar\omega_c}{24}\frac{dh(\mu)}{d\mu} + ...\\ &= \frac{Vm}{2\pi^2\hbar^2}\left[\int_{-\infty}^{\mu} h(y)dy - \frac{\left(\hbar\omega_c\right)^2}{24}\int_{-\infty}^{+\infty} dk\frac{\beta}{e^{\beta(\hbar^2k^2/2m-\mu)}+1}\right] + ...\end{aligned}$$

$$M = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial B}$$

$$M = -\frac{\mu_B^2}{3} g\left(E_F\right) B$$

2.2.4 Models with Fermi and Bose Gases

(see problem-solution part and some theory, I'll write later, there are a lot of things here)

2.2.5 Photons, black body

Основные формулы черного тела

$$E = \sum_{\mathbf{k},\ 2 \text{ polar.}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \bar{n}_{\mathbf{k}} = \int_0^\infty \frac{2V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} = \frac{VT^4}{\pi^2\hbar^3 c^3} \cdot \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{VT^4}{\pi^2\hbar^3 c^3} \cdot \frac{\pi^4}{15}.$$

$$\nu = 0$$

Rayleigh-Jeans law $\quad E(\omega) = \dfrac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2 kT \qquad \dfrac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \approx \dfrac{1}{\beta\hbar\omega}$

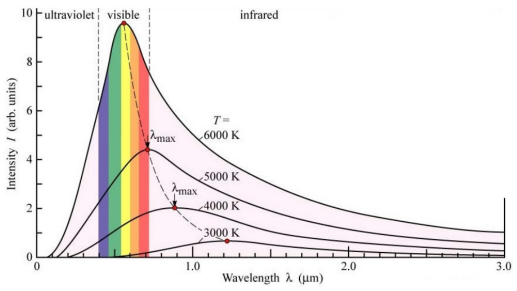
$$\omega_{\max} = \zeta\frac{kT}{\hbar} \qquad \text{Wien's displacement law}$$

$\zeta \approx 2.822$ solves $3 - \zeta = 3e^{-\zeta}$.

$$\mathcal{E} = \frac{\pi^2 k^4}{15\hbar^3 c^3} T^4$$

$$\text{Energy Flux} = \frac{\mathcal{E}c}{4} \equiv \sigma T^4 \qquad \text{Stefan-Boltzmann}$$

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8} \text{Js}^{-1}\ \text{m}^{-2} K^{-4}$$



$$Z_\omega = 1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + ... = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\log Z = \int_0^\infty d\omega g(w) \log Z_\omega = -\frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega\omega^2 \log\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\int\limits_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

$$E(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}d\omega \qquad \text{Plank}$$

Вывод свойств черного тела

Отсюда получаем энергию и теплоемкость равновесного фотонного газа (теплового, чёрного излучения),

$$E(T) = \frac{4\sigma}{c}VT^4,$$
$$C_V(T) = \frac{16\sigma}{c}VT^3 \sim T^3.$$

Здесь $\sigma := \pi^2 k^4/60\hbar^3 c^2$ - постоянная Стефана-Больцмана.

По определению $\begin{pmatrix}\text{поток с}\\ \text{ед. площ.}\end{pmatrix} = \frac{1}{4}\langle v\rangle(\text{ плотность })$ (?? подумаю лучше про это, выведу это еще раз!), для фотонов $\langle v\rangle = c$, так что для плотности потока энергии теплового излучения имеем закон Стефана-Больцмана:

$$W = \sigma T^4.$$

$k = 1.38\cdot 10^{-6}$ эрг/К, $\sigma = 5.67\cdot 10^{-5}$ эрг/см$^2\cdot$К^4.

$$F = -kT\log Z = \frac{VkT}{\pi^2 c^3}\int\limits_o^\infty d\omega\omega^2 \log\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right) \overset{\text{I b p, ..}}{=} -\frac{V\pi^2}{45\hbar^3 c^3}(kT)^4$$

$$p = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T = \frac{E}{3V} = \frac{4\sigma}{3c}T^4$$

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V = \frac{16V\sigma}{3c}T^3 \quad , \quad C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V = \frac{16V\sigma}{c}T^3$$

CMB radiation has exactly the shape of black body.

Другие свойства и модели статистического излучения

(задачи Овчинкина решу скоро - допишу особенности!)

Газ, где каждый атом излучает монохроматический свет с длиной волны λ_0 и интенсивностью I_0, имеет интенсивность гауссову:

$$I(\lambda) = \frac{I_0 N}{\sqrt{\pi}\delta}e^{-\frac{(\lambda-\lambda_0)^2}{\delta^2}} \qquad \delta := \left(\frac{2kT\lambda_0^2}{mc^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Это следует из того, что у нас есть эффект Доплера $\lambda = \lambda_0\left(1+\frac{v_z}{c}\right)$, интенсивность в интервале λ пропорциональна числу атомов $I(\lambda)d\lambda = \alpha dn(\lambda)$, а число атомов можно распределено по скоростям по Максвеллу.

(??? см Кондратьев задачу)

2.2.6 Phonons, Debye model

Основные формулы и свойства

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2}\left(\mathbf{p}_{\mathbf{k}}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{q}_{\mathbf{k}}^2\right) = \sum_{\mathbf{k},3pol} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^{+}\hat{a}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2}\right),$$

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right) \equiv \frac{3}{2}\cdot\frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 v^3},$$

v: $\frac{3}{v^3} = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}$

$$\frac{3V}{2\pi^2 v^3}\cdot\int_0^{\omega_D}\omega^2 d\omega = 3N$$

$$\omega_D := ck_D = v\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}.$$

Вывод модели Дебая

$$Z_\omega = 1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + ... = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\log Z_{\text{phonon}} = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega)\log Z_\omega$$

$$E = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar\omega g(\omega)}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c_s^3}\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2\pi^2 V k^4}{5\hbar^3 c_s^3} T^3 \quad (T \ll T_D)$$

$$C_V = Nk\frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

$$\int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^{T_D/T} dx\left(x^2 + ...\right) = \frac{1}{3}\left(\frac{T_D}{T}\right)^3 + ...$$

Более точные формулы по Ландау:

$$F = N\varepsilon_0 + T\frac{9Nv}{\omega_m^3}\int_0^{\omega_m}\omega^2 \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/T}\right) d\omega$$

$$\Theta := \hbar\omega_m$$

$$F = N\varepsilon_0 + 9NvT\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{\theta/T} z^2 \ln\left(1 - e^{-z}\right) dz$$

$$D(x) := \frac{3}{x^3}\int\limits_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}$$

$D(x \gg 1) \approx \frac{\pi^4}{5x^3} - 3e^{-x}\left\{1 + O\left(\frac{1}{x}\right)\right\}$.

$$F = N\varepsilon_0 + NvT\left[3\ln\left(1 - e^{-\theta/T}\right) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right].$$

$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$

$$E = N\varepsilon_0 + 3NvTD\left(\frac{\theta}{T}\right)$$

$$C = 3Nv\left\{D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{\Theta}{T}D'\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right\}.$$

(график - типичная сперва вогнутая, потом выпуклая линия, имеющая асмптотику, соответствующую Дьюлонгу-Пти)

(графики добавлю, что есть точное значение, а что есть приближение Дебая)

Chains of atoms:

$$H = \frac{1}{2m}\sum_i \dot{u}_i^2 + \frac{\alpha}{2}\sum_i (u_i - u_{i+1})^2$$

$$\ddot{u}_i = \frac{\alpha}{m}(2u_i - u_{i+1} - u_{i-1})$$

$$u_l = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k \tilde{u}_k e^{i(kla - \omega_k t)}$$

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\left|\sin\left(\frac{ka}{2}\right)\right|$$

(add plots, etc.)

Phonons

• Starting with the Schrodinger equation, we perform approximations (i.e. density functional theory) to yield a many-body potential $V(\mathbf{q}_1, ..., \mathbf{q}_N)$.

• We find the lattice ion positions at zero temperature by minimizing V. Typically, we find a Bravais lattice with

$$\mathbf{q}^*(l, m, n) = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c} = \mathbf{q}^*_{\mathbf{r}}, \quad \mathbf{r} = (l, m, n)$$

• We expand the potential to second order about this minimum. If the displacements are $\mathbf{u}(\mathbf{r})$,

$$\Delta V = \frac{1}{2}\sum \frac{\partial^2 V}{\partial q_{\mathbf{r},\alpha}\partial q_{\mathbf{r},\beta}} u_\alpha(\mathbf{r}) u_\beta(\mathbf{r})$$

where α and β are spatial components. The full Hamiltonian for small deformations is found by adding $\sum p_\alpha(\mathbf{r})^2/2m$ where $p_\alpha(\mathbf{r})$ is the conjugate momentum to $u_\alpha(\mathbf{r})$.

• By applying translational symmetry,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial q_{\mathbf{r},\alpha}\partial q_{\mathbf{r},\beta}} = K_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

the Fourier transform of the Hamiltonian becomes

$$H = \sum_{\mathbf{k},\alpha,\beta} \left(\frac{p_\alpha(\mathbf{k})^2}{m} + K_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) u_\alpha(\mathbf{k}) u_\beta(\mathbf{k})^* \right)$$

where the sum in $\mathbf{k}$ is over the Brillouin zone.

• The matrix $K_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ can now be diagonalized separately for each $\mathbf{k}$, which can be done with the help of the crystal symmetry. This decomposes the Hamiltonian into $3N$ independent harmonic oscillators.

• Quantizing each oscillator, we find

$$H = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \hbar\omega_\alpha(\mathbf{k}) \left(n_\alpha(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right)$$

where the $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ are the three normal mode frequencies for each $\mathbf{k}$.

• Therefore the average energy at a temperature T is given by

$$E(T) = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \hbar\omega_\alpha(\mathbf{k}) \left(\langle n_\alpha(\mathbf{k}) \rangle + \frac{1}{2} \right), \quad \langle n_\alpha(\mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\hbar\omega_\alpha / kT\right) - 1}$$

where we applied the Bose-Einstein distribution. We see that $E(T)$ has complex behavior, dependent on microscopic details through the ω_α.

However, it is possible to extract universal behavior in the long-wavelength limit. To see this, we switch to a chain of particles in one dimension.

• The most general quadratic translationally invariant potential energy for deformations is

$$V = \frac{K_1}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{K_2}{2} \sum_n (u_{n+2} - u_n)^2 + \cdots$$

• The normal modes are just the Fourier components, with

$$u_n = \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk e^{-ikna} u(k), \quad u(k) = a \sum_n e^{ikna} u_n$$

where a is the equilibrium separation between the particles.

• Plugging in the Fourier transform, doing the sum over n to get a delta function, and using $u(-k) = u^*(k)$, which follows from u_n being real, we have

$$V \propto \frac{1}{a} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \left(K_1(1 - \cos ka) + K_2(1 - \cos 2ka) + \cdots \right) |u(k)|^2$$

• We thus find the frequency of the normal modes to be

$$\omega(k) \propto \sqrt{K_1(1 - \cos ka) + K_2(1 - \cos 2ka) + \cdots}.$$

In the limit $k \to 0$, the dispersion relation becomes $\omega(k) = v|k|$. While further neighbor interactions change the value of v, they don't change this fundamental feature.

• At low temperatures, only this part of the excitation spectrum is important, so

$$E(T) \approx Na \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{\hbar v|k|}{\exp(\hbar v|k|/kT) - 1} = Na \frac{\pi^2}{6\hbar v} (kT)^2$$

Therefore the heat capacity is linear in T. This is a universal property, independent of the detailed interatomic interactions.

We can arrive at this conclusion without ever looking at microscopic details, using a phenomenological (field) approach. Since we only want to look at long-wavelength excitations, we

ignore variations in the field on the scale of a, allowing us to replace the displacements u_n with a displacement field $u(x)$. The kinetic energy term becomes $\rho \int dx \dot{u}(x)^2/2$, where $\rho = m/a$ is the density. We now use general principles to constrain the form of the potential functional $V[u]$.

• Locality: in most situations, interactions between particles are short-ranged, so we may write

$$V[u] = \int dx \Phi(u, du/dx, ...)$$

where Φ is a local potential energy density.

• The above form isn't strong enough, since if we allow infinitely many derivatives, we can construct nonlocal interactions like $u(x)u(x+a)$ by Taylor series. In general, higher derivative terms are 'less local' (in a discrete lattice setup, the $d^n u/dx^n$ takes $n+1$ lattice sites to compute), so locality really implies that higher derivative terms are less significant.

• Translational symmetry: we have $\Phi[u(x) + c] = \Phi[u(x)]$, so Φ cannot depend directly on u.

• Stability: since the fluctuations are about an equilibrium position, there can be no linear term in u or its derivatives. Moreover, the quadratic part of $V[u]$ must be positive definite.

As a result, the most general allowed potential can be expanded as a power series. Each term is of the form $(\partial_x u)^{n_1} (\partial_x^2 u)^{n_2} ....$ By locality and translational symmetry, the Fourier transform has 'conservation of momentum', with derivatives becoming factors of k, e.g.

$$\int dx \left(\partial_x u\right)^2 \left(\partial_x^2 u\right) \to \int dk_1 dk_2 k_1 k_2 \left(k_1 + k_2\right)^2 u\left(k_1\right) u\left(k_2\right) u\left(-k_1 - k_2\right).$$

In the limit $k \to 0$, higher order derivative terms become unimportant. Moreover, for small deformations we may neglect terms beyond second order in u. Then we are left with only the $\left(\partial_x u\right)^2$ term, giving

$$H = \frac{\rho}{2} \int dx \left[\left(\partial_t u\right)^2 + v^2 \left(\partial_x u\right)^2\right]$$

This is the Hamiltonian of a one-dimensional elastic string; its equation of motion is the wave equation. Thus $\omega = v|k|$ for small k, as seen earlier.

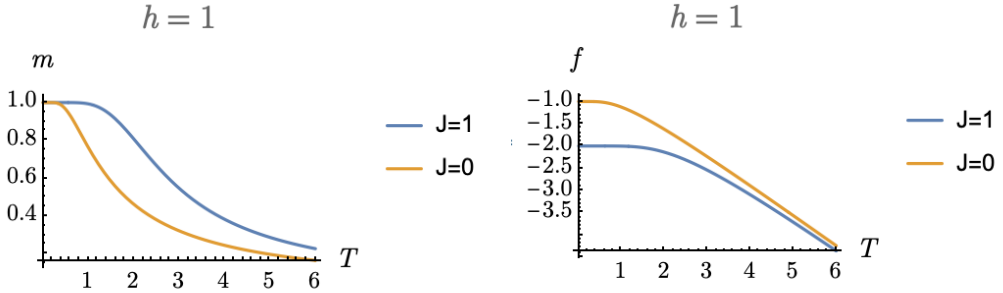
Note. In higher dimensions, the result is slightly more complicated. In Fourier space, rotational invariance now allows dependence on k^2, u^2, and $\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}$. The final quantity allows us to distinguish longitudinal modes and transverse modes, which may have different velocities. In d dimensions, we find the universal result $E(T) \propto T^{d+1}$, giving a heat capacity proportional to T^d.

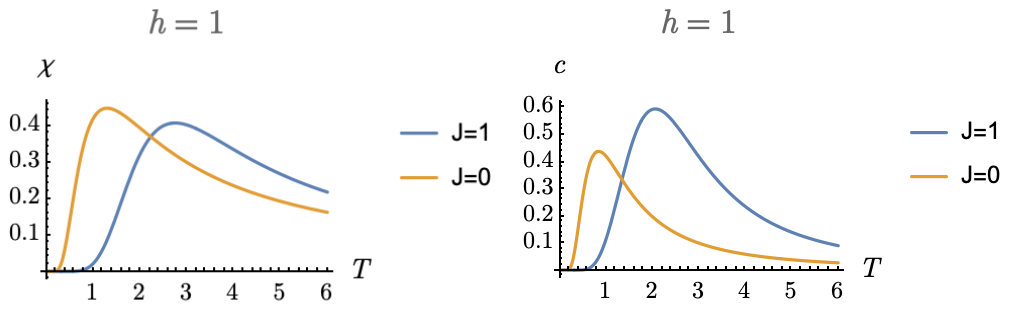
2.3 Spin models: basics

2.3.1 1D Ising model

Properties of 1D Ising model (??!!!)

$$E(\sigma) = -J \sum_{(x,y)} \sigma_x \sigma_y - H \sum_x \sigma_x.$$





(??? тут качественное объяснение этого??)

В 1D Изинге нет фазового перехода при $T \neq 0$, since статсумма, свободная энергия, намагниченность являются аналитическими функциями магнитного поля и температуры.

$$\alpha = \alpha' = 0, \quad \beta = \frac{1}{2}, \quad \gamma = \gamma' = 1, \quad \delta = 3 \qquad \underbrace{\eta = 0, \quad \nu = \frac{1}{2}}_{\text{If derivative terms added}}$$

(????)

$$F = -T \ln Z = -NT \ln(2\mathrm{ch}K), \qquad E = \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \left(\frac{F}{T}\right) = -NJ\mathrm{th}\frac{J}{T};$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} \equiv C = \frac{NJ^2/T^2}{\mathrm{ch}^2 \frac{J}{T}}; \qquad C \overset{T\to 0}{\to} 0; \qquad C \overset{T\to\infty}{\to} 0.$$

$$-\frac{\partial F}{\partial H} \equiv M = \mu N \frac{\mathrm{sh}(\mu H/T)}{\sqrt{e^{-4/T} + \mathrm{sh}^2(\mu H/T)}}, \qquad \frac{\partial M}{\partial H} \equiv \chi = \frac{\mu^2 N}{T} \frac{e^{-4//T}\,\mathrm{ch}(\mu H/T)}{\left[e^{-4//T} + \mathrm{sh}^2(\mu H/T)\right]^{3/2}}.$$

$\chi(T, H = 0) = \frac{\mu^2 N}{T} e^{2J/T}$

(see Belousov)

(???)

$$W(\sigma) = Z_N^{-1} e^{-E(\sigma)/T}$$

$$\langle \sigma_m \sigma_n \rangle = \left(\mathrm{th}\,\frac{J}{T}\right)^{|m-n|} \equiv (\mathrm{sgn}\,J)^{|m-n|} e^{-|m-n|/\xi(T)}; \qquad \xi(T) = -\frac{1}{\ln \mathrm{th}(|J|/T)} = \begin{cases} \frac{e^{|J//T}}{2}, & T \ll |J| \\ \frac{1}{\ln(T/|J|)}, & T \gg |J| \end{cases}$$

$$\mathcal{F} = E_0 - \frac{1}{L_\tau} \ln \left[2 \cosh \left(L_\tau \sqrt{1/\left(4\xi^2\right) + \tilde{h}^2}\right)\right], \qquad E_0 = -K/a$$

$$C(\tau) = \langle \sigma^z(\tau) \sigma^z(0) \rangle = \frac{e^{-|\tau|/\xi} + e^{-(L_\tau - |\tau|)/\xi}}{1 + e^{-L_\tau/\xi}}.$$

(see Sachdev)

Derivations for main properties of 1D Ising model

Finding Eigenvalues, heat capacitance

$$Z_N = \sum_{\sigma_1,\sigma_2,\dots\sigma_N} \exp\left(K\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\sigma_{i+1} + h\sum_{i=1}^{N}\sigma_i\right) \equiv \sum_{\sigma_i}\prod_{j=1}^{N} T_{\sigma_j,\sigma_{j+1}}, \qquad T_{ij} := \begin{pmatrix} e^{K+h} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-h} \end{pmatrix}$$

(periodic b c)

$$Z_N = \operatorname{Tr} T^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N \approx \lambda_1^N$$
$$\lambda_1 = e^K \operatorname{ch} h + \left(e^{2K}\operatorname{sh}^2 h + e^{-2K}\right)^{1/2}$$

Finding Correlations of spins

$$\langle\sigma_j\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{\sigma_i}\sigma_j e^{-\beta H} = \frac{1}{Z}\operatorname{tr}\left(T^{j-1}\sigma^z T^{N-j+1}\right) = \frac{1}{Z}\operatorname{tr}\left(T^N\sigma^z\right)$$

$T_{\sigma_j,\sigma_{j+1}}\sigma_j = \left(T\sigma^z\right)_{\sigma_{j-1}\sigma_j}$.
(????)

$$\lim_{N\to\infty}\langle\sigma_j\rangle = \frac{\alpha^2-1}{\alpha^2+1}, \qquad \alpha := e^{2K}\sinh(h) + \sqrt{1+e^{4J}\sinh^2(h)}.$$

$$\lim_{h\to 0}\lim_{N\to\infty}\langle\sigma_j(T\neq 0)\rangle = 0$$

so spontaneous symmetry breaking does not happen in the 1D Ising model.

$$\langle\sigma_j\sigma_{j+r}\rangle = \frac{1}{Z}\operatorname{tr}\left(\sigma^z T^r \sigma^z T^{N-r}\right)$$
$$\langle\sigma_j\sigma_{j+r}\rangle|_{h=0} = \frac{\lambda_+^{N-r}\lambda_-^r + \lambda_-^{N-r}\lambda_+^r}{\lambda_+^N + \lambda_-^N} \approx \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+}\right)^r = e^{-r/\xi}, \quad \xi = \frac{1}{\log\coth(\beta J)}$$

(add here formulas from Belousov!!!)

(discuss different boundary conditions. see lectures by Burmistrov, Lunkin)

Showing equivalence of Ising and ϕ^4 model

The correlation functions for a $\mathscr{D}$ dimensional Ising model with short ranged interaction: $\mathscr{E} = -\sum_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}'}\mathscr{K}_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}'}\sigma_{\boldsymbol{x}}\sigma_{\boldsymbol{x}'}$ and the temperature β close to the critical one $|(\beta-\beta_c)/\beta_c| \ll 1$ all are the same as those for

$$\mathscr{L} = \frac{1}{2}\left(\partial_\mu\varphi\right)^2 + \frac{1}{2}m_0^2\varphi^2 + \lambda_0\varphi^4$$

(defined in the $\mathscr{D}$-dimensional Euclidean space). m_0^2 must be chosen in such a way that the physical mass $m_{\text{phys}}^2 = \tau \ll \Lambda^2$ (where Λ is a momentum cut-off).

Proof. (see Polyakov)

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum_{\{\sigma_x\}} \exp\left(\beta \sum_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{x'}} \mathscr{K}_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{x'}} \sigma_{\boldsymbol{x}} \sigma_{\boldsymbol{x}}\right) \\
&= \exp\left(\beta \sum_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{x'}} \mathscr{K}_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{x'}} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_{\boldsymbol{x}} \partial \varphi_{\boldsymbol{x'}}}\right) \sum_{\{\sigma_x\}} \exp\left(\sum_{\boldsymbol{x}} \varphi_{\boldsymbol{x}} \sigma_{\boldsymbol{x}}\right)\Bigg|_{\varphi=0} \\
&= \exp\left(\beta \sum_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{x'}} \mathscr{K}_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{x'}} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_{\boldsymbol{x}} \partial \varphi_{\boldsymbol{x'}}}\right) \exp\left(\sum_{\boldsymbol{x}} \log\left(2\cosh \varphi_{\boldsymbol{x}}\right)\right)\Bigg|_{\varphi=0}
\end{aligned}
$$

$\mathscr{K}_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{x'}} = \sum_{\boldsymbol{\delta}} \delta_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{x'}+\boldsymbol{\delta}}$
(??? then there are diagrams and I am not sure what is going on???)

□

Other properties of 1D Ising and related questions

Dependence on boundary conditions

(?? what is it??)

An exact RG analysis of the Ising model in $d = 1$

(????)
The goal is to reduce the number of degrees of freedom by a factor b, while preserving the partition function

$$Z = \sum_{\sigma_i}^{N} e^{-\beta H[\sigma_i]} = \sum_{\sigma'_{i'}}^{N/b} e^{-\beta H'\left[\sigma'_{i'}\right]}$$

$$\sigma'_i = \sigma_{2i-1}. \qquad \text{remove even spins}$$

$$Z = \sum_{\sigma_i}^{N} \exp\left(\sum_{i=1}^{N} B_{\sigma_i,\sigma_{i+1}}\right) = \sum_{\sigma'_i}^{N/2} \sum_{s_i}^{N/2} \exp\left(\sum_{i=1}^{N/2} B\left(\sigma'_i, s_i\right) + B\left(s_i, \sigma'_{i+1}\right)\right)$$

$$B': \qquad \exp\left(B'\left(\sigma'_i, \sigma'_{i+1}\right)\right) = \sum_{s_i=\pm 1} \exp\left(B\left(\sigma'_i, s_i\right) + B\left(s_i, \sigma'_{i+1}\right)\right)$$

Another way to think about this is that, if we define the transfer matrix $\langle \sigma_i | T | \sigma_{i+1} \rangle$, the new transfer function is $T' = T^2$.

$$B\left(\sigma_1, \sigma_2\right) := g + \frac{h}{2}\left(\sigma_1 + \sigma_2\right) + K\sigma_1\sigma_2, \qquad B'\left(\sigma'_1, \sigma'_2\right) := g' + \frac{h'}{2}\left(\sigma'_1 + \sigma'_2\right) + K'\sigma'_1\sigma'_2$$

we can straightforwardly find the RG recursion relations:

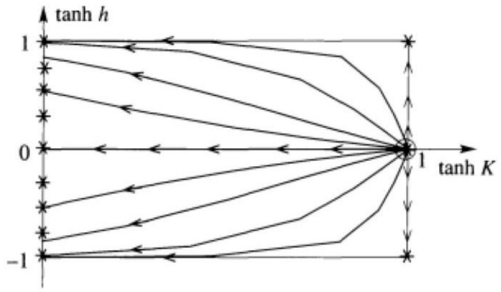
$$g' = 2g + \delta g(K, h), \quad h' = h + \delta h(K, h), \quad K' = K'(K, h)$$

δg and δh are somewhat complicated functions. Since g is just an additive constant, it doesn't affect probabilities and hence doesn't appear in the RG recursion relations.
• The $h = 0$ subspace is closed by symmetry. Fixing $h = 0$, we find

$$e^{2K'} = \frac{e^{2K} + e^{-2K}}{2} \quad \rightarrow \quad K' = \frac{1}{2} \log\cosh 2K$$

We see there is a stable infinite temperature fixed point at $K^* = 0$, which represents perfect disorder/independent spins. There is also an unstable zero temperature fixed point at $K^* \to \infty$, describing the ordered phase. Since no finite value of K goes to this fixed point, the Ising model doesn't have a phase transition in $d = 1$, as expected.

• Adding a finite h back in, we see that the flow comes out of the $K, h = \infty, 0$ fixed point, ending at $K = 0$ and h finite. So any generic point ends up at $K = 0$ and some arbitrary h, describing independent spins as before.



$$K \to \infty \qquad \Rightarrow \qquad e^{-K'} = \sqrt{2} e^{-K}, \quad h' = 2h$$

$$\xi' = \xi/2 \qquad \Rightarrow \qquad \xi\left(e^{-K}, h\right) = e^{2K} g_\xi\left(h e^{2K}\right)$$

The divergence of ξ as $T \to 0$ is ambiguous, since it depends on how we define $T(K)$, so we can't get the critical exponent ν.

• Using the hyperscaling assumption $f_{\text{sing}} \sim \xi^{-1}$, we find

$$f_{\text{sing}} = e^{-2K} g_f\left(h e^{2K}\right).$$

$$\chi(K; h = 0) \sim \left.\frac{\partial^2 f}{\partial h^2}\right|_{h=0} \sim e^{2K}$$

$\chi \sim \xi^{2-\eta}$, $\eta = 1$.
(?????)

1D Ising model with long range interactions

$J_{ij} \sim |i - j|^{-\alpha}$ with $1 < \alpha < 2$ $\Rightarrow$ there is phase transition at small enough temperature It can be proven by comparison with the hierarchical case (Dyson, 1969).

$J_{ij} \sim |i-j|^{-2}$ $\Rightarrow$ there is phase transition at small enough temperature (in contrast with the hierarchical case). (Fröhlich, Spencer, 1982).

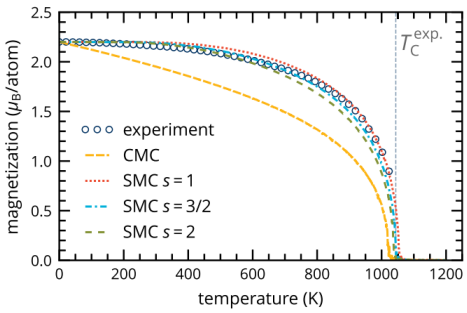
$J_{ij} \sim |i - j|^{-\alpha}$ with $\alpha > 2$ (which includes the case of finite-range interactions) $\Rightarrow$ no phase transition at any positive temperature, since the free energy is analytic in the thermodynamic parameters. (written in book Ruelle "Statistical Mechanics: Rigorous Results" (1999))

1D квантовая модель Изинга с беспорядком в случайном поперечном поле.

(????)

Overview of applications and experimental confirmations of 1D Ising model

(???)
1D TF Ising model describes magnetic properties of $CoNb_2O_6$.
Намагниченность железа описывается ID Ising (???):



(?? are there nonphysical applications?)

2.3.2 1D XY model, TFI

XY model: Overview

$$\begin{aligned}\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{XY}} &= \sum_{i=-\infty}^{\infty}\left(J_1 a_i^+ a_{i+1} + J_1 a_{i+1}^+ a_i + J_2 a_i a_{i+1} + J_2 a_{i+1}^+ a_i^+ - 2B a_i^+ a_i\right) && \text{(fermions)}\\ &= \sum_{k}\left(2\left(J_1\cos k - B\right) a_k^+ a_k - iJ_2 \sin k\, a_k a_{-k} + iJ_2 \sin k\, a_{-k}^+ a_k^+\right) && \text{(ferm+Fourier)}\\ &= \sum_{i=-\infty}^{\infty}\left(J_x\sigma_i^x\sigma_{i+1}^x + J_y\sigma_i^y\sigma_{i+1}^y + J_z\sigma_i^z\sigma_{i+1}^z - B\sigma_i^z\right). && \text{(spin fermi oper-s, JW)}\end{aligned}$$

(there are many difficulties if we consider this general case, where all constants are different)

$$C \approx \frac{\pi T}{3J}\cos\frac{2h}{J} \approx \frac{\pi T}{3J}\left(1 - \frac{2h^2}{J^2}\right)$$

(??? where is XY model used and why is it important?)

XY model: Typical derivations

Diagonalization of XY model Hamiltonian by Bogoliubov transformations

$$\widehat{\mathcal{H}} = \sum_{i=-\infty}^{\infty}\left(J_1 a_i^+ a_{i+1} + J_1 a_{i+1}^+ a_i + J_2 a_i a_{i+1} + J_2 a_{i+1}^+ a_i^+ - 2B a_i^+ a_i\right) \quad \text{(fermions)}$$

has $\varepsilon_k = 2\sqrt{\left(J_1\cos k - B\right)^2 + J_2^2\sin^2 k}$

Proof. $a_m = \int_{-\pi}^{\pi} e^{ikm} a_k \frac{dk}{2\pi}$ $\sum k \equiv \int_{-\pi}^{\pi} \ldots \frac{dk}{2\pi}$.

$$\widehat{\mathcal{H}} = \sum_k \left(2\left(J_1 \cos k - B\right) a_k^+ a_k - iJ_2 \sin k a_k a_{-k} + iJ_2 \sin k a_{-k}^+ a_k^+\right) \qquad \text{(Fourier)}$$

$a_k = e^{i\pi/4} b_k, \quad a_k^+ = e^{-i\pi/4} b_k^+$

$$\widehat{\mathcal{H}} = \sum_k \left(\left(J_1 \cos k - B\right) b_k^+ b_k + J_2 \sin k b_k b_{-k} + \text{ h.c. }\right)$$

$$b_k = u_k c_k + v_k c_{-k}^+, \qquad b_k^+ = u_k c_k^+ + v_k c_{-k},$$
$$b_{-k}^+ = -v_k c_k + u_k c_{-k}^+, \qquad b_{-k} = -v_k c_k^+ + u_k c_{-k}.$$

$u_k^2 + v_k^2 = 1.$
(?? what are their values???)

$$\widehat{\mathcal{H}} = \text{ const } + \sum_k \varepsilon_k c_k^+ c_k; \qquad \varepsilon_k = 2\sqrt{\left(J_1 \cos k - B\right)^2 + J_2^2 \sin^2 k}$$

□

XY models is equivalent to spin model

$$\widehat{\mathcal{H}} = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \left(J_1 a_i^+ a_{i+1} + J_1 a_{i+1}^+ a_i + J_2 a_i a_{i+1} + J_2 a_{i+1}^+ a_i^+ - 2B a_i^+ a_i\right) \qquad \text{(fermions)}$$
$$\equiv \sum_{i=-\infty}^{\infty} \left(J_x \sigma_i^x \sigma_{i+1}^x + J_y \sigma_i^y \sigma_{i+1}^y + J_z \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z - B\sigma_i^z\right). \qquad \text{(spin fermi oper-s)}$$

Proof. (copy below JW transf-s from cond matter)
$\sigma_i^{\pm} = \frac{1}{2}\left(\sigma_i^x \pm i\sigma_i^y\right)$

$$\sigma_i^z = 2a_i^+ a_i - 1, \quad \sigma_i^- = a_i \prod_{j<i} \sigma_j^z, \quad \sigma_i^+ = a_i^+ \prod_{j<i} \sigma_j^z$$

$$a_i = \sigma_i^- \prod_{j<i} \sigma_i^z, \quad a_i^+ = \sigma_i^+ \prod_{j<i} \sigma_i^z \qquad \text{(inverse)}$$

$$\widehat{\mathcal{H}} = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \left[\left(J_1 a_i^+ a_{i+1} + J_2 a_i a_{i+1} + \text{ h.c. }\right) + J_z \left(2n_i - 1\right)\left(2n_{i+1} - 1\right) - B\left(2n_i - 1\right)\right],$$
$$n_i := 2a_i^+ a_i - 1, \qquad J_1 := -J_x - J_y, \qquad J_2 := J_x - J_y$$

□

Specific heat of simplified XY model

(I'll write main idea of the solution later, for now, see theoretical section)

Susceptibility of simplified XY model

$$\widehat{\mathcal{H}} = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \left(-\frac{J}{2}\sigma_i^x \sigma_{i+1}^x - \frac{J}{2}\sigma_i^y \sigma_{i+1}^y - B\sigma_i^z \right). \qquad J > 0; \quad B > 0.$$

$$\chi = \begin{cases} (2/\pi)\left(J^2 - B^2\right)^{-1/2} & |B| < J \\ 0 & |B| > J \end{cases}.$$

(add plot!)

Proof.

$$\widehat{\mathcal{H}} = \int_{-\pi}^{\pi} 2(J\cos k - B) a_k^+ a_k \frac{dk}{2\pi}$$

(????)

$$\mu = \langle \sigma_i^z \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \left(2\left\langle a_k^+ a_k \right\rangle - 1 \right) \frac{dk}{2\pi} \qquad \sigma_i^z = 2a_i^+ a_i - 1$$

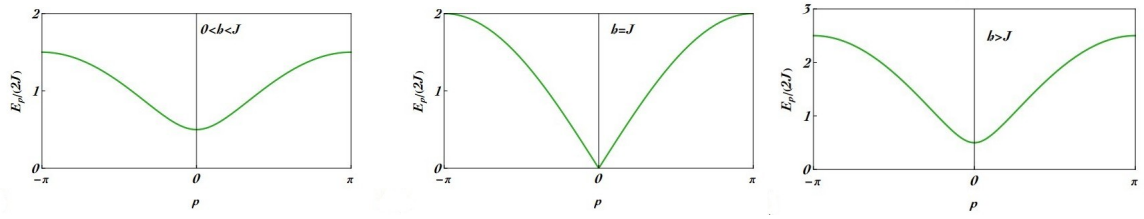
$$\mu = \begin{cases} (2/\pi)\arcsin B/J & |B| < J \\ \operatorname{sign} B/J & |B| > J \end{cases} \qquad \chi = \frac{\partial \mu}{\partial B}$$

□

TFI model

$$H_0 = \sum_i J\sigma_i^x \sigma_{i+1}^x + h\sigma_i^z,$$

$$\epsilon_q = 2\sqrt{J^2 + 2hJ\cos q + h^2}$$



Proof. As for XY, we map to fermionic model by JW, then diagonalize by Bogoliubov tr.:

$$\sigma_j^z = 2c_j^\dagger c_j - 1, \qquad \sigma_j^+ = e^{i\pi \sum_{l<j} n_j} c_j^\dagger, \tag{4}$$

$$c_j = \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{N}} \sum_q e^{iqj} c_q. \tag{5}$$

$$c_q = u_q d_q - v_q d_{-q}^\dagger, \qquad u_q = \frac{(\varepsilon_q + a_q)}{\sqrt{2\varepsilon_q(\varepsilon_q + a_q)}}, \qquad v_q = \frac{b_q}{\sqrt{2\varepsilon_q(\varepsilon_q + a_q)}},$$
$$a_q = 2(J\cos q + h), \qquad b_q = 2J\sin q,$$

(?? do the drivation in section of problems!)

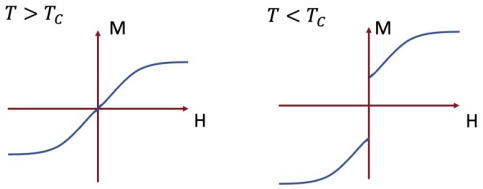
$$H = \sum_q \varepsilon_q \left(n_q - \frac{1}{2} \right), \qquad n_q := d_q^\dagger d_q; \qquad \epsilon_q = 2\sqrt{J^2 + 2hJ\cos q + h^2}, \tag{6}$$

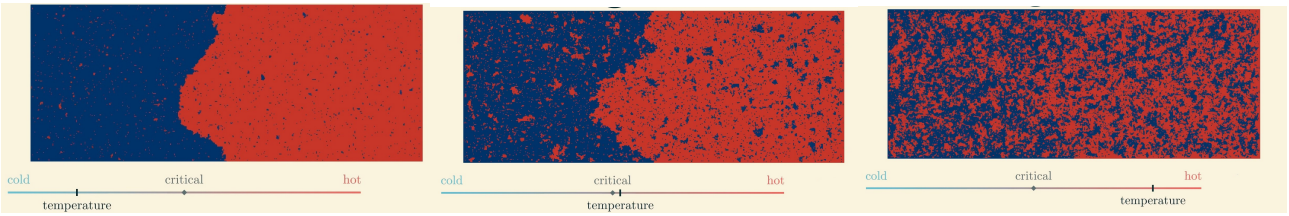
□

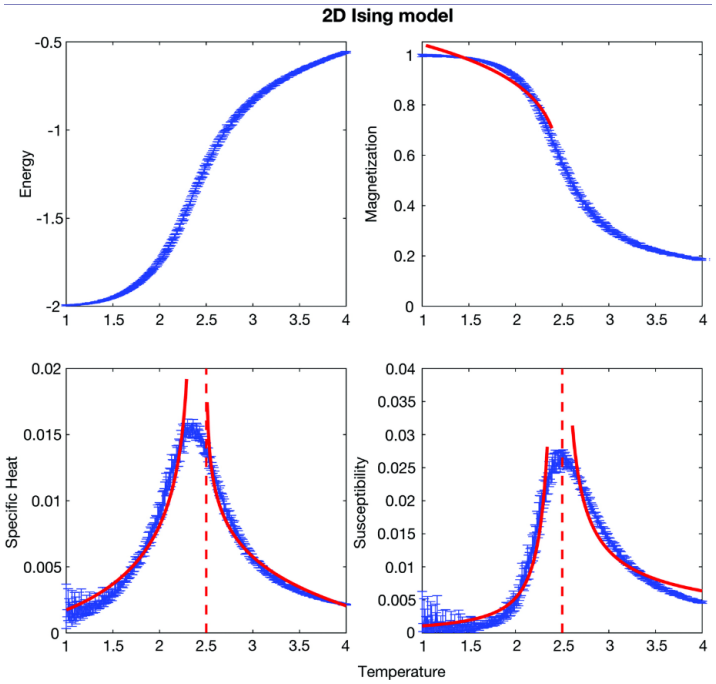
2.3.3 2D Ising model

Ising Model in $d = 2$

(main formulas!)







(??? я очень сомневаюсь в этом графике, там фазовый переход же должен быть)
(??? prepare other main plots!!!)
(??? see David Tong about it!)

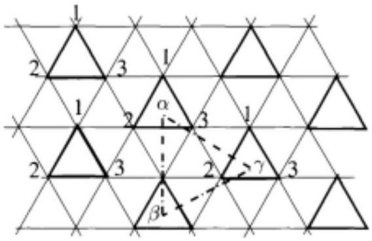
$$
\begin{aligned}
m_0 &\sim (T_c - T)^{\beta} && \beta = \frac{1}{8} \\
m &\sim B^{1/\delta} && \delta = 15 \\
\chi &\sim (T - T_c)^{-\gamma} && \gamma = \frac{7}{4}
\end{aligned}
$$

• For an $N \times N$ square lattice with periodic boundary conditions, we let $\boldsymbol{\sigma}_i$ be a vector of the N spins in column i,

$$
Z = \operatorname{tr} T^N, \quad \langle \boldsymbol{\sigma}_k | T | \boldsymbol{\sigma}_{k+1} \rangle = \exp\left(K \sum_{j=1}^{N} \sigma_{k,j}\sigma_{k+1,j} + \frac{1}{2}\left(\sigma_{k,j}\sigma_{k,j+1} + \sigma_{k+1,j}\sigma_{k+1,j+1}\right) \right) \qquad 2^N \times 2^N
$$

$$
f_{\text{thermod}} = \lim_{N\to\infty} \frac{F}{N^2} = -\lim_{N\to\infty} \frac{kT}{N} \log \lambda_{\max}
$$

Niemeijer–van Leeuwen cumulant approximation:



$$
\sigma'_\alpha = \operatorname{sign}\left(\sigma^1_\alpha + \sigma^2_\alpha + \sigma^3_\alpha\right)
$$

$$
e^{-\beta H'[\sigma'_\alpha]} = \sum_{\sigma^i_\alpha} e^{-\beta H\left[\sigma^i_\alpha\right]}
$$

where we sum over spin configurations $\{\sigma_\alpha\}$ that map to the desired spin configuration $\{\sigma'_\alpha\}$ under the majority rule.

$$
\beta H = \beta H_0 + U, \quad -\beta H_0 = K \sum_{\alpha,i} \sigma^i_\alpha \sigma^{i+1}_\alpha
$$

where for simplicity we have set $h = g = 0$. The 'free' Hamiltonian H_0 only contains intracell interactions, which are trivial to deal with, and the 'perturbation' U contains interactions between cells,

$$
-U = K \sum_{\langle \alpha,\beta \rangle} \sigma^i_\beta \sigma^j_\alpha + \sigma^k_\beta \sigma^l_\alpha
$$

The sum is over nearest neighbor triangular cells, and the indices i, j, k, and l depend on the relative orientation of α and β.

$$
e^{-\beta H'[\sigma'_\alpha]} = \sum_{\sigma^i_\alpha} e^{-\beta H_0\left[\sigma^i_\alpha\right]} \left(1 - U + \frac{U^2}{2} - \cdots\right)
$$

$$
-\beta H'\left[\sigma'_\alpha\right] = -\log Z_0\left[\sigma'_\alpha\right] + \langle U \rangle_0 - \frac{1}{2}\left(\left\langle U^2 \right\rangle_0 - \langle U \rangle_0^2\right) + \ldots
$$

• For a fixed σ'_α, there are 4 spin configurations per α that contribute on the right-hand side. For example, the partition function is

$$\left(e^{3K}+3e^{-K}\right)^{N/3}$$

Since this is independent of σ'_α, it simply contributes an additive constant, which we ignore.

• We get nontrivial results from the first cumulant,

$$-\langle U\rangle_0 = 2K\sum_{\langle\alpha,\beta\rangle}\left\langle\sigma^i_\alpha\right\rangle_0\left\langle\sigma^j_\beta\right\rangle_0$$

Here, we've split the two-point correlation function since spins on different triangular cells are independent under βH_0. Since each spin is symmetric, the indices i and j are arbitrary.

• If the sum were not restricted, we would have $\langle\sigma^i_\alpha\rangle_0 = 0$ always. However, we get a nonzero answer here because we are conditioning on the value of the majority σ'_α. Casework gives

$$\left\langle\sigma^i_\alpha\right\rangle_0 = \frac{e^{3K}+e^{-K}}{e^{3K}+3e^{-K}}\sigma'_\alpha$$

• Substituting back into the Hamiltonian, we get the nearest-neighbor interaction

$$-\beta H'\left[\sigma'_\alpha\right] = 2K\left(\frac{e^{3K}+e^{-K}}{e^{3K}+3e^{-K}}\right)^2\sum_{\langle\alpha,\beta\rangle}\sigma'_\alpha\sigma'_\beta + \text{ const } + O\left(U^2\right)$$

If we had gone to higher-order terms, we would have more interactions.

Low temperature 2D Ising

$$Z = 2e^{2N\beta J}\left(1+Ne^{-8\beta J}+2Ne^{-12\beta J}+\frac{1}{2}\left(N^2+9N\right)e^{-16\beta J}+...\right)$$

$$\log Z = \log 2 + 2N\beta J + Ne^{-8\beta J} + 2Ne^{-12\beta J} + \frac{9}{2}Ne^{-16\beta J} + ...$$

Proof:
(pictures from Tong about first excitations!!!)

$$Z = \sum_\sigma \exp\left(K\sum_{(x,y)}\sigma_x\sigma_y\right)$$

а также рассмотрим тороидальные условия.

Центры граней нашей решетки $\mathcal{L}$ образуют новую решетку - дуальную решетку $\mathcal{L}^*$.

Пусть M - число всех соседних пар, то есть количество ребер в решетке $\mathcal{L}$. Тогда $M = 2N - n - m$ в случае незамкнутой решетки и $M = 2N$ в случае тороидальных граничных условий.

$$Z = \sum_\sigma e^{K\sum[(\sigma_x\sigma_y-1)+1]} = e^{KM}\sum_\sigma e^{K\sum(\sigma_x\sigma_y-1)}$$

(????? дальше не особо въезжаю в то, что написано?)

Заметим, что произвольному замкнутому (не обязательно связанному) контуру C на дуальной решетке $\mathcal{L}^*$ отвечают две конфигурации σ, причем

$$X(\sigma) = \kappa^{l(C)}.$$

«контур» - не обязательно связанный контур, важно только что он замкнутый.

$$Z = e^{MK}\sum_C\left(e^{-2K}\right)^{l(C)},$$

C - замкнутые контуры на дуальной решетке, а $\kappa = e^{-2K}$.

High temperature 2D Ising

$$Z = (\mathrm{ch}\, K)^M 2^N \sum_C (\mathrm{th}\, K)^{l(C)} = (\mathrm{ch}\, K)^M 2^N \sum_C \kappa^{l(C)}, \qquad \text{high T}$$

$$Z = 2^N (\cosh \beta J)^{2N} \left(1 + N(\tanh \beta J)^4 + 2N(\tanh \beta J)^6 + \frac{1}{2}\left(N^2 + 9N\right)(\tanh \beta J)^8 + ...\right)$$

(!? main idea of this decomposition!!)
Proof by Tong:

$$Z = \sum_{\{s_i\}} \exp\left(\beta J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j\right) = \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} e^{\beta J s_i s_j}$$

$$e^{\beta J s_i s_j} = \cosh \beta J + s_i s_j \sinh \beta J = \cosh \beta J \,(1 + s_i s_j \tanh \beta J)$$

$$Z = \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} \cosh \beta J \,(1 + s_i s_j \tanh \beta J) = (\cosh \beta J)^{qN/2} \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + s_i s_j \tanh \beta J)$$

(!!тут снова точки и линии от Тонга, впишу их!!!)

Proof by Belavin:

$$e^{K \sigma_x \sigma_y} = \mathrm{ch}\, K + \sigma_x \sigma_y \,\mathrm{sh}\, K = \mathrm{ch}\, K \,(1 + \sigma_x \sigma_y \ \mathrm{th}\ K)$$

Тогда

$$Z = (\mathrm{ch}\, K)^M \sum_\sigma \prod_{(x,y)} (1 + \sigma_x \sigma_y \,\mathrm{th}\, K)\,.$$

Далее $\prod_{(x,y)} (1 + \sigma_x \sigma_y \ \mathrm{th}\ K) = 1 + a_1 \ \mathrm{th}\ K + a_2 \,\mathrm{th}^2 K + ... + a_M \,\mathrm{th}^M K$

Коэффициент a_1 есть сумма по всем ребрам (x, y) решетки (контурам длины 1) произведений $\sigma_x \sigma_y$ (произведений спинов на концах контура).

$$Z = (\mathrm{ch}\, K)^M 2^N \sum_C (\mathrm{th}\, K)^{l(C)} = (\mathrm{ch}\, K)^M 2^N \sum_C \kappa^{l(C)}, \qquad \text{high T}$$

сумма берется по всем замкнутым контурам на $\mathcal{L}$, а $\kappa = \mathrm{th}\ K$.

Field theory method for 2D Ising

(???? don't know, but I'll read Polyakov and write main ideas)

Other famous properties of 2D Ising

Об аргументе Пайерлса

(!!!write main idea here!!)

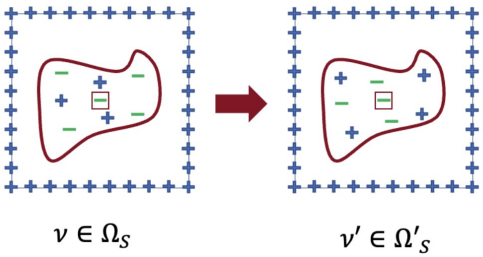
$$\#\text{paths} \ \sim 4^L = e^{L \log 4}$$

$$\#\text{paths} \ \sim e^{\alpha L}$$

$$Z \sim \sum_L e^{\alpha L} e^{-2\beta J L}$$

$$kT_c \approx \frac{2J}{\alpha}$$

(!!read 2 pages of Tong!)



Дуальность Крамерса-Ванье

(???)

$$-\psi(K) := \lim_{N\to\infty} \frac{\ln Z_N}{N} \quad \text{своб эн на узел}$$

$$-\psi(K) = 2K + \Phi\left(e^{-2K}\right) = \ln\left(2\,\mathrm{ch}^2\,K\right) + \Phi(\mathrm{th}\,K) \qquad \text{(соотн. дуальности)}$$

$$\Phi(\kappa) := \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln\left(\sum_C \kappa^{l(C)}\right).$$

$$K^*: \qquad \mathrm{th}\,K^* = e^{-2K} \quad \Leftrightarrow \quad \mathrm{sh}\,2K^*\,\mathrm{sh}\,2K = 1$$

(???? когда-то у меня не получилось это вывести, еще раз проверю??!)
При высокой и низкой температуре (если K велико, то K^* мало):

$$\psi\left(K^*\right) = \psi(K) + 2K - \ln\left(2\,\mathrm{ch}^2\,K^*\right)$$

$$2K = \ln\left(2\,\mathrm{ch}^2\,K\right) \quad \Leftrightarrow \quad \mathrm{sh}^2\,2K_c = 1$$

Суть решения Вдовиченко

(1 страница примерно планируется)
Это известное, решение, суть которого в (????), оно неверное потому что (????)
(тут основные формулы и ходы)
(тут еще что-то общее)

О сути решении Онсагера

(main ideas)
(main steps of derivation. Totally 1/2 or a page)

CFT methods for Ising model

(1/2-1 page about main formulas and ideas)

Lee-Yang Zeros

(see Tong if needed!)

Analyzation of the RG flow.

• We have shown above that at lowest order,

$$K' = 2K\left(\frac{e^{3K}+e^{-K}}{e^{3K}+3e^{-K}}\right)^2$$

• As before, $K = 0$ and $K = \infty$ are both fixed points, but now both are stable!As a result, by continuity, there must be an unstable fixed point in between, which numerically satisfies

$$K^* \approx 0.3356$$

This is the location of the critical point. The known exact value is 0.2747.

• By linearizing about the fixed point, we find that deviations are multiplied by 1.624 on each iteration. Distances are shrunk by $b = \sqrt{3}$ each time, so the thermal eigenvalue is

$$y_t \approx \frac{\log 1.624}{\log\sqrt{3}} \approx 0.883$$

while the exact value is $y_t = 1$. Note that we don't have the temperature ambiguity seen in the 1D Ising model, as we're now expanding about a point with finite K. We can then use this result to find other critical exponents.

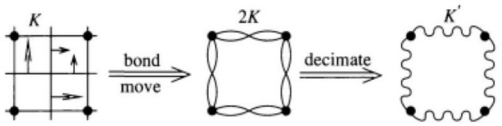
• Similarly, we can introduce a finite external field h as a second perturbation. By similar arguments, we find

$$h' = 3h\left(\frac{e^{3K}+e^{-K}}{e^{3K}+3e^{-K}}\right) \quad \rightarrow \quad y_h \approx 1.37$$

• In general we find reasonable agreement with the exact values, somewhat better than mean field theory. We can get further improvement by going to the next order.

Next, we consider the Migdal-Kadanoff bond moving approximation.

• Consider performing $b = 2$RG for the Ising model on a square lattice, as shown below.



The complications come from the bonds in the middle of the square. However, if we simply ignore them, then the recursion relation for K is just the same as the 1D case, so the approximation is not good; we have weakened the interactions too much. A better approximation is to imagine 'moving' the inside bonds to the outside, effectively doubling the bond strength K.

• The above gives the slightly modified recursion relation

$$K' = \frac{1}{2}\log\cosh 4K.$$

We find low-T and high-temperature stable fixed points, along with a third fixed point at $K^* \approx 0.305$. About this fixed point, $y_t \approx 0.747$.

• Similarly, in dimension d, the approximation gives

$$K' = \frac{1}{2}\log\cosh 2\times 2^{d-1}K$$

Generally, the results become quantitatively less accurate for higher d.

• The bond-moving approximation complements the mean-field approach, as it works best in lower dimensions: it gets the case $d = 1$ correct exactly, and correctly identifies the lower critical dimension $d_l = 2$.

• More generally, in any one dimensional system, the transfer matrix is raised to the b power. Then in d dimensions, the Migdal-Kadanoff approach consists of replacing K with $b^{d-1}K$, then raising the transfer matrix to the b power.

Note. The Peierls argument can be used to extract qualitative information about lattice models; it is a rough version of the series expansions we perform below.

Consider a 2D Ising model with N total spins with the boundary constrained to point up. The system may contain domain walls of length L, across which the spin flips. The number $m(L)$ of such domain walls is bounded by

$$m(L) \leq (4N)3^{L-1}$$

Each domain wall of length L may contribute at most $L^2/16$ down spins, where equality is achieved if the domain wall is square and is not inside another domain wall. Finally, the energy cost of a domain wall is precisely $2LK$, so the probability of a specific domain wall appearing is at most e^{-2LK}. Putting everything together, we have

$$\langle N_- \rangle \leq 4N \sum_L \frac{L^2}{16} 3^{L-1} e^{-2LK} = \frac{N}{12} \sum_L L^2 \left(3e^{-LK}\right)^L \approx 108 N e^{-LK}$$

in the low temperature limit. Hence in this limit $\langle N_- \rangle \ll N$, so there can indeed exist an ordered phase. A similar argument in 1D, which we've seen above, instead shows that domain walls proliferate because the energy cost of a domain wall doesn't grow with L.

Series Expansions

We consider Ising model, $-\beta H = K \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j$ in d dimensions and N sites, $K := \beta J > 0$.

The low-T limit of the Ising model.

• The ground states have all the spins facing the same direction, with a weight $2e^{NdK}$ in the partition function.

• Every bond that is broken comes with an energetic cost of $2K$, and hence a probability cost of $\alpha = e^{-2K}$ relative to the ground states. We thus perform a series expansion in α.

• The first term comes from a single flipped spin, with cost α^{2d} and multiplicity N.

• The next term comes from two adjacent flipped spins, with cost α^{4d-2} and multiplicity dN.

• The next term comes from two non-adjacent flipped spins, with cost α^{4d} and multiplicity $N(N-1-2d)/2$.

In general, the expansion has the form

$$Z = 2e^{NdK} \sum_{\text{droplets}} e^{-2K \times \text{ boundary of droplet}} .$$

• We expect the free energy to be extensive since the forces are short-ranged, so that $\log Z$ only has terms proportional to N. Therefore there must be some cancellation of the higher N terms when we take the log.

• Intuitively, taking the log takes us from general diagrams to connected diagrams. A connected diagram always comes with a factor of N, corresponding to where its center is, while diagrams with m components generically have factors of N^m. The correspondence here isn't exact because there are some annoying factors coming from the fact that space is discrete (so we get $N(N-1-2d)/2$ above instead of $N^2/2$).

• Differentiating, we can extract a series for the specific heat, $C = \sum \alpha_\ell u^\ell$ where u is our expansion variable. Given the expected divergence of the heat capacity, we expect that the series looks like

$$C \sim \left(1 - \frac{u}{u_c}\right)^{-\alpha} = 1 + \frac{\alpha}{u_c} u + \frac{\alpha(\alpha+1)}{2! u_c^2} u^2 + \cdots$$

near the divergence. Then we can extract u_c and α from the ratio of subsequent terms,

$$\frac{a_\ell}{a_{\ell-1}} = u_c^{-1} \left(1 + \frac{\alpha - 1}{\ell}\right)$$

• Formally, there's no reason this is guaranteed to work, as we can always add analytic terms to C without changing the divergence. However, it works well in practice.

• Another problem is that we expect a factor of the form $(1-u/u_*)^\beta$ from every singularity u_* of the specific heat. While there are no more singularities on the real axis, there are some on the complex plane in our expansion in $u=\alpha$ which cause the series to alternate in sign. To remove this problem, we can change parameters so that the complex poles are pushed away; in practice $u=\tanh K$ is used.

high-T limit. The spins are nearly independent, so we expand in powers of β:

$$Z=\operatorname{tr} e^{-\beta H}=\operatorname{tr}\left(1-\beta H+\frac{\beta^2H^2}{2}-\cdots\right)$$

Each of the terms of the series can be thought of as an expectation value, taken with respect to a trivial Hamiltonian $e^{-\beta H_0}$ where $H_0=0$, describing independent spins. Then

$$Z=Z_0\left(1-\beta\langle H\rangle_0+\frac{\beta^2}{2}\left\langle H^2\right\rangle_0+\cdots\right)$$

$$\log Z=\log Z_0-\beta\langle H\rangle_0+\frac{\beta^2}{2}\left(\left\langle H^2\right\rangle_0-\langle H\rangle_0^2\right)-\cdots$$

• For the Ising model, a more convenient method is to note that

$$e^{K\sigma_i\sigma_j}=\frac{e^K+e^{-K}}{2}+\frac{e^K-e^{-K}}{2}\sigma_i\sigma_j=\cosh K\left(1+t\sigma_i\sigma_j\right),\quad t=\tanh K$$

Then the partition function can be written as

$$Z=(\cosh K)^{Nd}\sum_{\{\sigma_i\}}\sum_{\langle ij\rangle}\left(1+t\sigma_i\sigma_j\right)$$

This allows a systematic expansion in t. Geometrically, this is nicer because each 'diagram' can be specified by a subset of the bonds, while in our original expansion (in β) the $\langle H\rangle^n$ terms would include diagrams where each bond could be included up to n times.

• A bond between sites i and j contributes a factor of $\sigma_i\sigma_j$, but since spins are independent, generic contributions just average to zero. We can only get a nonzero result if every spin σ_i appears raised to an even power. Diagrammatically, this happens if the bonds drawn form collections of closed paths on the lattice.

• Performing the $\{\sigma_i\}$ summation, we conclude

$$Z=2^N(\cosh K)^{Nd}\sum_{\text{closed graphs}}t^{\text{bonds in graph}}$$

Note that the low-T expansion is over vertices, while the high-temperature expansion is over bonds.

Example. 1D Ising model with N sites on an open chain. There are no closed graphs, so

$$Z=2^N\cosh K^{N-1}\qquad\text{exact}$$

$$\langle\sigma_m\sigma_n\rangle=\frac{(\cosh K)^{N-1}}{Z}\sum_{\{\sigma_i\}\langle ij\rangle}\left(1+t\sigma_i\sigma_j\right)\sigma_m\sigma_n$$

Diagrammatically, the graphs that contribute are 'closed graphs' with endpoints on the 'external sources' m and n. The single graph is a chain running from m to n, so

$$\langle\sigma_m\sigma_n\rangle=t^{|m-n|}\quad\to\quad\xi=-\frac{1}{\log\tanh K}$$

This is in agreement with our previous RG results.

Example. 1D Ising model with N sites on a closed chain. There is now a single closed graph,

$$Z = (2\cosh K)^N (1 + t^n) = 2^n \left(\cosh^N K + \sinh^N K\right).$$

Taking the log, we see that the free energy approaches that of the open chain in the thermodynamic limit, as the contribution from the single closed graph is not extensive. By similar reasoning, the correlation function is now

$$\langle \sigma_m \sigma_n \rangle = \frac{t^{|m-n|} + t^{N-|m-n|}}{1 + t^N}$$

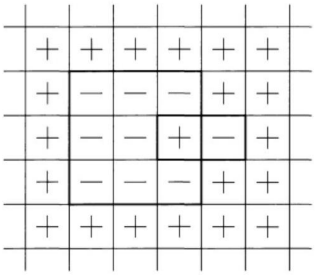
which is appropriately symmetric between m and n.

Duality in the 2D Ising Model

There is a hidden symmetry relating the low-T and high-temperature expansions for the Ising model on the square lattice.

• Given a planar lattice, one can construct a 'geometrical dual' by constructing dual lattice points at the center of each original plaquette, then drawing an edge between dual points for each neighboring plaquette. This swaps vertices and edges.

• Doing this for the Ising model gives an exact correspondence between islands and closed graphs:



The summations in the two series are identical, except that e^{-2K} is replaced with $\tanh K$.

• Taking the log, we conclude that

$$\frac{\log Z}{N} = 2K + g\left(e^{-2K}\right) = \log 2 + 2\log\cosh K + g(\tanh K)$$

The arguments of g above are related by the duality condition

$$D(K) = -\frac{1}{2}\log\tanh K$$

One can show that $D(D(K)) = K$, so D exchanges pairs of low K and high K.

• Since $g(K) = g(D(K))+$ analytic, if $g(K)$ is singular at K_c, it is also singular at $D(K_c)$. However, since we expect that the free energy is analytic everywhere except at the phase transition, the critical point must be self-dual. Solving yields

$$K_c = \frac{1}{2}\log(1 + \sqrt{2}) \approx 0.441$$

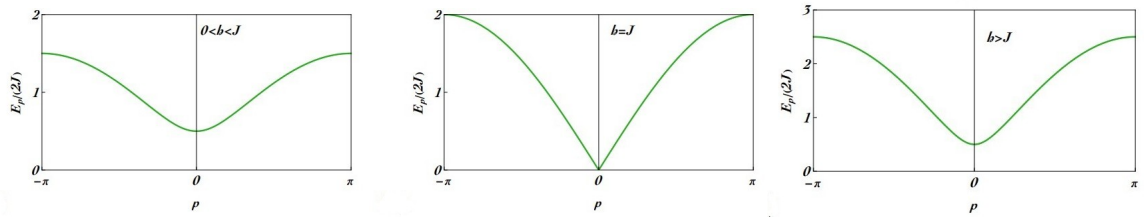
Duality provides constraints on the shape of phase boundaries, but generally no information on critical exponents.

• Not all planar lattices are self-dual: the dual of a triangular lattice is a hexagonal lattice. In the case of self-duality, we can find the exact value of K_c.

2.3.4 Other important about spin models

Overview of most famous 1D spin models

For TFI:



(??? other plots??)
(for others - see problem-solution section for now, there are many good from Kardar)
(compare features of each, write what is special about each!?)
(maybe add a plots about important models!!)

Potts model:

$$-\beta\mathcal{H}_{\text{potts}} = K\sum_{i=1}^{N}\delta_{s_i,s_{i+1}} + K\delta_{s_N,s_1}, \qquad s_i = (1,2,\cdots,q)$$

It is solved by transfer matrix.
(?? what is special about it?)

Spin-1 chain:

$$-\beta\mathcal{H} = \sum_i K s_i s_{i+1} \qquad s_i = -1, 0, +1$$

(see Kardar, looks like a simple version of Ising model. (???))

Clock Model:

Overview of most famous 2D spin models

Overview of applications of spin models

(how exactly they are used??)

Overview of all useful methods for spin models

• Exact solution. This is only possible for a few systems, such as the 1D and 2D Ising models.
An exact solution for Ising model with nearest neighbor interaction exists in d=1 and, when B= 0, in d= 2.

• Perturbative (series) expansions. There are separate expansions for high T (perturbative interactions) and low T (low-energy excitations), expanding about a disordered or ordered state. Critical behavior can be extracted from the singularities of the series.

• Numerical simulation by Monte Carlo, such as the Metropolis algorithm. This is easier for lattice systems than statistical fields.

• Real space RG. We perform coarse graining by averaging neighboring lattice sites; we will use this method below. It is somewhat difficult when new interactions are generated by the RG, as we don't have a small parameter to expand in; we will introduce some approximations below, but they are uncontrolled.
(??? I'll later write a subsubsection for each method in this note)

Other properties of general Ising model

(for arbitrary dimension)

Path integral ideas and formulas for Ising model

(???? just write from Burmistrov lectrues. there is just a good map that works)
(??? add something from Polyakov)

The Ising Model as a Lattice Gas

Ising Model can also be thought of as a lattice description of a gas. Consider the same d-dimensional lattice as before, but now with particles hopping between lattice sites. These particles have hard cores, so no more than one can sit on a single lattice site. We introduce the variable $n_i \in \{0, 1\}$ to specify whether a given lattice site, labelled by i, is empty ($n_i = 0$) or filled ($n_i = 1$). We can also introduce an attractive force between atoms by offering them an energetic reward if they sit on neighbouring sites. The Hamiltonian of such a lattice gas is given by

$$E = -4J \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j - \mu \sum_i n_i$$

where μ is the chemical potential which determines the overall particle number. But this Hamiltonian is Ising model if

$$s_i := 2n_i - 1 \in \{-1, 1\}$$

μ in the lattice gas plays the role of magnetic field in the spin system while the magnetization of the system (5.15) measures the average density of particles away from half-filling.

Hubbard model: main properties

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c^\dagger_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{U}{N_s} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{k},\mathbf{k}'} c^\dagger_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} c^\dagger_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\downarrow} c_{\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}$$

$\epsilon_{\mathbf{k}} = \sum_i \langle j + \mathbf{R}_i | H_0 | j \rangle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} = -2t \left(\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z\right) + \epsilon$.
Idea is as follows:

$$c^\dagger_{j\sigma} = \int d^3x \psi^\dagger(\mathbf{x})_\sigma \Phi\left(\mathbf{x} - \mathbf{R}_j\right)$$

$$H = \sum_{i,j} \langle i|H_0|j\rangle c^\dagger_{i\sigma} c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{lmnp} \langle lm|V|pn\rangle c^\dagger_{l\sigma} c^\dagger_{m\sigma'} c_{n\sigma'} c_{p\sigma},$$

$$\langle lm|V|pn\rangle = \begin{cases} U & (l = p = m = n) \\ 0 & \text{(otherwise)} \end{cases}$$

$$\frac{U}{2} \sum_{j,\sigma\sigma'} c^\dagger_{j\sigma} c^\dagger_{j\sigma'} c_{j\sigma'} c_{j\sigma} = U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}$$

$\left(c^2_{j\sigma} = 0\right)$

$$H = -t \sum_{j,\hat{a},\sigma} \left[c^\dagger_{j+\hat{a}\sigma} c_{j\sigma} + \text{ H.c. } \right] + \epsilon \sum_{j\sigma} c^\dagger_{j\sigma} c_{j\sigma} + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow},$$

$n_{j\sigma} = c^\dagger_{j\sigma} c_{j\sigma}$

$$c_{j\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j}$$

(add plots)
(see Coleman)

Ising model 3D: main properties

(here are plots)

Critical exponents:

$$\beta \approx 0.32, \qquad \delta \approx 4.8, \qquad \gamma \approx 1.2$$

They are exactly the same as in the liquid-gas phase transition.
The mean field approach to the Ising model gave the same critical exponents as the van der Waals equation. But they are both wrong.

Ising model 3D: main methods

Mean Field Theory for Ising Model

Predictions of MFT makes are quantitatively incorrect, but it correctly predicts the Ising model's qualitative behavior for two dimensions and higher.
This approach works in any dimension, but in 1D the results are fully wrong. Below it is written for a general dimension.

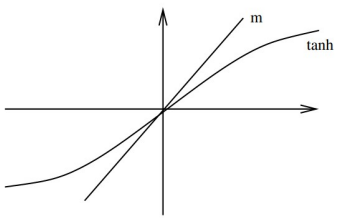
$$s_i s_j = [(s_i - m) + m]\,[(s_j - m) + m] = (s_i - m)\,(s_j - m) + m\,(s_j - m) + m\,(s_i - m) + m^2$$

$$E_{\text{mf}} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \left[m\,(s_i + s_j) - m^2 \right] - B \sum_i s_i = \frac{1}{2} JNqm^2 - (Jqm + B) \sum_i s_i$$

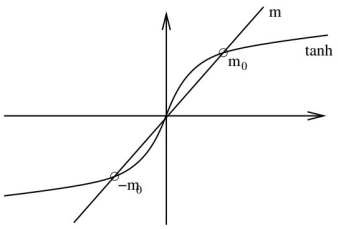
$$B_{\text{eff}} = B + Jqm$$

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\frac{1}{2}\beta JNqm^2} \left(e^{-\beta B_{\text{eff}}} + e^{\beta B_{\text{eff}}} \right)^N \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta JNqm^2} 2^N \cosh^N \beta B_{\text{eff}} \end{aligned}$$

$$m = \tanh(\beta B + \beta Jqm)$$



$\tanh(Jqm\beta)$ for $Jq\beta < 1$



$\tanh(Jqm\beta)$ for $Jq\beta > 1$

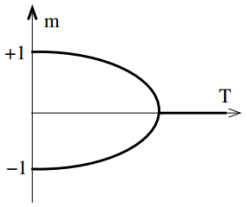


Figure Magnetization with $B = 0$ and the phase transtion

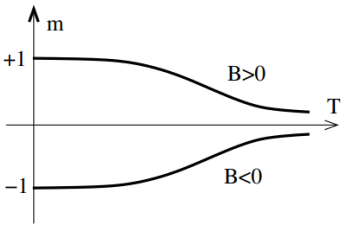


Figure Magnetization at $B \neq 0$.

(See Tong!!!!)

Mean Field Theory for spin models: limits of applicability

(See Tong!!!!)

Monte Carlo method for Ising model

(??? 2/3 pages about how ir works?)

(here is about quantum MC, what are its features?)

Tensor networks: Main ideas and methods

(write just basics for approx 1 page)

2.4 Condensed matter: main models

2.4.1 Lattice magnetism: Basic Models

Ferromagnetism

Overview of ferromagnetism

Какие свойства и что такое ферромагнетики?
(тут по идее графики будут и словами, мб с парой формул впишу, почему такие именно свойства???)

О теории среднего поля для магнетизма (???)

(потом почитаю Пухова, так с ходу пока не понимаю еще.)
Идея среднего поля состоит в том, что (????)

$$\mathcal{M} = n \cdot \mu \cdot \mathbb{B}\left(\frac{\mu \mathcal{B}_{eff}}{T}\right)$$

n - концентрация атомов с моментами $\mu, \mu = \mu_B g S$, а $\mathbb{B}(x)$ - одна из функций Бриллюэна, соответствующих, как в дальнейшем выяснила квантовая механика, спину атома S. Нам для дальнейшего понадобится только её поведение вблизи нуля $x << 1$:

$$\mathbb{B}(x) = \alpha x - \beta x^3 + ...$$

Здесь $\alpha = (S+1)/3S, \beta = \alpha\left(2S^2 + 2S + 1\right)/30S^2$.

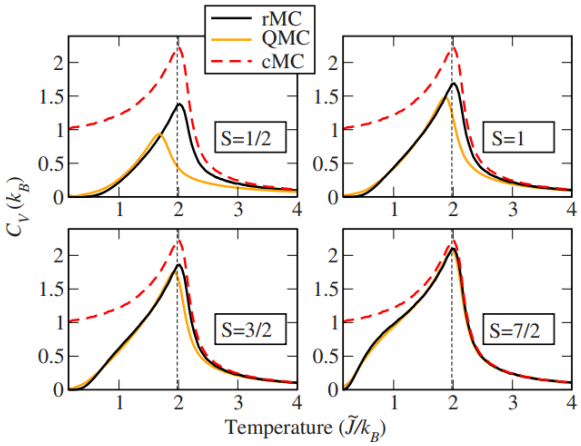
$$\mathcal{M} = n\mu\mathbb{B}\left(\frac{\mu \mathcal{B}_{eff}}{T}\right), \qquad \mathcal{B}_{eff} = \mathcal{B} + b \cdot \mathcal{M}$$

О модели Гейзенберга (???)

$$\hat{H} = -\mu_B g \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathcal{B} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j.$$

mean field $\quad \mathcal{M} = \mu_B g n \langle \boldsymbol{S} \rangle \qquad \hat{\mathbf{S}}_i = \langle \mathbf{S} \rangle + \delta \hat{\mathbf{S}}_i, \delta S_i \ll \langle S \rangle.$

$$\hat{H} = -\mu_B g \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \left(\boldsymbol{B} + \frac{1}{\mu_B g} \sum_{j \neq i}{}' J_{ij} \langle \mathbf{S} \rangle \right)$$



Heisenberg ch

О магнонах

$$\hat{S}_i^+ = \sqrt{2S}\hat{a}_i, \qquad \hat{S}_i^- = \sqrt{2S}\hat{a}_i^+, \qquad \hat{S}_i^z = S - \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \quad \text{(Холстейн-Примаков)}$$

$$\hat{H} \approx -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \left[S^2 + S \left(\hat{a}_i \hat{a}_j^+ + \hat{a}_i^+ \hat{a}_j - \hat{a}_i^+ \hat{a}_i - \hat{a}_j^+ \hat{a}_j \right) \right] - \mu_B g \mathcal{B} \sum_i \left(S - \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \right).$$

$$J(\mathbf{k}) = \sum_{i \neq j} J_{ij} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)},$$

$$\sum_{i \neq j} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = N \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'},$$

$$\sum_{i \neq j} J_{ij} \left(1 - \cos \mathbf{k} \mathbf{r}_{ij} \right) = J(0) - J(\mathbf{k}).$$

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}},$$

$$\mathcal{M}(T) = \mathcal{M}(0) - \frac{\mu_B g V}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{e^{\frac{\hbar^2 k^2}{2m_+ T}} - 1} = \mathcal{M}(0) - \frac{\mu_B g V \zeta(3/2)}{2\pi^{3/2}} \left(\frac{2m_* T}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

$T \ll T_c \qquad \mathcal{M}(0) - \mathcal{M}(T) \sim T^{3/2} \qquad$ (Bloch)

$$N(T) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{T}} - 1} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{e^{\frac{\hbar^2 k^2}{2m^* T}} - 1} \sim T^{3/2}.$$

Качественное объяснение: магнон это перевёрнутый спин, бегающий по кристаллу. Формально, состояние $N^{-1/2}\sum_i \hat{S}_i^+|0\rangle$, соответствующее магнону $\hat{S}_i^- = \hat{S}_{\mathbf{k}}^- e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t+i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}$, является собственным вектором оператора полного спина кристалла $\sum_i \hat{S}_i^z$ с собственным значением -1. Число магнонов $N(T) \sim T^{3/2}$, каждый несет направленный против намагниченности кристалла $\mathcal{M}(0)$ магнитный момент $-g\mu_B$. Тогда $N(T)$ магнонов, возникших при температуре T, уменьшают намагниченность ферромагнетика на $\mathcal{M}(0) - \mathcal{M}(T) \sim T^{3/2}$.

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{T}} - 1} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int\limits_0^\infty \frac{\hbar^2k^2}{2m^*}\cdot\frac{k^2dk}{e^{\frac{\hbar^2k^2}{2m^*T}}-1} \sim T^{5/2}.$$

$$C_V \sim T^{3/2}$$

О спиновых волнах (???)

(??idea why it works??)

Разделим спиновые операторы атомов на продольные (вдоль намагниченности $\mathcal{M}$ и внешнего поля $\mathcal{B}$, направленных по оси $\hat{\mathbf{z}}$) и поперечные составляющие:

$$\hat{S}_i^\pm = \hat{S}_i^x \pm i\hat{S}_i^y, \qquad \left[\hat{S}_i^z, \hat{S}_j^\pm\right] = \pm\delta_{ij}\hat{S}_i^\pm, \qquad \left[\hat{S}_i^+, \hat{S}_j^-\right] = 2\delta_{ij}\hat{S}_i^z$$

$$\hat{H} = -\mu_B g\sum_i \mathcal{B}\cdot\hat{S}_i^z - \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} J_{ij}\left(\hat{S}_i^z\hat{S}_j^z + \hat{S}_i^+\hat{S}_j^-\right).$$

$$i\hbar\frac{\partial\hat{S}_i^+}{\partial t} = \left[\hat{S}_i^-, \hat{H}\right] \qquad \text{ур. Гейзенберга}\Rightarrow$$

$$i\hbar\frac{\partial\hat{S}_i^-}{\partial t} = \mu_B g\mathcal{B}\cdot\hat{S}_i^- + \sum_{j\neq i}{}' J_{ij}\left(\hat{S}_j^z\hat{S}_i^- - \hat{S}_j^-\hat{S}_i^z\right)$$

$$i\hbar\frac{\partial\hat{S}_i^-}{\partial t} = \mu_B g\mathcal{B}\cdot\hat{S}_i^- + \sum_{j\neq i}{}' \langle S\rangle J_{ij}\left(\hat{S}_i^- - \hat{S}_j^-\right)$$

$$\hat{S}_i^- = \hat{S}_{\mathbf{k}}^- e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t+i\mathbf{k}\mathbf{k}_i}.$$

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \mu_B g\mathcal{B} + \langle S\rangle\sum_{j\neq i}{}' J_{ij}\left(1 - e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}\right) \overset{ka\ll 1}{\approx} \hbar\omega_{\mathbf{k}} = \mu_B g\mathcal{B} + J\langle S\rangle a^2k^2.$$

спектр:

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2k^2}{2m^*},$$

$$m^* \approx \frac{\hbar^2 S(S+1)}{\langle S\rangle a^2 T_c} \approx \frac{\hbar^2}{a^2T_c}.$$

Ginzburg-Landau approach to magnetism

(it is also very popular, I'll write it)

General important questions about magnetism of matter and its theoretical description

Как вообще понимать спины, их классические и квантовые модели, соотношения неопредленности для их проекций? (!!!!)

(отвечу потом. В теории см. подробнее)

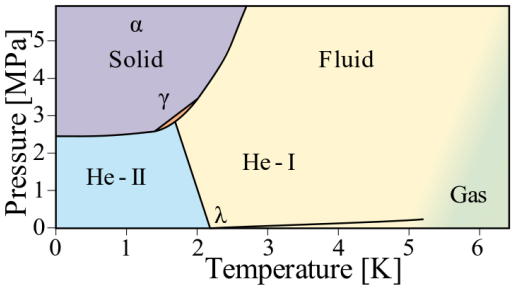
2.4.2 Bose and Fermi liquids

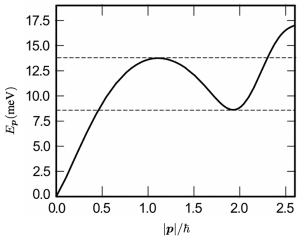
(тут важные слова, что же за явление сверхтекучести вообще!)

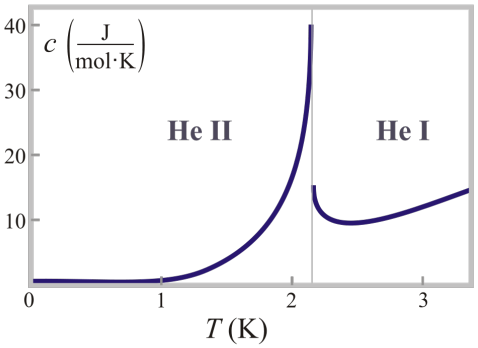
Обзор основных свойств сверхтекучести

Сверхтекучий бозе-газ:

$$\varepsilon_{T\approx 0} = up \qquad \text{or} \qquad \varepsilon_{\text{rot}}(\mathbf{p}) = \Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2m}$$







Bose liquid

(Пухов + схожее важное, пока только Пухов)

Критерий сверхтекучести

$$\varepsilon(p): \qquad v < v_c = \min \frac{\varepsilon(p)}{p}.$$

Получаем из законов образования частицы-возбуждения конденсата (с малым $\mathbf{p}$ в сравнении с $\mathbf{v}$):

$$M\mathbf{v} = M\mathbf{v}' + \mathbf{p},$$
$$\frac{M\mathbf{v}^2}{2} = \frac{M\mathbf{v}'^2}{2} + \varepsilon(\mathbf{p}).$$

Отсюда $\mathbf{v}' = V - \frac{p}{M}$, полагая $\mathbf{p}^2/2M \approx 0$, получаем условие $\mathbf{pv} = \varepsilon(\mathbf{p})$. Если оно выполнено, то есть возбуждения с некоторым $\mathbf{p}$ и нет сверхтекучести. Если же у нас такие $\mathbf{v}$, что даже «вперед» ($\cos\theta = 1$) не найдется такого $\mathbf{p}$, чтобы это условие было выполнено, то нет возбуждений, т.е. есть сверхтекучесть.

(? кст, а почему $\mathbf{p}$ мало вообще?)

К сверхтекучести приводит любой спектр со «щелью» при $p = 0$ или с длинноволновой фононной ветвью $\varepsilon = cp$. Свободные частицы $\varepsilon(p) = \mathbf{p}^2/2m$ критерию не удовлетворяет, т. е. идеальный газ не может быть сверхтекучим. Нет сверхтекучести и в любом спектре $\varepsilon(\mathbf{p})$, касающимся оси абсцисс в начале координат.

(??? что со спектром воды из под крана и почему для него вып этот критерий?)

Суть микроскопической теории Боголюбова сверхтекучести

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{{\mathbf{p}_i}^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} U\left(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\right)$$

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}} \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\hat{a}^+_{\mathbf{p}}\hat{a}_{\mathbf{p}} + \frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\mathbf{q}} U_{\mathbf{q}}\hat{a}^+_{\mathbf{p}_1+\mathbf{q}}\hat{a}^+_{\mathbf{p}_2-\mathbf{q}}\hat{a}_{\mathbf{p}_1}\hat{a}_{\mathbf{p}_2}$$

Тут $\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = V^{-1/2}e^{i\mathbf{p}/h}$, $U_{\mathbf{q}} = \int e^{+i\mathbf{q}}U(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ и $\hat{a}^+_{\mathrm{p}}$: $|\mathbf{p}\rangle = \hat{a}^+_{\mathbf{p}}|0\rangle$, они бозоны: $\left[\hat{a}_{\mathrm{p}}, \hat{a}^+_{\mathrm{p}}\right] = 1$.

Слабая неидеальность газа означает $U(\mathbf{r}) \approx U_0\delta(\mathbf{r})$. Отсюда передача импульса $q \ll \hbar/a$ мала по сравнению с обратной длинной рассеяния: $a = mU_0/4\pi\hbar^2$. Это же условие означает слабую неидеальность газа, то есть малость «газового параметра»: $a(N/V)^{1/3} \ll 1$. Поэтому мы можем полагать ниже, что $U_{\mathrm{q}} = U_0$.

Рассмотрим слабые возбуждения конденсата:

$$\hat{H} - \mu\hat{N} = \sum_{\mathbf{p}}\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \mu\right)\hat{a}^+_{\mathbf{p}}\hat{a}_{\mathbf{p}} + \frac{U_0}{2V}\sum_{\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2=\mathbf{p}'_1+\mathbf{p}'_2}\hat{a}^+_{\mathbf{p}'_1}\hat{a}^+_{\mathbf{p}'_2}\hat{a}_{\mathbf{p}_1}\hat{a}_{\mathbf{p}_2}.$$

Тогда в гамильтониане (11.8) конденсатные операторы $\hat{a}^+_0$и $\hat{a}_0$ нужно заменить на (11.9). Гамильтониан разложится на слагаемые разной малости по степеням малых величин $\hat{a}_{\mathrm{p}}$ и $\hat{a}^+_{\mathrm{p}}$с $\mathbf{p} \neq 0$. При этом главный вклад дает первое слагаемое $\hat{a}^+_0\hat{a}^+_0\hat{a}_0\hat{a}_0 = N_0^2$, соответствующее основному состоянию конденсата. Далее идут слагаемые типа $\hat{a}^+_0\hat{a}^+_0\hat{a}_{\mathrm{p}}\hat{a}_{-\mathrm{p}}, \hat{a}^+_{\mathrm{p}}\hat{a}^+_0\hat{a}_{\mathrm{p}}\hat{a}_0$ и т.д., соответствующие процессам взаимодействия конденсатных и надконденсатных частиц. А процессами рассеяния надконденсатных частиц друг на друге мы будем пренебрегать.

Реализуем эту программу на деле. Рассмотрим слабонеидеальный бозе-газ при температуре, значительно меньшей температуры бозе-конденсации идеального газа $T \ll T_B$. Тогда в нулевом порядке, пренебрегая в (11.8) надконденсатными частицами ($N_0 = N$), для эффективного гамильтониана получаем

$$\hat{H} - \mu\hat{N} = -\mu N + \frac{U_0N^2}{2V}.$$

При низкой температуре число возбуждений мало, состояние системы близко к основному, которое в большом каноническом ансамбле определяется вариационным принципом (11.6).

$$\frac{\delta(\hat{H}-\mu\hat{N})}{\delta N} \qquad \Rightarrow \qquad \mu = \frac{U_0 N}{V}.$$

Поскольку при $T=0$ эффективный гамильтониан равен $\Omega_0 = -U_0 N^2/2V$, находим $P_0 \equiv -\Omega_0/V$ и

$$c^2 = \frac{\partial P_0}{\partial \rho} = V\frac{\partial}{\partial(mN)}\left(-\frac{\Omega_0}{V}\right) = \frac{U_0 N}{mV}. \quad \text{гидродин ск зв}$$

Это же можно получить из $P_0 = -\left(\partial\Omega_0/\partial V\right)_\mu$, но при дифференцировании нужно помнить, что $\mu = U_0 N/V = \text{const}$, то есть $N(V) \sim V$. (!проверю!)

Теперь рассмотрим надконденсатные частицы с точностью до второго порядка малости по $\hat{a}_\text{p}, \hat{a}_\text{p}^+$. Членов первого порядка по $\hat{a}_\text{p}, \hat{a}_\text{p}^+$в (11.8) нет в силу закона сохранения импульса в (11.4) (????).

$$\hat{H}-\mu\hat{N} = -\frac{N^2U_0}{2V} + \sum_{\mathbf{p}\neq 0}\left(\frac{NU_0}{V}+\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right)\hat{a}_\mathbf{p}^+\hat{a}_\mathbf{p} + \frac{NU_0}{2V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\left(\hat{a}_\mathbf{p}^+\hat{a}_{-\mathbf{p}}^+ + \hat{a}_\mathbf{p}\hat{a}_{-\mathbf{p}}\right).$$

Bogoliubov tr-s for Bose gas:

$$\hat{a}_\mathbf{p}^+ = u_\mathbf{p}\hat{b}_\mathbf{p}^+ + v_\mathbf{p}\hat{b}_{-\mathbf{p}},$$
$$\hat{a}_\mathbf{p} = u_\mathbf{p}\hat{b}_\mathbf{p} + v_\mathbf{p}\hat{b}_{-\mathbf{p}}^\dagger.$$

(??? тут обратные преобразования, которые очень полезно иметь под рукой!!!)

$$u_\text{p} = \frac{1}{\sqrt{1-A_\text{p}^2}}, \qquad v_\text{p} = \frac{A_\text{p}}{\sqrt{1-A_\text{p}^2}}$$
$$A_\text{p} := \left(\varepsilon(p) - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - mc^2\right)/mc^2.$$

$$\hat{H}-\mu\hat{N} = -\frac{N^2U_0}{2V} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\left(\varepsilon(p) - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{NU_0}{V}\right) + \sum_{\mathbf{p}\neq 0}\varepsilon(p)\hat{b}_\mathbf{p}^+\hat{b}_\mathbf{p} = \Omega_0 + \sum_{\mathbf{p}\neq 0}\varepsilon(p)\hat{b}_\mathbf{p}^+\hat{b}_\mathbf{p}$$

$$\varepsilon(p) := \sqrt{c^2p^2 + \left(\frac{p^2}{2m}\right)^2}$$

(мб про их физ смысл напишу тут, но еще додумать его нужно. если на вакуум действуем, то может показаться, что это вакуум другой для этой теории!Новые частицы уже не взаимодействуют (ибо нет для них члена в гамильтониане) про это тут все. как вообще так, что у нас частица - две двигающиеся в разные стороны?)

Число надконденсатных частиц

$$\left\langle \hat{b}_\mathbf{p}^+\hat{b}_\mathbf{p}\right\rangle = \frac{1}{e^{\varepsilon(\mathbf{p})/T}-1} \qquad \varepsilon(p) = \sqrt{c^2p^2 + \left(\frac{p^2}{2m}\right)^2}$$

Из преобразований Боголюбова: (!!!проверю!) $\left\langle \hat{a}_\mathbf{p}^+\hat{a}_\mathbf{p}\right\rangle = \left\langle \hat{b}_\mathbf{p}^+\hat{b}_\mathbf{p}\right\rangle + v_\mathbf{p}^2$, куда следует подставить (11.15) и (11.18).

Функция распределения надконденсатных частиц по модулю импульса при $T = 0$:

$$4\pi p^2 \left\langle \hat{a}^+_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}} \right\rangle = \frac{4\pi p^2 m^2 c^4}{2\varepsilon(p)\left[\varepsilon(p) + mc^2 + \frac{p^2}{2m}\right]}$$

Она имеет характерный максимум при $p \approx mc$ (!проверю!).

Полное число надконденсатных частиц при нулевой температуре меньше (в сравнении с идеальным газом) на величину $\delta N = N\sqrt{\frac{N}{V}}\frac{(mU_0)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}$ за счет взаимодействия U_0:

$$N - N_0 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int\limits_0^\infty \left\langle \hat{a}^+_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}} \right\rangle 4\pi p^2 dp =$$

$$= \frac{2\pi V m^3 c^3}{(2\pi\hbar)^3}\int\limits_0^\infty \frac{t^2 dt}{\sqrt{t^2 + \frac{t^4}{4}}\left(\sqrt{t^2 + \frac{t^4}{4}} + 1 + \frac{t^2}{2}\right)} = V\frac{\pi m^3 c^3}{3(\pi\hbar)^3} = N\sqrt{\frac{N}{V}}\frac{(mU_0)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}.$$

Тут интеграл как-то (??) вычисляется и равен $4/3$.

Неаналитичность выражений δN и $\varepsilon(p)$ по U_0 показывает безнадежность попыток решить задачу в рамках теории возмущений путем разложения в ряд по малому «газовому» параметру $mN^{1/3}U_0/V^{1/3}\hbar^2 \approx NU_0/VT_B \ll 1$, характеризующему слабость взаимодействия (?????)

К успеху приводит только подход, основанный на приближенном вторичном квантовании.

Плотность нормальной и сверхтекучей компоненты.

(тут важные слова, в чем сысл расчетов ниже???)

$$\mathbf{P} = \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}\mathbf{p}\cdot n_B(\varepsilon - \mathbf{pv}).$$

$$\mathbf{P} = -\int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}\mathbf{p}(\mathbf{pv})\frac{dn_B(\varepsilon)}{d\varepsilon}$$

$$\rho_n = \frac{2\pi^2 T^4}{45\hbar^3 c^5}$$

Отметим также связь между сверхтекучей компонентой ρ_s и конденсатом N_0. В сверхтекучей жидкости, в отличие от несверхтекучей, конечное число частиц (макроскопически большое) обладает равным нулю импульсом, откуда ясна очевидная связь явления сверхтекучести с бозеконденсацией.

Однако конденсат нельзя отождествлять со сверхтекучей компонентой жидкости. Действительно, при $T = 0$ вся масса жидкости является сверхтекучей, тогда как далеко не все частицы находятся в конденсате из-за его «истощения», связанного со взаимодействием.

Число надконденсатных частиц $(N - N_0) \sim T^2$ в отличие от $\rho_n = \frac{2\pi^2 T^4}{45\hbar^3 c^5} \sim T^4$. (?????)

Квантовые вихри и вращение бозе-жидкости

Квантовый вихрь - это нить в квантовой жидкости, на которой поле скоростей имеет особенность и $\nabla \times \mathbf{v}_s \neq 0$. Из условия квантования Бора-Зоммерфельда: $m\oint \mathbf{v}_s d\mathbf{l} = 2\pi n\hbar$, $n \in \mathbb{Z}$, имеем $\mathbf{v}_s = \hbar n(\hat{z}\times\mathbf{r})/mr^2$. Тогда энергия единицы длины вихря есть

$$E = \int \frac{\rho_s \mathbf{v}_s^2}{2} dV \approx \frac{\pi L \rho_s \hbar^2 n^2}{m^2}\ln\frac{R}{a},$$

R - радиус сосуда, a - межатомное расстояние, а момент импульса вращающейся квантовой жидкости равен $L = \int \rho_s v_s r dV = L\pi R^2 \hbar n \rho_s / m$.

Квантовые вихри могут образовываться во вращающейся с угловой скоростью ω бозе-жидкости. Процесс образования вихря будет выгоден тогда, когда его энергия во вращающейся системе $E_\omega = E - L\omega < 0$ будет меньше нуля. Для самой энергетически выгодной ситуации $n = 1$ это означает, что вихри будут возникать во вращающейся сверхтекучей жидкости, если

$$\omega > \omega_c = \frac{\hbar}{\pi R^2} \ln \frac{R}{a}.$$

Отклик сверхтекучей жидкости на вращение выглядит следующим образом. До сверхтекучего перехода $T > T_\lambda$ жидкость вращается как твёрдое тело, а её завихрённость равномерно распределена по сечению. Поскольку $\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$, завихрённость $\nabla \times \mathbf{v} = 2\boldsymbol{\omega}$ постоянна. После перехода в сверхтекучее состояние $T < T_\lambda$ условие $\nabla \times \mathbf{v} = 2\omega$ соблюдается только для нормальной компоненты.

Например, если сосуд с квантовой жидкостью при $T > T_\lambda$ и $\omega > \omega_c$ находится на полюсе, то он вращается как целое с угловой скоростью вращения Земли ω. Если теперь жидкость мгновенно охладить ниже температуры λ-точки $T < T_\lambda$, то в ней возникнет система вихрей. В силу закона сохранения момента импульса, стенки подвешенного на нитках сосуда начнут вращаться в противоположную сторону, демонстрируя неинерциальность системы отсчета. (?? экспериментальная проверка??)

Other useful information about Bose gas

Superfluid Helium-4 as a bose gas

(see theoretical sections for now)

Fermi liquid

Main formulas

(??? см. ЛШ, там большая теория, которую я пока не продумал)

(??? ответ на вопрос, почему вообще такое возможно???)

Main ideas about Fermi liquid from Levitov Shitov

(потом пропишу, см. пока конд среды. эта теория не часто нужна.)

Typical plasma and Fermi-liquid

(see cond matter and kinetics for details, here are just basics)

Fermi liquid: Other theory, features and applications

Screening and the Debye-Huckel Model of a Plasma

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -4\pi(-q\delta(\vec{r}) + q\rho - q\rho g(\vec{r}))$$

$$g(\vec{r}) \approx e^{\beta q \phi(\vec{r})}$$

$e^{\beta q \phi} \approx 1 + \beta q \phi$

$$\left(\nabla^2 + \frac{1}{\lambda_D^2}\right) \phi(\vec{r}) = 4\pi q \delta(\vec{r})$$

$$\phi(\vec{r}) = -\frac{qe^{-r/\lambda_D}}{r}$$

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{q^2 e^{-r/\lambda_D}}{r}$$

2.4.3 Ginzburg-Landau Theory of SC: Basics

Ginzburg-Landau functional and its consequences

$$\mathcal{G}_{sH} = \mathcal{G}_n + \int dV \left[\alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{4m}\left|-i\hbar\nabla\Psi - \frac{2e}{c}\mathbf{A}\Psi\right|^2 + \frac{(\text{rot}\,\mathbf{A})^2}{8\pi} - \frac{\text{rot}\,\mathbf{A}\cdot\mathbf{H}_0}{4\pi}\right]$$

(??)

$$\delta_{\Psi^*}\mathcal{G}_{sH} = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha\Psi + \beta\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{4m}\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}A\right)^2\Psi = 0 \qquad \text{GL1}$$

$$\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}\mathbf{A}\right)\Psi\mathbf{n} = 0. \qquad \text{boundary}$$

$$\delta_A\mathcal{G}_{sH} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{j}_s = -\frac{i\hbar e}{2m}\left(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*\right) - \frac{2e^2}{mc}A|\Psi|^2 \qquad \text{GL2}$$

(?)
second form:

$$\xi^2\left(i\nabla + \frac{2\pi}{\Phi_0}\mathcal{A}\right)^2\psi - \psi + \psi|\psi|^2 = 0$$

$$\lambda^2\nabla\times\nabla\times\mathcal{A} + |\psi|^2\mathcal{A} = \frac{-\Phi_0}{2\pi}|\psi|^2\nabla\phi$$

$\psi = \Psi/\Psi_0$,
$\psi = |\psi|e^{i\phi}$,
$\Phi_0 = \frac{\pi\hbar c}{e} = 2\cdot 10^{-7}\Gamma\text{c/cm}^2$.
(в обозначениях Пухова - см. запись по СП)

Important features of GL theory

Критерий применимости теории Гинзбурга-Ландау

$$\text{Gi} \approx \left(\frac{T_c}{\varepsilon_F}\right)^4 \ll 1. \qquad \text{Gi} := T_c b^2/ac^3$$

Here $a =?, b =?$ и $c =?$

Second proof:

$$\text{formula for the model} \quad \Rightarrow \quad \Delta C_\phi = \frac{T_c^2 V a^{3/2}}{16c^{3/2}\pi\sqrt{T-T_c}}.$$

$c = \hbar^2/4m$; $a = T_c m\pi^2/p_F^2$.

$$\Delta C \sim C\,(T_c) \approx g_F T_c/\varepsilon_F$$

(add derivation of Ginzb Levan criter)

Для реальшых сверхпроводников Gi как минимум на десять порядков меньше единицы. Это значит, что флуктуационная область на много порядков меньше тех вариаций температуры, которые можно контролировать в эксперименте. Таким образом, теория Гинзбурга-Ландау для сверхпроводников применима с огромной точностью.

Phenomena in scope of Ginzburg-Landau theory

О проникновении поля в сверхпроводники (????)

(нормально напишу для разных случаев!)

$$\lambda = \lambda_L \left(\frac{\xi_0}{\lambda_L}\right)^{1/3} \gg \lambda_L$$

Meissner effect and London's equation

(write London's decreasing of magnetic field)

Proof.

$$\operatorname{rotrot} \mathbf{A} = \frac{|\psi|^2}{\lambda^2}\left(\frac{\Phi_0}{2\pi}\nabla\theta - \mathbf{A}\right)$$

Это уравнение обобщает уравнение Лондонов $\mathbf{B} + \lambda_L^2 \operatorname{rot}\ \operatorname{rot} \mathbf{B} = 0$,

«Возьмём» ротор от $\lambda^2\nabla\times\nabla\times\mathcal{A} + |\psi|^2\mathcal{A} = \frac{-\Phi_0}{2\pi}|\psi|^2\nabla\phi$, тогда, с учётом $\nabla\times\mathcal{A} = \mathcal{B}, \nabla\cdot\mathcal{B} = 0$, достаточно глубоко «в теле» сверхпроводника, $|\psi|^2 = 1$ получаем уравнение Лондонов: $\lambda^2\cdot\nabla^2\mathcal{B} - \mathcal{B} = 0$. Из этого уравнения видно, что внешнее поле экспоненциально затухает вглубь сверхпроводника: $\mathcal{B} = \mathcal{B}_0\exp(-z/\lambda)$ на глубину λ.

□

Возникновение эффекта Мейсснера связано со спонтанным нарушением симметрии при $T < T_c$ и калибровочной инвариантности Ω-потенциала сверхпроводника. Он совершенно аналогичен эффекту Хиггса возникновения массы m у частицы при спонтанном нарушении симметрии теории. (??? это пока не особо понял, потом додумаю, напишу формулы для сравнения)

О квантовании потока (?!?!)

(describe the setup)

$$\Phi = \oint \frac{\Phi_0}{2\pi}\nabla\theta d\mathbf{l} = n\Phi_0, \quad \Phi_0 = \frac{\pi\hbar c}{e}, n - \text{ целое.}$$

because

$$\oint\left(\frac{\Phi_0}{2\pi}\nabla\theta - \mathbf{A}\right)d\mathbf{l} = \mathbf{0}$$

Proof. (write)

□

$$j_S = \frac{-c|\psi|^2}{4\pi\lambda^2}\left(\frac{\Phi_0}{2\pi}\nabla\phi + \mathcal{A}\right).$$

we have non-trivial topology of the rod (there is a hole where there is the flux), so inside $|\psi|^2 = 1$ и $\mathbf{j}_\mathrm{s} = 0$ and by Gauss theorem:

$$\frac{\Phi_0}{2\pi}\oint\nabla\phi\cdot d\mathbf{l} = \oint\mathcal{A}\cdot d\mathbf{l}$$

$\oint \nabla\phi \cdot d\mathbf{l} = 2\pi n$, $n = 0, 1, ...$

$$\Phi = n\Phi_0.$$

Экспериментальное обнаружение квантования магнитного потока (Дивер, Фаирбэнк, 1961) позволило измерить Φ_0 и подтвердить, что переносчики тока в сверхпроводнике имеют заряд $2e$.
(??)

Энергия границы NS раздела

(по Пухову впишу)

Существование абрикосовского вихря по ГЛ

(по Пухову впишу, см. СП запись пока что)

Верхнее и нижнее критические магнитные поля

(по Пухову впишу, тут вот много теории, кстати.)

2.4.4 BCS Theory: Basics

Main BCS relations

Derivations of main properties of SC from BCS theory

Куперовская неустойчивость

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_1)\,\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1) = |\xi_{\mathbf{p}}|\,\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1), \qquad \text{(free part. near Fermi surf.)}$$
$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = V^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}}, \qquad \xi_{\mathbf{p}} = v_F(p - p_F).$$

$$\psi_{\text{pair}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}} \psi_{\mathbf{p},+}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{-\mathbf{p},-}(\mathbf{r}_2),$$

$$\left[\hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2) + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right]\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \qquad \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

$$2|\xi_{\mathbf{p}}|\,c_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{p}'} V_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} c_{\mathbf{p}'} = E c_{\mathbf{p}} \qquad V_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} := \left\langle \mathbf{p}, +; -\mathbf{p}, - | \hat{V} | \mathbf{p}', +; -\mathbf{p}', - \right\rangle$$

(in $\hat{V}$ insert $\mathbb{1} \equiv \sum |\mathbf{p}', +; -\mathbf{p}', -\rangle\langle \mathbf{p}, +; -\mathbf{p}, -|$)

$$2\hbar\omega_D \ll \varepsilon_F; \qquad V_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \overset{\text{model}}{=} \begin{cases} -\lambda, & \text{при} \quad p_F - \frac{\hbar\omega_D}{v_F} < |\mathbf{p}|, |\mathbf{p}'| < p_F + \frac{\hbar\omega_D}{v_F} \\ 0, & \text{вне этого слоя.} \end{cases}$$

$$c_{\mathbf{p}} = \frac{\lambda I}{2|\xi_{\mathrm{p}}| - E} \qquad I := \sum_{\mathbf{p}'}{}' c_{\mathbf{p}'} = \text{const}$$

$$-\frac{1}{\lambda} = \sum_{\mathbf{p}'}{}' \frac{1}{E - 2|\xi_{\mathbf{p}'}|}$$

Модель Бардина–Купера–Шриффера

$$\hat{H} - \mu\hat{N} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \xi_{\mathbf{p}} \hat{a}^\dagger_{\mathbf{p}\sigma} \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma} - \lambda \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}{}' \hat{a}^\dagger_{\mathbf{p}'+} \hat{a}^\dagger_{-\mathbf{p}'-} \hat{a}_{\mathbf{p}+} \hat{a}_{-\mathbf{p}-}, \qquad \left\{\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}, \hat{a}^+_{\mathbf{p}'\sigma'}\right\} = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}}\delta_{\sigma\sigma'}$$

$$\Delta^* := \lambda \cdot \sum_{\mathbf{p}'}{}' \langle \hat{a}^\dagger_{\mathbf{p}',+} \hat{a}^\dagger_{-\mathbf{p}',-} \rangle, \qquad \sum{}' - \text{ по слою с притяжением}$$

$$\Delta := \lambda \cdot \sum_{\mathbf{p}'}{}' \langle \hat{a}_{-\mathbf{p}',-} \hat{a}_{\mathbf{p}',+} \rangle \,.$$

average $\Rightarrow$ $$\hat{H} - \mu\hat{N} = \frac{1}{\lambda}|\Delta|^2 + \sum_{\mathbf{p}\sigma} \xi_{\mathbf{p}} \hat{a}^\dagger_{\mathbf{p}\sigma} \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma} + \sum_{\mathbf{p}} \left[\Delta^* \hat{a}_{\mathbf{p}+} \hat{a}_{-\mathbf{p}-} + \Delta \hat{a}^\dagger_{-\mathbf{p}-} \hat{a}^\dagger_{\mathbf{p}+}\right]$$

Bogoliubov tr-s:
$$\hat{b}_{\mathbf{p}-} = u_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}-} + v_{\mathbf{p}} \hat{a}^\dagger_{-\mathbf{p}+},$$
$$\hat{b}_{\mathbf{p}+} = u_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}+} - v_{\mathbf{p}} \hat{a}^\dagger_{-\mathbf{p}-},$$

$$\left\{\hat{b}_{\mathbf{p}\sigma}, \hat{b}^\dagger_{\mathbf{p}'\sigma'}\right\} = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}}\delta_{\sigma\sigma'}$$

$$\hat{H} - \mu\hat{N} = \Omega_0 + \sum_{\mathbf{p}}{}' \varepsilon(p) \left(\hat{b}^\dagger_{\mathbf{p}+} \hat{b}_{\mathbf{p}+} + \hat{b}^\dagger_{\mathbf{p}-} \hat{b}_{\mathbf{p}-}\right)$$

$$\Omega_0 := 2 \sum_{\mathbf{p}}{}' \left[\xi_{\mathbf{p}} v^2_{\mathbf{p}} - \Delta u_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}}\right] + \frac{1}{\lambda}\Delta^2, \qquad \varepsilon(p) := \sqrt{\xi^2_{\mathbf{p}} + \Delta^2}$$

$$u^2_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\xi^2_{\mathbf{k}} + \Delta^2}}\right), \qquad v^2_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\xi^2_{\mathbf{k}} + \Delta^2}}\right)$$

v_p^2 - вероятность того, что пара состояний $(\mathbf{p}, -\mathbf{p})$ вблизи поверхности Ферми занята, u_p^2 - вероятность того, что эта пара состояний свободна. Это связано с тем, что даже при нулевой температуре распределение электронов сверхпроводника около поверхности Ферми размазано в интервале энергий $\sim \Delta_0$. Таково основное состояние сверхпроводника при $T = 0$. (??? почему????)

$$|BCS\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \hat{c}^\dagger_{\mathbf{k},\uparrow} \hat{c}^\dagger_{-\mathbf{k},\downarrow}\right) |\text{vac}\rangle.$$

This is just the standard Fermi sea, if $u_{\mathbf{k}} = 0$, $v_{\mathbf{k}} = 1$, for $|\mathbf{k}| < |\mathbf{k}_F|$, and $u_{\mathbf{k}} = 1$, $v_{\mathbf{k}} = 0$, for $|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_F|$. Close to the Fermi surface, it's mostly a superposition of empty state, with amplitude u_k, and occupied Cooper pairs, with amplitude v_k. (????)

At zero temperature not all of the electrons in the BCS ground sate form Cooper pairs.(???) Но при этом Пухов говорит, что при нулевой температуре все электроны сверхпроводящие (??????????)

Энергия основного состояния сверхпроводника

(copy from cond matter)
$E_0 = \Omega_0(\Delta_0) - \Omega_0(0)$ при $T = 0$

$$E_0 = \frac{1}{2} g_F (\hbar\omega_D)^2 - \frac{1}{2} g_F \hbar\omega_D \Delta_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0}\right)^2} \approx -g_F \Delta_0^2/4 \quad (\Delta_0 \ll \hbar\omega_D)$$

Отрицательный знак энергии означает куперовскую неустойчивость нормального состояния ферми-газа с притяжением: более энергетически выгодно сверхпроводящее состояние. Поскольку энергия связи куперовской пары $2\sqrt{\Delta_0^2 + \xi_\mathrm{p}^2}$, отсюда следует, что основной вклад в энергию основного состояния дает спаривание квазичастиц из узкого слоя шириной $\sim \Delta_0$ вблизи уровня Ферми. Там имеется $\sim g_F \Delta_0$ квазичастиц, энергия которых при переходе в сверхпроводящее состояние понижается на величину $\sim \Delta_0$. Остальные куперовские пары в силу $\varepsilon(p) = \sqrt{\xi_\mathrm{p}^2 + \Delta^2}$ вносят в энергию малый вклад.

Зависимость щели от температуры

(copy from cond matter)

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D e^{-\frac{2}{\lambda g_F}}.$$

(тут формула для дельта-от-Т)

Proof of $\Delta(T)$: use $\Delta := \lambda \sum\limits_{\mathbf{p}'}{}' \langle \hat{a}^\dagger_{\mathbf{p}',+} \hat{a}^\dagger_{-\mathbf{p}',-} \rangle$ substitute $\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$ in terms of $\hat{b}_{\mathbf{p}\sigma}$, and average $\left\langle \hat{b}^\dagger_{\mathrm{p}+} \hat{b}_{\mathrm{p}+} \right\rangle = \left\langle \hat{b}^\dagger_{\mathrm{p}-} \hat{b}_{\mathrm{p}-} \right\rangle = \bar{n}_\mathrm{FD} = [\exp(\varepsilon(p)/T) + 1]^{-1}$:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}} \frac{1 - 2\bar{n}_\mathbf{p}}{\sqrt{\xi_\mathbf{p}^2 + \Delta^2}}.$$

(???)

Proof of $\Delta_0 := \Delta(T = 0)$: подставим $\bar{n}_\mathrm{p} = 0$, и заменим сумму на интеграл с плотностью состояний $v_F g_F/2$:

$$1 = \frac{\lambda}{2} \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_F^2}{v_F} \int\limits_{-\hbar\omega_D}^{+\hbar\omega_D} \frac{d\xi_\mathrm{p}}{\sqrt{\xi_\mathrm{p}^2 + \Delta_0^2}} = \frac{\lambda}{2} \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \frac{p_F^2}{v_F} 2 \int\limits_0^{\hbar\omega_D/\Delta_0} \frac{dx}{\sqrt{1 + x^2}}.$$

(??? x =?) Тут «длинный логарифм» $\int\limits_0^{\hbar\omega_D/\Delta_0} dx/\sqrt{1+x^2} = \ln\left|x + \sqrt{1+x^2}\right|$, его можно оценить: верхний предел $\hbar\omega_D/\Delta_0 \gg 1$, поэтому $\int\limits_0^x dx/\sqrt{1+x^2} \propto \propto \int\limits_1^x dx/x \propto \ln|x|$. Точность этой оценки обусловлена $\Delta_0 \sim T_c \ll \hbar\omega_D \ll \varepsilon_F$. Отсюда $\Delta_0 = 2\hbar\omega_D e^{-\frac{2}{\lambda g_F}}$.

T_c можно определить, записывая для точки перехода, $T = T_c$ и $\Delta = 0$:

$$1 = \frac{\lambda}{2} \int{}' \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1 - 2\bar{n}_\mathbf{p}}{|\xi_\mathbf{p}|} = \frac{\lambda g_F}{2} \int\limits_{-\hbar\omega_D}^{+\hbar\omega_D} \frac{d\xi_\mathbf{p}}{2\xi_\mathbf{p}} \operatorname{th} \frac{|\xi_\mathbf{p}|}{2T_c}.$$

Здесь мы учли, что при $T = T_c$ и $\Delta = 0$ спектр квазичастиц имеет вид $\varepsilon(p) = |\xi_\mathrm{p}|$, а также $1 - 2\bar{n}_\mathrm{p} = \mathrm{th}\,(|\xi_\mathrm{p}|\,/2T_c)$. Таким образом,

$$1 = \frac{\lambda g_F}{2} \int\limits_0^{\hbar\omega_D/2T_c} \frac{\mathrm{th}\, x}{x} dx.$$

Тут безразмерный интеграл при больших $x \gg 1$ есть $\int\limits_0^x (\mathrm{th}\, x/x)dx \approx \int\limits_1^x dx/x = \ln|x|$. Отсюда $2T_c \approx \hbar\omega_D \exp(-2/\lambda g_F) = 0,5\Delta_0$. Это лишь численным множителем отличается от точного расчета, который дает

$$T_c = \frac{\gamma}{\pi}\Delta_0 \approx 0,57\Delta_0,$$

$\gamma = 1,78$ - постоянная Эйлера. (???!!см. пока ЛШ задачу)

Все электроны сверхпроводящие при $T = 0$ (???)

(copy from cond matter)

Proof by Pukhov: Газ электронов в сверхпроводнике характеризуется разделением его плотности n на нормальную n_n и сверхтекучую n_s части. Получается из теории ферми-жидкости (разложением и усреднением) $\mathbf{P} = -\mathbf{v}\frac{4\pi}{3(2\pi\hbar)^3}\int\limits_0^\infty dpp^4\frac{dn_B(\varepsilon)}{d\varepsilon}$. Подставим n_F, умножим на 2 (от спина), получаем

$$\rho_n = -\frac{8\pi}{3(2\pi\hbar)^3}\int\limits_0^\infty \frac{dn_F}{dp}p^4 dp.$$

Этот интеграл «набирается» в окрестности импульса Ферми $p \approx p_F$, поэтому (???)

$$\rho_n = -\frac{p_F^4}{3\pi^2\hbar^3 v_F}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{dn_F}{d\varepsilon}d\xi.$$

Полная плотность электронного газа $\rho = \rho_n + \rho_s$ равна $\rho = mN/V = p_F^3 m/3\pi^2\hbar^3$, поэтому

$$\frac{\rho_n}{\rho} = -2\int\limits_0^{+\infty}\frac{dn_F}{d\varepsilon}d\xi.$$

Тут интеграл определяется температурной зависимостью щели $\Delta(T)$. Дифференцируем $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2}\sum\limits_{\mathbf{p}} \cdot \frac{1+2\bar{n}_\mathrm{p}}{\sqrt{\xi_\mathrm{p}^2+\Delta^2}}$ по T и подставляем, получаем (!!!сделаю это уже очень скоро!!!)

$$\frac{\rho}{\rho_n} = 1 - \frac{d\ln T}{d\ln\Delta}.$$

Поэтому при $T \to 0$ имеем $\rho_n \to 0$. Другими словами, при нулевой температуре все электроны становятся сверхпроводящими и $\frac{\rho_s}{\rho} = -\frac{d\ln T}{d\ln(\Delta/T)}$.

Критический ток из BCS и критерия сверхтекучести

(copy from cond matter)

Более точное разложение $E_0 = \frac{1}{2}g_F(\hbar\omega_D)^2 - \frac{1}{2}g_F\hbar\omega_D\Delta_0\sqrt{1+\left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0}\right)^2}$ вблизи точки перехода $T = T_c$ позволяет получить зависимость $\Delta(T) \sim (T_c - T)^{1/2}$.

По определению $\Delta := \lambda \cdot \sum_{\mathbf{p}'} \langle \hat{a}_{-\mathbf{p}',-}\hat{a}_{\mathbf{p}',+}\rangle$, она пропорциональна оператору уничтожения куперовских пар, поэтому $\Delta^2 \sim n_s$.

Это позволяет оценить температурную зависимость критического j_c тока от температуры T. В соответствии с критерием сверхтекучести (!!добавлю формулу!) для куперовских пар со спектром $\varepsilon(p) = \sqrt{\xi_{\mathrm{p}}^2 + \Delta^2}$, их критическая скорость $v_c = \Delta/p_F$. Это значит, что при скоростях, больших v_c, пары утрачивают свойство сверхтекучести и разваливаются. Поэтому плотность критического тока

$$j_c = en_s v_c \sim \Delta^3 \sim (T_c - T)^{3/2}$$

При типичных значениях параметров $n_s \approx 10^{22}$ cm^{-3}, $\Delta \approx 5$ K, $\varepsilon_F \approx 5$ эВ величина тока распаривания составляет $j_s \approx 10^7$ A/cm^2.

Энергия и теплоемкость сверхпроводника

(copy from cond matter)

При низких температурах число возбуждений в сверхпроводнике невелико. По спектру возбуждений и считаем теплоёмкость. Для спектра с щелью Δ при $T \ll T_c$ получается экспоненциальная зависимость теплоемкости $C_s \sim \exp(-\Delta/T)$. Такая зависимость является типичной при наличии щели в спектре возбуждений. Покажем это на примере числа квазичастиц в сверхпроводнике. Полное равновесное число квазичастиц равно

$$N(T) = \int_0^\infty \frac{g_s V 4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3\left(e^{\frac{\varepsilon(p)}{T}}+1\right)},$$

$\varepsilon(p) = \sqrt{\Delta^2 + v_F^2(p-p_F)^2}$, $g_s = 2s+1 = 2$ - кратность вырождения по спину. Поскольку $T \ll \Delta$, экспонента велика по сравнению с единицей; а поскольку $\sqrt{T\Delta} \ll v_F p_F$, интеграл (12.34) «набирается» в узкой $|p - p_F| \approx \sqrt{T\Delta}/v_F \ll p_F$ области около p_F. С экспоненциальной точностью $\exp(-\Delta/T) \ll 1$ получаем

$$N(T) \approx \frac{8V\pi p_F^2}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\Delta}{T}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp' e^{\frac{-v_F^2 p'^2}{2T\Delta}} = \frac{8V\pi p_F^2\sqrt{2\Delta}}{(2\pi\hbar)^3 v_F} T^{1/2} e^{-\frac{\Delta}{T}} \propto e^{-\frac{\Delta}{T}}. \qquad \text{(exp accur.)}$$

$$E(T) = \int_0^\infty \frac{g_s V 4\pi p^2 dp\varepsilon(p)}{(2\pi\hbar)^3\left(e^{\frac{\varepsilon(p)}{T}}+1\right)} \approx \frac{8V\pi p_F^2}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\Delta}{T}} \int_0^\infty \left(\Delta + \frac{v_F^2(p-p_F)^2}{2\Delta}\right) e^{-\frac{v_F^2(p-p_F)^2}{2T\Delta}} dp =$$

$$\approx \frac{8V\pi p_F^2\sqrt{2\pi}\Delta^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3 v_F} T^{1/2} e^{-\frac{\Delta}{T}}. \qquad \int dp \text{ exists in } |p-p_F| \ll \sqrt{T\Delta}/v_F \ll p_F$$

$$C_s(T) \propto e^{-\frac{\Delta}{T}} \qquad \text{(exp accur.)}$$

Это типичная экспоненциальная зависимость теплоемкости для спектра со щелью.

При температуре перехода теплоемкость испытывает скачок. Модель Бардина-Купера-Шриффера предсказывает для него значение

$$(C_s - C_n)/C_s = 1.43.$$

(???? вывод укажу тут скоро!!!)

Размер куперовской пары

(copy from cond matter)

$$\Delta \approx \left| \frac{p^2}{2m} - \frac{p_F^2}{2m} \right| \approx v_F \delta p.$$

Размер - это неопределенность координаты (???), из соотношения неопределённости:

$$\xi \approx \frac{\hbar v_F}{\Delta}.$$

Типично $v_F/c \approx 10^{-2}, \Delta \approx 10$ K, поэтому $\xi \approx 2 \cdot 10^{-4}$ см. Она превышает среднее расстояние между электронами $a = n^{-1/3} \approx 2 \cdot 10^{-8}$см на четыре порядка или в ε_F/T_c раз: $\frac{\xi}{a} \approx \frac{\varepsilon_F}{T_c}$.

Поскольку 2Δ есть энергия связи двух электронов,

$$\Delta \approx \left| \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_1^2}{2m} \right| \approx \frac{p_F \delta p}{m}, \quad (v_i \approx v_F)$$

Размер куперовской пары можно оценить также из щели: у электронов в нормальном состоянии в сверхпроводнике $\varepsilon(p) = \sqrt{\Delta^2 + v_F^2 (p - p_F)^2}$. Вдали от ферми-уровня $v_F |p - p_F| \gg \Delta$ она совпадает с спектром нормального металла: $\varepsilon(p) = v_F |p - p_F|$. Эффект спаривания оказывает влияние только на электроны с импульсами в области шириной $\delta p \approx \Delta/v_F$. Соответственно, пространственный масштаб куперовской корреляции составляет $\xi \approx \hbar/\delta p \approx \hbar v_F/\Delta$. При $v_F \approx 10^8$ cm/c, $\Delta \approx 10K$ получается $\xi \approx 2 \cdot 10^{-4}$ см, то есть размер куперовской пары составляет десятки тысяч межатомных расстояний. Пары проникают друг через друга, их нельзя представлять себе как классический газ частиц, расстояние между которыми больше их размеров.

(??? в теории подробно обсужу многие вопросы.)

2.5 Typical Phase Transitions and Statistical Field Models

2.5.1 General Formalism for Phase Transitions

Типичные фазовые переходы в формализме функционала Ландау

Основные формулы фазовых переходов в магнетизме

$$\Omega(T, \mathcal{M}) = \Omega_0(T) + \alpha(T) \cdot \mathcal{M}^2 + \frac{1}{2} b(T) \cdot \mathcal{M}^4 - \mathcal{M} \cdot \mathcal{B}$$

For $\mathcal{B} = 0$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{M}} = 2\alpha(T) \cdot \mathcal{M} + 2b(T) \cdot \mathcal{M}^3 = 0.$$

$$\alpha(T) = a\,(T - T_c)\,, \qquad b(T) = b, \qquad a, b > 0.$$

(??? why)

$$\mathcal{M}_0(T) = \begin{cases} \sqrt{\frac{a(T_c-T)}{b}}, & T < T_c, \\ 0, & T > T_c, \end{cases} \qquad C(T) = -T\frac{\partial^2\Omega}{\partial T^2} = \begin{cases} C_0(T) + \frac{a^2}{b}T, & T < T_c, \\ C_0(T), & T > T_c. \end{cases}$$

For $\mathcal{B} \neq 0$

$$\frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{M}} = 2\alpha(T)\cdot\mathcal{M} + 2b(T)\cdot\mathcal{M}^3 - \mathcal{B} = 0$$

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_0 + \delta\mathcal{M}.$$

$$\delta\mathcal{M} = \chi\cdot\mathcal{B} \qquad \chi(T) = \begin{cases} \dfrac{1}{2a\,(T_c - T)}, T < T_c, \\ \dfrac{1}{a\,(T - T_c)}, T > T_c. \end{cases} \quad \text{(з. Кюри-Вейсса)}$$

(??? строчка, почему именно омега потенциал?? мб F или Ф брать??)
Definitions:

Critical exponents for $\tau > 0$ (disordered phase)

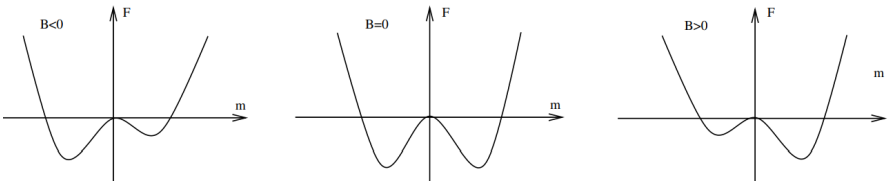
Greek letter	relation
α	$C \propto \tau^{-\alpha}$
γ	$\chi \propto \tau^{-\gamma}$
ν	$\xi \propto \tau^{-\nu}$

Critical exponents for $\tau < 0$ (ordered phase)

Greek letter	relation
α'	$C \propto (-\tau)^{-\alpha'}$
β	$\Psi \propto (-\tau)^{\beta}$
γ'	$\chi \propto (-\tau)^{-\gamma'}$
ν'	$\xi \propto (-\tau)^{-\nu'}$

Critical exponents for $\tau = 0$

Greek letter	relation
δ	$J \propto \Psi^{\delta}$
η	$\langle\psi(0)\,\psi(r)\rangle \propto r^{-d+2-\eta}$



Флуктуации параметра порядка в общем случае

$$\Omega(T,\mu,\eta) = \Omega_0(T,\mu) + V^2 t\eta^2 + \frac{Vb}{2}\eta^4 - Vh\cdot\eta.$$

$\Omega_0(T,\mu) \neq \Omega(\eta)$, η параметр порядка, h - внешнее поле, $a, b > 0$ - константы, $t := (T - T_c)$.

For $h = 0$: Зависимость Ω-потенциала от параметра порядка η представляет собой потенциальную яму.

$$\partial\Omega/\partial\eta = 0 \;\Rightarrow\quad \eta\left(at + b\eta^2\right) = 0, \quad \Rightarrow\quad \eta_0^2 = \begin{cases} 0, & t > 0, \quad \text{симм.} \\ \frac{a|t|}{b}, & t < 0, \quad \text{несимм.} \end{cases}$$

При $T = T_c$ в системе происходит спонтанное нарушение симметрии:

$$\Omega(t) = \begin{cases} \Omega_0(t), & t > 0, \\ \Omega_0(t) - \frac{a^2V}{2b}t^2, & t < 0, \end{cases}$$

$$-T\partial^2\Omega/\partial T^2 \equiv C(t) = \begin{cases} C_0(t), & t > 0, \\ C_0(t) + \frac{a^2V}{b}T, & t < 0. \end{cases}$$

Имеем в $T = T_c$ скачок теплоемкости $\Delta C = a^2 V T_c / b$.

For $h \neq 0$: Имеем $h = 2at\eta + 2b\eta^3$,

$$2at\left(\frac{\partial \eta}{\partial h}\right) + 6b\eta^2\left(\frac{\partial \eta}{\partial h}\right) = 1,$$
$$\chi = (\partial\eta/\partial h)_{h=0} = \frac{1}{2at + 6b\eta_0^2}.$$

$$\chi = \begin{cases} \dfrac{1}{2at}, & t > 0, \\ \dfrac{1}{4a|t|}, & t < 0. \end{cases}$$

з Кюри-Вейсса

Рассмотрим флуктуации параметра порядка.

$$w(\eta) \propto e^{-\frac{\Delta\Omega(T,V,\mu,\eta)}{T}}$$

вероятность флуктуации

$\Delta\eta := \eta - \eta_0$.

$$\Omega = \Omega(t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\eta^2}\right)_{\eta_0}\Delta\eta^2 + ...,$$
$$\Delta\Omega = \frac{\Delta\eta^2}{2}\cdot V\left(2at + 6b\eta_0^2\right) = \frac{V\cdot\Delta\eta^2}{2\chi}.$$

$$w(\eta) \propto e^{-\frac{V\cdot\Delta\eta^2}{2\chi T_c}},$$
$$\overline{\Delta\eta^2} = \frac{T_c\chi}{V} \sim \frac{T_c}{aV|t|}.$$

Казалось бы, $\overline{\Delta\eta^2}$ вблизи $T \approx T_c$ расходится. Однако это не так. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

6. Корреляционный радиус

При $T \to T_c$ среднеквадратичное отклонение растёт $\overline{\Delta\eta^2} \propto t^{-1}$. Казалось бы, рост флуктуаций должен ограничиться высшей степеньо Ω потепциала $\propto \eta^4$. На самом деле, более сильное ограпичение связано с тем, что вблизи $T \approx T_c$ флуктуации становятся сильно пространственно неоднородными.

В точке перехода $T = T_c$ обращаются в нуль первая и вторая производные Ω по η. Возникают большие флуктуации, причем, в реальных системах эти флуктуации ещё и различны в различных точках системы. Для учета них нужно добавить в Ω-потенциал градиентные члены. Из соображений симметрии ясно, что главными будут слагаемые порядка $\propto (\nabla\eta)^2$:

$$\Omega(T,\mu,\eta) = \Omega_0(T,\mu) + \int\left[at\eta^2 + \frac{b}{2}\eta^4 + c(\nabla\eta)^2 - h\cdot\eta\right]dV.$$

Природа $(\nabla\eta)^2$ зависит от системы. Так в сверхпроводниках градиентный член описывает кинетическую энергию сверхпроводящих электронов, в ферромагнетиках он соответствует жесткости намагниченности и т. д.

При приближении к точке перехода справа $T \to T_c$ флуктуации становятся большими. Пространство расслаивается на флуктуирующие домены - области неоднородности параметра порядка, размер которых R_c растет. В системе устанавливается «дальний порядок», а ниже точки перехода $T < T_c$ возникает новая фаза. Ее параметр порядка η_0 растет, а размер флуктуирующих доменов R_c уменьшается.

Рассмотрим для простоты случай нулевого поля $h = 0$. Качественно ясно, что пространственный масштаб R_c неоднородности параметра порядка (корреляционная длина), т. е. размер областей, на которые «расслоилась», система, определяется условием того, что градиентное слагаемое $c(\nabla\eta)^2 \sim c(\delta\eta)^2 R_c^{-2}$ становится порядка остальных вкладов в отклонение Ω-потенциала от минимума $\sim a|t|(\delta\eta)^2$, то есть при

$$R_c \sim \left(\frac{c}{a|t|}\right)^{1/2}.$$

Итак, при флуктуациях параметра порядка вблизи точки перехода тело разбивается на области размера $\propto R_c$, в пределах каждой из которых флуктуации $\Delta\eta$ примерно одного порядка. В различных областях значения $\Delta\eta$ независимы друг от друга. Значит, можно воспользоваться полученной ранее оценкой (10.35) для $\overline{\Delta\eta^2}$, подставив в неё в качестве объёма области величину $V \propto R_c^3$. Получаем правильную оценку для флуктуаций параметра порядка:

$$\overline{\Delta\eta^2} \sim \frac{T_c(a|t|)^{1/2}}{c^{3/2}}.$$

Корреляционный радиус R_c можно не только оценить, но и вычислить точно. В качестве примера вычисления корреляционного радиуса рассмотрим границу раздела между доменами с $\eta = \pm\eta_0$-параметрами порядка противоположного знака.

7. Доменная стенка параметра порядка

(!!картинку кинка тут добавлю!)

Физический смысл корреляционного радиуса заключается в том, что расходимость $R_c \to \infty$ при стремлении температуры к точке перехода справа соответствует возникновению дальнего порядка в новой, более упорядоченной фазе. Дальний порядок - это возникновение новой упорядоченности в менее симметричной фазе, на расстояниях, значительно превышающих межатомные. Тогда становятся равно важны и двух-, и трех-, и многочастичные, коллективные взаимодействия атомов. Упорядоченность фазы распространяется далеко по образцу, параметр межатомного расстояния выпадает из параметров задачи, остается только корреляционный радиус.

Характерные размеры областей неоднородности, флуктуаций параметра порядка R_c определяются из условия, что величина градиентного члена становится сравнимой с отклонением Ω-потенциала от минимума. Это дает оценку (10.37). Чтобы ее уточнить, рассмотрим доменную стенку параметра порядка. Ниже температуры фазового перехода неоднородность параметра порядка связана с соприкосновением областей с $\eta = -\eta_0$ с областями с $\eta = +\eta_0$. Определим поведение параметра порядка в переходной области. Параметр порядка изменяется только в направлении x, перпендикулярном поверхности раздела. Функционал (10.36) на единицу площади поверхности представляет собой поверхностное натяжение границы раздела

$$(surfacetension) \quad \sigma := \int_{-\infty}^{+\infty} (\delta\Omega/\delta V)dx, \qquad \sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[c\left(\frac{d\eta}{dx}\right)^2 + at\eta^2 + \frac{b}{2}\eta^4\right] dx.$$

Распределение параметра порядка $\eta = \eta(x)$ в доменной стенке (кинке) определяется условием минимальности функционала (10.39), из которого можно получить уравнение Эйлера-Лагранжа. Однако выражение (10.39) абсолютно идентично действию σ «частицы» с массой $2c$, с «координатой» η зависящей от «времени» x, которая движется в $U(\eta) = -at\eta^2 - b\eta^4/2$ в соответствии с «законом сохранения энергии»:

$$c\left(\frac{d\eta}{dx}\right)^2 = U(\eta_0) - U(\eta) \qquad U(\eta) = -at\eta^2 - \frac{b\eta^4}{2}.$$

Максимумы $\eta_0 : U'(\eta) = -2at\eta - 2b\eta^3 = 0$ соответствуют спонтанным равновесным значениям, $at + b\eta_0^2 = 0$.

Тогда для (??) $\eta(\pm\infty) = \pm\eta_0$, правая часть равна

$$U(\eta_0) - U(\eta) = at\left(\eta^2 - \eta_0^2\right) + \frac{b}{2}\left(\eta^4 - \eta_0^4\right) = \left(\eta^2 - \eta_0^2\right)\left(at + \frac{b}{2}\eta^2 + \frac{b}{2}\eta_0^2\right) = \frac{b}{2}\left(\eta^2 - \eta_0^2\right)^2.$$

$$\frac{d\eta}{dx} = \pm\sqrt{\frac{b}{2c}}\left(\eta^2 - \eta_0^2\right). \qquad \text{ур. кинка}$$

$$\eta(x) = \pm\eta_0 \,\mathrm{th}\,(x/R_c),$$

$$R_c = \left(\frac{2c}{a|t|}\right)^{1/2}. \qquad \text{корр. радиус}$$

(???)

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty}\left[c\left(\frac{d\eta}{dx}\right)^2 - U(\eta)\right]dx = \frac{2c^{1/2}(2a|t|)^{3/2}}{3b}.$$

Образование такой доменной границы требует затраты энергии. В более сложных случаях (ферромагнетики, сверхпроводники) образование таких межфазных границ может быть энергетически выгодным.

(!!!четче напишу - что есть затраты энергии, а что наоборот - выделение энергии??? не понимаю пока это.)

Критерий Гинзбурга-Леванюка в общем случае

Вблизи T_c есть критическая область температур, где флуктуации больше самого параметра порядка, и теория среднего поля неприменима.

Чтобы она была применима, необходимо, чтобы 1) температура была близка к T_c и применимо разложение в ряд (10.36), но не слишком сильно, чтобы флуктуации (10.38) были малы:

$$\frac{T_c^2 b^2}{ac^3} \ll |t| \ll T_c, \qquad \Rightarrow \qquad T_c b^2/ac^3 \ll |t|/T_c \ll 1.$$

$$\mathrm{Gi} := \frac{T_c b^2}{ac^3}$$

Если параметр Gi велик, то такой области применимости нет. Например, для сверхтекучего гелия He^4 число $\mathrm{Gi} > 1$, и эта теория неприменима. Для сверхпроводящих металлов $\mathrm{Gi} \approx 10^{-10}$, и теория среднего поля применима с огромной точностью. У ферромагнетиков $\mathrm{Gi} \approx 0.1$, и имеет место промежуточная ситуация.

(????) Вообще же можно отметить, что точность теории среднего поля определяется числом ближайших соседей $\sim z^{-1}$. Это ясно из сравнения (10.50) с обменным слагаемым в эффективном поле (9.10).

Флуктуационная поправка к теплоёмкости

$$\Delta\Omega_\phi = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\eta^2}\right)_{\eta_0} \cdot \overline{\Delta\eta^2}.$$

$$\Delta\Omega = \frac{\Delta\eta^2}{2} \cdot V\left(2at + 6b\eta_0^2\right) = \frac{V \cdot \Delta\eta^2}{2\chi}$$

$$\Delta\Omega_\phi \approx Va|t|\frac{T_c(a|t|)^{1/2}}{c^{3/2}}.$$

$$\Delta C_\phi = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\Delta\Omega_\phi \approx \frac{Va^{3/2}T_c^2}{c^{3/2}|t|^{1/2}}.$$

Таким образом, флуктуационная теплоемкость возрастает при приближении к точке фазового перехода и является определяющим вкладом в теплоемкость системы в целом.

Сравнивая флуктуационную теплоемкость (10.53) со скачком теплоемкости при фазовом переходе (10.27), снова получаем критерий применимости теории среднего поля Гинзбурга-Леванюка (10.50).

Флуктуации параметра порядка

О функционале Ландау в в рамках теории фазовых переходов в статистической теории поля (????)

(??? потом додумаю курс Лебедева, плохо очень пока что понимаю, в чем тут идея???)

$$F = \mathcal{F}(\langle\varphi\rangle) = \mathcal{F}_{reg} + V\left(\frac{a}{2}\langle\varphi\rangle^2 + \frac{\lambda}{24}\langle\varphi\rangle^4\right)$$

$$F = \mathcal{F}_{reg} - \frac{3a^2}{\lambda}V = \mathcal{F}_{reg} - \frac{3\alpha^2}{2\lambda}\left(T - T_c\right)^2 V$$

$S = -\partial F/\partial T$, $C_V = T\partial S/\partial T$

$$\Delta C_V = 3V\alpha^2 T_c/\lambda$$

(важный абзац, почему нет нечетных степеней!)

$$\mathcal{F}_{\text{long}} = \int d^3r \frac{B}{2}(\nabla\phi)^2$$

$$\mathcal{F}_{\text{long}} = \int d^3r \frac{\rho_s}{2} v_s^2,$$

Много компонент:

$$\varphi_\mu = |\varphi| n_\mu,$$

$$\mathcal{F}_{\text{long}} = \int d^3r \frac{B}{2}\left(\nabla n_\mu\right)^2$$

(?????)

Continuous symmetry

On Mermin-Wagner theorem

(потом напишу, пока понял, что моя теория тут хреновая, так что удалил ее. сперва день тренировок в этой теореме.)

Mermin-Wagner-Hohenberg Theorem: In short-range models at positive temperature, a continu- ous symmetry cannot be sponta- neously broken in $d \leqslant 2$. Higher dimensions: $d > 2$

Аналогия отсутствия фазового перехода??

Почему и когда нет фазового перехода в 1d системах? (??)

(четко красочно на это отвечу)

О теории среднего поля в общем случае (!?!?!??!?!)

О функционале Ландау в других случаях

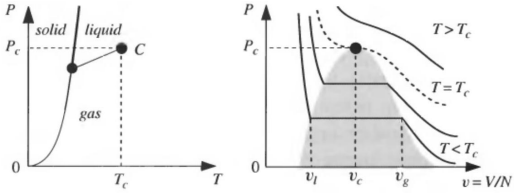
О переходе диэлектрик-ферроэлектрик

(1/2 страница основных формул и идей!!!)

1.2 Phase Transitions

Phase transitions cause sudden changes in thermodynamic response functions. All such response functions can be derived from the free energy, which implies that the free energy has a singularity. But since the free energy is analytic for any finite system (since the partition function is), we conclude that phase transitions can only occur in the thermodynamic limit $N \to \infty$.

Example. The liquid-gas phase transition is shown below.



We observe that:

• In the (T, P) plane, the phase transition occurs along a line that terminates at the critical point (T_c, P_c).

• In the (v, P) plane (where $v = V/N$), the transition appears as a coexistence interval, corresponding to a mixture of gas and liquid of densities $\rho_g = 1/v_g$ and $\rho_l = 1/v_l$. (Starting from the van der Waals equation, this interval is found using the Maxwell construction $\int d\mu = 0$.)

• It is possible to go from the gas phase to the liquid phase continuously (without passing through a phase transition), so there is no fundamental difference between them; they are the same phase!

Mathematically, the free energy of the system is analytic, except for a branch cut along the phase boundary. Moreover, near the critical point, we find that:

• As $T \to T_c^-$, ρ_l and ρ_g both converge to ρ_c.

• As $T \to T_c^+$, the pressure vs. volume isotherms become more and more flat, so the isothermal compressibility $\kappa_T = -\left(\partial V/\partial P\right)|_T / V$ diverges.

• The fluid appears 'milky' close to criticality (critical opalescence). This shows that collective fluctuations are occurring at wavelengths long enough to scatter visible light.

Indeed, we will see that long-range correlations are characteristic of criticality.

Example. A detailed analysis of the van der Waals gas. The equation of state is

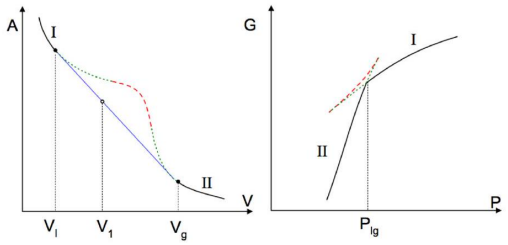
$$\left(p + a/V^2\right)(V - b) = NkT$$

To calculate the free energy, note that $p = (-\partial F/\partial V)_T$, so

$$p = \frac{NkT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad F = F_{\text{ideal}} - NkT\log(1 - b/V) - a/V$$

In general, an equation of state is insufficient to recover the free energy (e.g. the monatomic and diatomic gases have the same equation of state); here, we fix the integration constant, which is an arbitrary function of T, by demanding the van der Waals gas reduce to the ideal gas at high V.

These additional terms mean that there are certain unstable states. The simplest way to see this is to note that $\partial p/\,\partial V|_T$ can be positive, so the gas is mechanically unstable. More abstractly, we can have $\partial^2 F/\partial V^2$ negative, so the free energy is not convex. The Gibbs free energy, which is its Legendre transform, will be multivalued, but only the state with lowest Gibbs free energy is thermodynamically stable. The unstable states are supercooled gas or superheated liquid.



As shown in the figure above, the physical states can be found by taking the convex hull of the free energy; the physical states are mixtures of liquid and gas. All of these states are mapped to the same "kink" of the Gibbs free energy. This also serves as an example where nonanalyticity can appear from thermodynamic conditions.

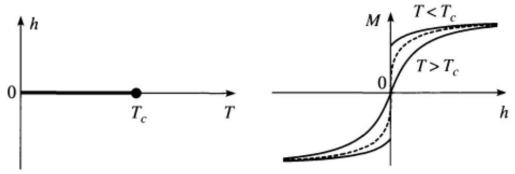
To identify the location of the kink, we note that

$$\oint \frac{\partial G}{\partial p} dP = 0$$

Since $\partial G/\partial p = V$, the physical states on a pV diagram can be identified by the Maxwell equal area construction. Another way of stating this is that, since $G = N\mu$, we simply set the chemical potentials of the liquid and gas components equal.

Note. If a supercooled gas is unstable, why can it exist at all? Naively, the result $\partial p/\partial V < 0$ means that such a gas should immediately condense into a liquid. However, condensation must begin with small droplets, which turn out to be energetically unfavorable due to the surface tension. Roughly put, the benefit of being condensed scales with volume (bonds in the bulk) but the surface tension cost scales with surface area, because this counts the number of 'missing' bulk bonds. Thus droplets below a critical radius are unstable. Clouds form when water vapor condenses on small dust particles instead.

Example. The ferromagnetic-paramagnetic phase transition. The thermodynamic variables are now the external field h, the magnetization M, and the temperature T, where (h, M) is analogous to (P, v). The phase diagram is closely analogous to the liquid-gas phase transition, but it is simpler due to the symmetry $h \to -h$, which ensures that the critical point occurs at $h_c = 0$.



To flesh out the analogy, the liquid and gas phases are analogous to the 'spin up' and 'spin down' phases (except that the order parameter is density, rather than magnetization). The 'paramagnetic' phase that occurs for $T > T_c$ is analogous to the supercritical fluid. For $T < T_c$, coexistence between the spin up and spin down phases can occur, as there are multiple allowed M values for $h = 0$ and fixed T. This is realized by having large magnetic domains that are one or the other. As in the liquid-gas case, we see a divergence in the response function $\partial M/\partial h$ as we approach the critical point from above.

Example. More complicated order parameters. In an Ising antiferromagnet on a simple cubic lattice, the order parameter would be the staggered magnetization

$$\sum_n (-1)^n \langle s_n \rangle$$

where n alternates even/odd between adjacent sites. In a nematic liquid crystal, the order parameter is the orientation of the long molecules, which is a vector mod$\{\pm 1\}$. In the liquid-solid phase transition, which breaks translational symmetry, the order parameter is a Fourier component of the change in density $\delta\rho_{\mathbf{q}}$.

There is no general way to construct an order parameter for a phase transition. Often the experimental discovery of a phase transition comes first; one must then use physical insight to find an order parameter for it.

1.3 Critical Behavior

$t := (T_c - T)/T_c$.

$$m(T,h) := \frac{1}{V}\lim_{V\to\infty} M(T,h) \qquad \text{(order p)}$$

$$m(T,h=0) \propto \begin{cases} 0 & T > T_c \\ |t|^\beta & T < T_c \end{cases}.$$

As we pass the critical temperature, a net magnetization suddenly appears.

Def. based on the response to an external field:

$$m\left(T = T_c, h\right) \propto h^{1/\delta}$$

As we approach the critical point from above, the magnet becomes more and more sensitive to external fields, as it is on a 'tipping point' between magnetization up and down.

$$\chi_\pm(T,h=0) \propto |t|^{-\gamma_\pm} \qquad \text{susceptibility}$$

$\gamma > 0$, and often $\gamma_+ = \gamma_-$.

• Heat capacity is a thermal response function,

$$C_\pm(T,h=0) \propto |t|^{-\alpha_\pm}.$$

α can be positive (divergence) or negative (finite, possibly with a cusp). In some cases, we can have $\alpha = 0$.

The divergence of the susceptibility directly implies the existence of long-range correlations.

$$Z(h) = \operatorname{tr}\exp\left(-\beta H_0 + \beta h M\right)$$

the hM term converts internal energy H_0 of the magnet to the Gibbs free energy. The trace is a sum over microscopic degrees of freedom, classical or quantum.

$$\langle M\rangle := \frac{\partial \log Z}{\partial(\beta h)} = \frac{1}{Z}\operatorname{tr}\left(M\exp\left(-\beta H_0 + \beta h M\right)\right)$$

$$\chi := \frac{\partial\langle M\rangle}{\partial h} = \beta\left(\left\langle M^2\right\rangle - \langle M\rangle^2\right)$$

(??????) the second step follows by direct calculation. More generally, it works because $\log Z$ is a cumulant generating function for the magnetization.

• The overall magnetization may be computed from the local magnetization as

$$M = \int d\mathbf{r} m(\mathbf{r})$$

Then we find that

$$\chi = \beta\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\left\langle m(\mathbf{r})m\left(\mathbf{r}'\right)\right\rangle - \langle m(\mathbf{r})\rangle\left\langle m\left(\mathbf{r}'\right)\right\rangle$$

• Applying translational symmetry, we may simplify this to

$$\chi = \beta\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\left\langle m\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right)m(\mathbf{0})\right\rangle - \langle m\rangle^2 = \beta V\int d\mathbf{r}\langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{0})\rangle - \langle m\rangle^2$$

where integrating over the CM coordinate gave a factor of volume.

• The integrand is simply the connected correlation function

$$\langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{0})\rangle_c = \langle(m(\mathbf{r}) - \langle m(\mathbf{r})\rangle)(m(\mathbf{0}) - \langle m(\mathbf{0})\rangle)\rangle$$

which determines the correlation of fluctuations away from the equilibrium magnetization. Hence the susceptibility measures the statistical coherence of the system. Typically, the correlation decays exponentially with scale ξ, the correlation length.

• Since the largest possible value of the correlation function is bounded, the fact that $\chi \to \infty$ at the critical point implies that $\xi \to \infty$, specifically $\xi_{\pm}(T, h = 0) \propto |t|^{-\nu_{\pm}}$, giving long ranged correlations as in critical opalescence. This motivates the introduction of statistical fields.

Example. The Ising model in mean field theory. Defining N spins $s_i = \pm 1$ on a lattice,

$$E = -B \sum_i s_i - J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j$$

Defining the average magnetization $m = \sum_i s_i / N$, the effective free energy per spin is defined by

$$Z \sim \int dm e^{-\beta N f(m)}$$

and the saddle point approximation states that the equilibrium magnetization $\langle m \rangle$ is the magnetization that minimizes $f(m)$. It is difficult to calculate $f(m)$. In mean field theory, we approximate

$$E(m) \approx N \left(-Bm - \frac{1}{2} J q m^2 \right)$$

where q is the number of neighbors of each spin. Intuitively, this is what we would get if the spins were distributed randomly, and also what we would get if they could all interact with each other. In both cases, we're ignoring the spatial structure of the problem, in particular how "clumps" of flipped spins may form; instead we assume every spin sees only the mean field.

Assuming that mean field theory is applicable here, we have

$$e^{-\beta N f(m)} \approx \Omega(m) e^{-\beta E(m)}, \quad \Omega(m) = \begin{pmatrix} N \\ M \end{pmatrix}, \quad M = N \frac{m+1}{2}$$

where M is the number of spins up. Applying Stirling's approximation,

$$f(m) \approx -Bm - \frac{1}{2} J q m^2 - T \left(\log 2 - \frac{1}{2}(1+m)\log(1+m) - \frac{1}{2}(1-m)\log(1-m) \right).$$

A little bit of algebra shows that $f(m)$ is minimized when

$$m = \tanh(\beta B + \beta J q m)$$

When $B = 0$, we have a continuous phase transition.

Note. The first remarkable fact about critical exponents is that the critical exponents calculated in our mean field Ising model, and with the van der Waals equation, are exactly the same!This is not surprising because they have the same generic form when Taylor expanded to low order; the Landau-Ginzburg Hamiltonian we define below exemplifies this form. The second remarkable fact is that these results are wrong in $d = 3$, but the right answers are exactly the same!This is universality, a deeper phenomenon we will explain with the RG.

Note. Why can we ignore quantum effects in everything we do below? We can do this when the correlation length ξ is much greater than the de Broglie wavelength λ, and for a system with characteristic speed $v, \lambda = v\hbar/kT$. Hence quantum effects are negligible at high-Ts or at critical points. The only exception is critical points at zero temperature, which may correspond to quantum phase transitions.

2.1 Landau-Ginzburg Hamiltonian

Near the critical point, the divergence of the correlation length implies that long-range excitations become important; hence we may coarse grain and describe the system with a statistical field.

• For example, for magnetic systems, the relevant excitations are collective excitations of spins. The fact we are coarse-graining translates into the requirement that $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ has no Fourier components near the UV cutoff $\Lambda \sim 1/a$.

• We have defined $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ as a map $\mathbb{R}^d \to \mathbb{R}^n$, but this formalism may be used to describe a variety of physical situations:

• The case $n = 1$ describes liquid-gas transitions, binary mixtures, and uniaxial magnets.

• The case $n = 2$ describes Bose-Einstein condensates, superfluidity, superconductivity, and planar magnets. In the former cases, the free energy gives the Gross-Pitaevskii equation of motion, and the order parameter is the 'macroscopic wavefunction'.

• The case $n = 3$ describes classical magnets.

• Let H_{mic} be the microscopic Hamiltonian. Then it is possible to write the microscopic partition function $Z = \operatorname{tr} \exp(-\beta H_{\text{mic}})$ as

$$Z = \int \mathcal{D}\mathbf{m}(\mathbf{x}) W[\mathbf{m}(\mathbf{x})]$$

where $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ is a coarse-grained field and the measure $D\mathbf{m}(\mathbf{x})$ includes a factor for integrating out higher-frequency modes.

• This yields the coarse-grained Hamiltonian

$$\beta H[\mathbf{m}(\mathbf{x})] = -\log W[\mathbf{m}(\mathbf{x})]$$

Computing the weighting factor W is analytically intractable. However, we may apply general principles to narrow down the possible form of the coarse-grained Hamiltonian H.

• Locality and translational invariance imply that we may write

$$\beta H = \int d\mathbf{x} \Phi[\mathbf{m}(\mathbf{x})]$$

• We take terms with at most a few derivatives. This is partly motivated by locality, because an infinite number of derivatives allows nonlocality. Alternatively, we know that higher derivative terms are suppressed in slowly varying field configurations, which are the ones we focus on. This is really a primitive RG argument which we can justify formally later.

• We assert that Φ is analytic in $\mathbf{m}$ and its derivatives, and hence can be expanded in a Taylor series. Note that while if we had nonanalytic behavior at the microscopic scale (e.g. for a potential $V \sim |x|$ we have a Boltzmann weight $e^{-|x|}$), coarse-graining washes out these features in a way analogous to the central limit theorem.

• Since there is rotational symmetry at the microscopic level, it must be preserved at the mesoscopic level. Then we may only have rotationally invariant terms, e.g.

$$m^2 = m_i m_i, \quad (\nabla \mathbf{m})^2 = \partial_\alpha m_i \partial_\alpha m_i, \quad \left(\nabla^2 \mathbf{m}\right)^2 = \left(\partial_\alpha \partial_\alpha m_i\right)\left(\partial_\beta \partial_\beta m_i\right).$$

The original setup is also $\mathbb{Z}_2$ symmetric under $m \to -m$, so all terms should be even in m.

• Applying these principles gives the Landau-Ginzburg Hamiltonian, originally used to describe superconductivity,

$$\beta H = \beta F_0 + \int d\mathbf{x} \left(\frac{t}{2} m^2 + u m^4 + \frac{K}{2} (\nabla \mathbf{m})^2 + \cdots - \mathbf{h} \cdot \mathbf{m} \right).$$

Here, we have included an external field term $\mathbf{h} \cdot \mathbf{m}$ term, and absorbed a factor of β into the constants. The overall constant βF_0 usually won't matter; there are higher order terms in m and h in the expansion, but we won't need them to describe phase transitions.

• Stability implies that the probability should not diverge for infinitely large field configurations. In the case of the Hamiltonian above, this requires $u > 0$. The probability should also not diverge for oscillatory field configurations, giving $K > 0$.

• The variables t, u, and K are phenomenological parameters that we cannot compute directly. Unlike the couplings in H_{mic}, they have nontrivial (but analytic) dependence on thermodynamic variables, such as P and T, as a result of the coarse-graining procedure.

Note. Here we'll outline the general plan of attack for the rest of these notes. Generally, a thermodynamic system has fluctuations on all length scales ranging from the lattice spacing to the system size. To get the exact answer, we must sum over all possible fluctuations at all length scales, but this is almost always computationally intractable. To split the problem into pieces, we can imagine first summing over fluctuations at the smallest scales, yielding a new effective Hamiltonian for the remaining degrees of freedom; this defines an RG flow on the space of Hamiltonians. By iterating this procedure, we can "integrate out" all degrees of freedom on microscopic scales, focusing only on the macroscopic physics we can observe. For example, if we sum over all fluctuations, we just end up with the free energy, which depends on only the mean magnetization.

In Landau-Ginzburg theory, we integrate out microscopic but not mesoscopic degrees of freedom, simplifying the problem at the cost of making the coefficients in the Landau-Ginzburg Hamiltonian phenomenological. In mean field theory, we ignore the mesoscopic degrees of freedom as well. Hence mean field theory amounts to ignoring all RG flow on the way from mesoscopic to macroscopic scales. (Since mean field theory is such a crude approximation, there are many ways to reach it; we saw one in the previous section.) Later, we will attempt to account for the fluctuations perturbatively. When this fails, we'll turn to a full RG analysis.

2.2 Mean Field Theory

We can evaluate the partition function by focusing on configurations where the integrand $e^{-\beta H}$ is maximized (the 'saddle point approximation'). The crudest version of this is mean field theory.

• Since $K > 0$, fluctuations in the field are suppressed, so the greatest contribution comes from constant field configurations. Then

$$Z \approx e^{-\beta F_0} \int d\mathbf{m} \exp\left(-V\left(\frac{t}{2}m^2 + um^4 + \cdots - \mathbf{h}\cdot\mathbf{m}\right)\right)$$

This simpler form is called the Landau free energy, as opposed to the more sophisticated LandauGinzburg Hamiltonian. This is a very crude approximation; it essentially says that the effective Hamiltonian is unchanged by integrating out all fluctuations. Thus mean field theory should only work when our original Landau-Ginzburg Hamiltonian is RG stable.

• In the limit $V \to \infty$ the integral is dominated by the value of $\mathbf{m}$ that maximizes the integrand,

$$\beta F = -\log Z \approx \beta F_0 + V \min(\Psi(\mathbf{m})), \quad \Psi(\mathbf{m}) = \frac{t}{2}m^2 + um^4 + \cdots - \mathbf{h}\cdot\mathbf{m}$$

To minimize the final term, we must have $\mathbf{m} = \bar{m}\hat{h}$. Carrying out the minimization, we have

$$t\bar{m} + 4u\bar{m}^3 + \cdots - h = 0.$$

• We note that while $\Psi(\mathbf{m})$ is analytic, the free energy F may not be, because the minimization procedure is not analytic. As usual, the source of the nonanalyticity is the thermodynamic limit $V \to \infty$, which is what allowed us to only consider the minimum in the first place.

This crude approximation turns out to be sufficient to model some phase transitions.

• For $t > 0$, the cubic term is not necessary for stability and can be ignored. We have $\bar{m} \approx h/t$, giving paramagnetic behavior, since $\bar{m} \to 0$ as $h \to 0$. The susceptibility diverges as $t \to 0$.

• For $t < 0$, the quartic term is required to ensure stability. For small enough h, there are two local minima, with the global minimum being aligned with h.

• In the limit $h \to 0$, the magnetization still remains nonzero, indicating ferromagnetism. The sign of m chosen depends on the system's history, or small fluctuations.

• Given the above considerations, we see there is a line of phase transitions at $h = 0$ and $t < 0$.

• To match this model to our magnet, we require $t(T)$ to monotonically increase in temperature and cross zero at $T = T_c$. The most generic choice that works is

$$t(T) = a\,(T - T_c) + O\left((T - T_c)^2\right)$$

Now we have just the same thing as the Taylor expansion of our mean field Ising result.

• For stability, we require $K(T) > 0$ near the critical point, so generically

$$K(T) = K + O\left(T - T_c\right), \quad K > 0$$

We could add more structure, e.g. by imposing symmetries, but this will be enough.

Note. Other choices are not generic. Suppose we expand

$$t(T) = \sum_n a_n \left(T - T_c\right)^n$$

Each of the coefficients a_n is generically a complicated function of temperature. Now, there is a single arbitrary choice on the right-hand side, i.e. the critical temperature T_c, and it is chosen so that there is indeed a critical point at T_c by setting $a_0 = 0$. We would see the same behavior if the first nonzero term was a_3, but this would require tuning $a_0 = a_1 = a_2 = 0$, which isn't possible for a generic function. It is possible for symmetries to force a_3 to be the first nonzero term, but there are no such symmetries here. Conversely, as long as we're working with a generic system, every term not forbidden by symmetries must be present.

Note. We can apply similar reasoning to the restriction $u > 0$. We could still have stability if

$$H \sim -m^2 - m^4 + m^6.$$

However, this is ruled out by the requirement that we have a continuous phase transition as $T \to T_c$. To get continuity, we require the minimum to be at $m = 0$ at the critical point, but this can only happen if the coefficients of m^2 and m^4 go to zero simultaneously, which is not generic. The above Hamiltonian is instead a generic prototype for a discontinuous phase transition.

While Landau theory can provide some insight into discontinuous phase transitions, it doesn't work as well quantitatively because it's based on a Taylor series in m, and m may jump to a large value in a discontinuous phase transition.

We can now use our setup to compute critical exponents.

• Explicitly minimizing the free energy in the ferromagnetic phase, we find magnetization

$$\bar{m}(h = 0) = \sqrt{\frac{a}{4u}\left(T_c - T\right)}$$

near the critical point, giving a critical exponent of $\beta = 1/2$. We focus on the critical exponent because it is universal, i.e. independent of the material properties, which would influence the values of a and u. As expected, $\bar{m}$ vanishes near the critical point, so it will be justified to expand to lowest nontrivial order in $\bar{m}$ below.

• Along the critical isotherm, the response is

$$\bar{m}(t = 0) = \left(\frac{h}{4u}\right)^{1/3}$$

which gives the critical exponent $\delta = 3$.

• Since we have $h = t\bar{m} + 4u\bar{m}^3$, it is easier to calculate the inverse susceptibility,

$$\chi^{-1} = \left.\frac{\partial h}{\partial \bar{m}}\right|_{h=0} = t + 12u\bar{m}^2 = \begin{cases} t & t > 0 \\ -2t & t < 0 \end{cases}$$

We see that $\gamma_+ = \gamma_- = 1$, with the susceptibility diverging on both sides of the phase transition. The ratio of amplitudes is also predicted to be universal, with a value of 2.

• The free energy for $h = 0$ is

$$\beta F = \beta F_0 + V\Psi(\bar{m}) = \beta F_0 + V \begin{cases} 0 & t > 0 \\ -t^2/16u & t < 0 \end{cases}.$$

We may compute the heat capacity from the free energy as $C = -T\partial^2 F/\partial T^2$. Near the critical point, we have $\partial/\partial T \approx a\partial/\partial t$, giving

$$C(h=0) \approx -T_c a^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(kT_c \beta F\right) = C_0 - \left(Vka^2 T_c^2/8u\right)\theta(t)$$

That is, we find a discontinuity in the heat capacity; the critical exponent is $\alpha = 0$.

Note. The Ehrenfest classification defines a phase transition as n^{th} order if the n^{th} derivative of the free energy is discontinuous. First order phase transitions are thus characterized by jumps in the order parameter, while second order phase transitions are characterized by jumps in the susceptibilities/response functions.

However, in many cases, the susceptibilities diverges rather than jumps, as we saw above. In the modern definition, we classify phase transitions as 'discontinuous' (corresponding to first order) and 'continuous' (which includes everything else).

2.3 Symmetry Breaking

The ferromagnetic phase demonstrated above exhibits spontaneous continuous symmetry breaking for $h = 0$ and $n > 1$. Long-range order is established, so that the state of the magnet no longer has the full symmetry of the microscopic Hamiltonian. However, it remains true that a rotation leaves the energy invariant. As a result, rotations that vary slowly in space can cost an arbitrarily low amount of energy. These low-energy, 'gapless' excitations are called Goldstone modes.

Example. Superfluidity. In the superfluid phase, there is a macroscopic occupation of a single quantum ground state, which can be described by a complex order parameter

$$\psi(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|e^{i\theta(\mathbf{x})}$$

More precisely, $\psi(\mathbf{x})$ is the expectation value of the field annihilation operator $\hat{\psi}(\mathbf{x})$. Now, since the phase θ is not observable, the coarse-grained Hamiltonian cannot depend on it, giving

$$\beta H = \beta F_0 + \int d\mathbf{x}\left(\frac{K}{2}|\nabla\psi|^2 + \frac{t}{2}|\psi|^2 + u|\psi|^4 + \cdots\right).$$

This is in fact equivalent to our Landau-Ginzburg Hamiltonian for $n = 2$. In the superfluid phase, the magnitude of $|\psi|$ is fixed to $\bar{\psi}$, but the global phase is not. Excitations with varying phase then have the Hamiltonian

$$\beta H = \beta H_0 + \frac{\bar{K}}{2}\int d\mathbf{x}(\nabla\theta)^2$$

where $\bar{K} = K\bar{\psi}^2$, as expected from global phase rotation symmetry. In particular, taking a Fourier transform, we find

$$\beta H = \beta H_0 + \frac{\bar{K}}{2}\sum_{\mathbf{q}} q^2|\theta(\mathbf{q})|^2$$

which gives a soft mode, since the energy goes to zero in the limit of long wavelengths. Note that this Hamiltonian has no kinetic term, which means there are no dynamics. This is acceptable because we are only concerned with the thermodynamics.

Note. The variable θ is only defined up to multiples of 2π, which makes evaluation of the partition function difficult. While we can argue that this doesn't matter for small fluctuations, there exist excitations which have nontrivial phase winding which have thermodynamic effects. We will see this explicitly for vortices, which cause the Kosterlitz-Thouless phase transition.

Note. Suppose the symmetry group of the free energy is G and the symmetry group of a single ground state is $H \subset G$. Then the space of ground states is the coset space G/H, and the dimension of the coset space is the number of Goldstone bosons; they generate translations in the coset space.

In the case $n = 1$, there is no continuous symmetry linking the two ferromagnetic phases, so we have instead broken a discrete symmetry. If the system has regions with different ferromagnetic phases, they are linked by sharp domain walls.

Example. Domain walls for magnetism. For simplicity, we take $d = 1$. By varying the LandauGinzburg Hamiltonian, we find that the energy-minimizing configuration satisfies

$$K\frac{\partial^2 m}{\partial x^2} = tm + 4um^3$$

The solution to this equation satisfying boundary conditions $m(x \to \pm\infty) = \pm\bar{m}$ is

$$m(x) = \bar{m}\tanh\frac{x - x_0}{w}, \quad w = \sqrt{\frac{2K}{-t}}$$

The width w of the domain wall diverges as $(T_c - T)^{-1/2}$ at the critical point. The free energy cost of the domain wall is a constant, not dependent on the length L of the space; in general dimension it is proportional to the domain wall area L^{d-1}.

Note. In the modern view, we say that two points in a phase diagram are the 'same phase' if they can be connected by smoothly deforming the Hamiltonian without ever changing its symmetries, and without crossing a phase transition.

For example, in the $n = 1$ Landau-Ginzburg model with zero external field, the phase diagram is one-dimensional, as one can only vary T. The phases above and below T_c are different phases, distinguished by the presence of the $m \to -m$ symmetry. However, if we allowed an external field from the outset, then the $m \to -m$ symmetry wouldn't exist. Accordingly, all generic points (t, h) on the phase diagram can be connected, so they are the same phase. Similarly, liquids and gases are the same phase, as they can be connected by going through a supercritical fluid.

In this new view, there is now a line of discontinuous phase transitions embedded within the single phase. Intuitively, it comes from the merging of two continuous phase transitions. As we pass through the line, we regain the $m \to -m$ symmetry and immediately break it.

If we don't require any symmetries at all, then all the phases we've talked about so far collapse to a single phase, the "topologically trivial" phase!The only phase transitions that survive are topological phase transitions, which we'll see later.

Note. To analyze spontaneous symmetry breaking formally, we turn on a small symmetry-breaking field h for a system of finite size N. Then we take the limit $N \to \infty$ followed by the limit $h \to 0$. If the resulting order parameter depends on how we took the limit $h \to 0$, then we have spontaneous symmetry breaking. The order of limits is essential; if we take $h \to 0$ first we always get a trivial result. Rigorous mathematical results about spontaneous symmetry breaking are proven using this framework.

All continuous phase transitions are associated with spontaneous symmetry breaking. However, the converse is not true. Representation theory can help illuminate when the converse fails to hold.

• As two examples, the liquid-solid phase transition breaks translational symmetry, but in three dimensions, it is a discontinuous phase transition. And the liquid-gas phase transition breaks no symmetries and is discontinuous. Both of these are compatible with the statement above.

• One prototype example is the Hamiltonian

$$H \sim -m^2 - m^4 + m^6$$

which we've discussed before; as the coefficient of m^2 varies, we have a discontinuous but symmetry breaking phase transition.

• Another prototype can come from cases where the Hamiltonian has a cubic term. For example, in the liquid-solid transition, the total density is $\rho_0 + \delta\rho$. There is no symmetry between the densities $\rho_0 \pm \delta\rho$, so we can have a cubic term $(\delta\rho)^3$ in the Hamiltonian, which generically yields a discontinuous phase transition.

• Generally we assign discontinuous phase transitions less physical meaning than continuous ones, as they can happen "without any particular reason" when one minimum in a large free energy landscape happens to dip below another.

• In general, suppose the order parameter transforms in a representation of a group G. We may break this representation into irreps R_i. Now, each term in the Landau free energy must be invariant under G, so the terms may only be G-invariant homogeneous polynomials in the coefficients. Specifically, there can be n^{th} order terms associated with the coefficients of the irrep R_i exactly if $1 \subset (R_i)^{\otimes n}$ where 1 is the trivial representation.

• As long as we aren't dealing with the trivial representation, all linear terms are forbidden. Usually a quadratic term is allowed, because we mostly use real representations, and $1 \subset R_i \otimes R_i^*$.

Thus, the presence of symmetry-breaking discontinuous phase transitions often boils down to the existence of irreps R_i so that $1 \subset R_i^{\otimes 3}$.

Example. Liquid crystals. The local orientation of a liquid crystal is described by a director $\mathbf{n} \sim -\mathbf{n}$. One way to get an order parameter invariant under this transformation is to use a quadratic; the simplest option is

$$Q_{ij} = \langle n_i n_j \rangle - \frac{1}{3}\delta_{ij}$$

where the diagonal term is subtracted so that $Q_{ij} = 0$ in the disordered state. By rotational invariance, the Landau-Ginzburg Hamiltonian must be invariant under $Q \to RQR^T$, and the simplest terms that work have the form $\operatorname{tr}(Q^n)$. The leading order terms are

$$F = \frac{1}{2}\left(\partial_i Q_{jk}\right)^2 + \alpha_2 \operatorname{tr} Q^2 + \alpha_3 \operatorname{tr} Q^3 + \alpha_4 \left(\operatorname{tr} Q^2\right)^2 + ...$$

where there is no linear term as expected since $\operatorname{tr} Q = 0$. The cubic term tells us the phase transition is generically discontinuous. In terms of representation theory, the $\mathbb{Z}_2$ symmetry forces us to use the 5 of $SO(3)$, and any power of 5 contains the 1.

3.1 Scattering and Fluctuations

In the previous section, we have only considered mean field theory. However, there will generally be fluctuations about the mean field result, which can be detected by scattering experiments.

• Suppose we send a probe of momentum $\mathbf{k}$ into a system in state $|i\rangle$ that is scattered into momentum $\mathbf{k}+\mathbf{q}$, with the system in state $|f\rangle$. The scattering amplitude is

$$A(\mathbf{q}) \propto \langle \mathbf{k}+\mathbf{q}, f|U|\mathbf{k}, i\rangle \propto \sigma(\mathbf{q})\rho(\mathbf{q})$$

where U is the scattering potential. Here $A(\mathbf{q})$ picks up the Fourier component $U(\mathbf{q})$, which can be separated into a local form factor $\sigma(\mathbf{q})$ describing scattering from each individual element in the sample, and a global density $\rho(\mathbf{q})$.

• For example, light scattering senses the atomic density, electron scattering measures the charge density, and neutron scattering can be used to measure magnetization density.

• Since the fluctuations are dynamic, we typically only can see time-averaged configurations, so the averaged scattering intensity is

$$S(\mathbf{q}) \propto \left\langle |A(\mathbf{q})|^2 \right\rangle \propto \left\langle |\rho(\mathbf{q})|^2 \right\rangle .$$

We see that we can pick up long-wavelength fluctuations by looking at nearly forward scattering, or by sending in small $\mathbf{k}$.

Given the above discussion, we now turn to computing $\langle|\rho(\mathbf{q})|^2\rangle$ for the Landau-Ginzburg Hamiltonian, in which case the 'density' is the magnetization density.

• From the previous section, we know that the probability of a field configuration is

$$P(\mathbf{m}(\mathbf{x})) \propto \exp\left[-\int d\mathbf{x}\left(\frac{K}{2}(\nabla m)^2 + \frac{t}{2}m^2 + um^4\right)\right]$$

• Let the mean field configuration be $\mathbf{m}(\mathbf{x}) = \bar{m}\hat{e}_1$. Small fluctuations can be parametrized as

$$\mathbf{m}(\mathbf{x}) = \left(\bar{m} + \phi_l(\mathbf{x})\right)\hat{e}_a + \sum_{\alpha=2}^{n} \phi_{t,\alpha}\hat{e}_\alpha$$

• Plugging into the Landau-Ginzburg Hamiltonian and expanding to quadratic order in the fluctuations, we have

$$\beta\Delta H = \frac{K}{2}\int d\mathbf{x}\,(\nabla\phi_l)^2 + \frac{\phi_l^2}{\xi_l^2} + (\nabla\phi_t)^2 + \frac{\phi_t^2}{\xi_t^2}$$

where the characteristic lengths are

$$\frac{K}{\xi_l^2} = t + 12u\bar{m}^2 = \begin{cases} t & t > 0 \\ -2t & t < 0 \end{cases}, \quad \frac{K}{\xi_t^2} = t + 4u\bar{m}^2 = \begin{cases} t & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

As expected, transverse and longitudinal fluctuations behave the same in the unordered phase, while transverse fluctuations have no restoring force in the ordered phase since they are Goldstone modes.

• Taking the Fourier transform, the probability reduces to

$$P(\phi) \propto \prod_{\mathbf{q}} \exp\left[-\frac{K}{2}\left(q^2 + \xi_l^{-2}\right)|\phi_{l,\mathbf{q}}|^2\right] \exp\left[-\frac{K}{2}\left(q^2 + \xi_t^{-2}\right)|\phi_{t,\mathbf{q}}|^2\right]$$

where we used the property $\phi_{\mathbf{q}} = \phi^*_{-\mathbf{q}}$, since $\phi(\mathbf{x})$ is real. Therefore we see that fluctuations in momentum space are uncorrelated Gaussians.

Note. We need to be a bit careful with counting degrees of freedom to arrive at the above conclusion. For simplicity, we consider the one-dimensional case,

$$P(\phi) \sim \prod_q \exp\left[\frac{f(q)}{2}|\phi_q|^2\right]$$

We know that there is one real degree of freedom for each $\mathbf{x}$ value, but there are formally two for each $\mathbf{q}$ value; this is because of the constraint $\phi_q = \phi^*_{-q}$. To see this explicitly, we can perform the product for q and $-q$ pairs, assuming $f(q) = f(-q)$, to get

$$P(\phi) \sim \prod_{q>0} \exp\left[f(q)\left(\left(\operatorname{Re}\phi_q\right)^2 + \left(\operatorname{Im}\phi_q\right)^2\right)\right]$$

which has two degrees of freedom per q value, but only half as many q values. Now, the quantities $\left(\operatorname{Re}\phi_q\right)^2$ and $\left(\operatorname{Im}\phi_q\right)^2$ are all independent Gaussians, so they have correlation functions

$$\left\langle\left(\operatorname{Re}\phi_q\right)^2\right\rangle = \left\langle\left(\operatorname{Im}\phi_q\right)^2\right\rangle = \frac{1}{2f(q)}$$

with zero cross-correlations. Then the original complex degrees of freedom have correlation

$$\langle\phi_q\phi_{-q}\rangle = \frac{1}{f(q)}$$

with zero cross-correlations; in particular, note that $\left\langle\phi_q^2\right\rangle = 0$. The upshot is that we can either integrate over all q treating the ϕ_q as real degrees of freedom, or integrate over only $q > 0$ (in higher dimensions, $q_1 > 0$) treating the ϕ_q as complex degrees of freedom.

• Applying the above result, we find that

$$\langle\phi_{\alpha,\mathbf{q}}\phi_{\beta,\mathbf{q}'}\rangle = \frac{\delta_{\alpha,\beta}\delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'}}{K\left(q^2 + \xi_\alpha^{-2}\right)}$$

• The above calculation predicts that the scattering intensity has the Lorentzian form $S(\mathbf{q}) \propto 1/\left(q^2 + \xi^{-2}\right)$. This is indeed confirmed by neutron scattering experiments, which can pick out the transverse and longitudinal parts by the spin polarization of the neutrons.

3.2 Position Space Fluctuations

To see how the fluctuations behave in position space, we Fourier transform again. In particular, we care about the connected correlation function G^c, which is the correlation function of the fluctuations of m about the mean value $\bar{m}$,

$$G^c_{\alpha,\beta}(\mathbf{x},\mathbf{x}') = \langle\phi_\alpha(\mathbf{x})\phi_\beta(\mathbf{x}')\rangle = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}+i\mathbf{q}'\mathbf{x}'}\langle\phi_{\alpha,\mathbf{q}}\phi_{\beta,\mathbf{q}'}\rangle$$

• Plugging in our previous result, we find

$$G^c_{\alpha\beta}(\mathbf{x},\mathbf{x}') = -\frac{\delta_{\alpha,\beta}}{K} I_d(\mathbf{x}-\mathbf{x}'), \quad I_d(\mathbf{x}) = -\int d\mathbf{q} \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}}}{q^2+\xi^{-2}}$$

In one dimension, this is a simple contour integral. In three dimensions, it is the integral for the Yukawa potential in field theory. In that case, the angular integration is simple since the angular measure provides the required $\sin\theta$ factor, and the radial integral can be performed by contour integration, giving

$$-I_d(r) = e^{-r/\xi} \times \begin{cases} \xi/2 & d=1 \\ 1/4\pi r & d=3 \end{cases}$$

However, we will be interested in general dimensions, where the angular integral is harder.

• A more general method is to note that

$$\nabla^2 I_d(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{q} \frac{q^2 e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}}}{q^2+\xi^{-2}} = \delta^d(\mathbf{x}) + \frac{I_d(r)}{\xi^2}$$

where $r = |\mathbf{x}|$, by spherical symmetry, giving a differential equation for $I_d(r)$. For $\xi \to \infty$ the equation is Poisson's equation for a point charge at the origin, so we find the Coulomb potential,

$$V(\mathbf{q}) \sim \frac{1}{q^2}, \quad V(r) \sim \frac{1}{r^{d-2}}$$

Note that this assumes the potential vanishes at infinity. We cannot do this in $d \leq 2$, so in $d=1$ we should add a constant. Also note that the r^0 in $d=2$ should be interpreted as $\log r$, again with an arbitrary constant.

• In general, the differential equation is

$$\frac{d^2 I_d}{dr^2} + \frac{d-1}{r}\frac{dI_d}{dr} = \frac{I_d}{\xi^2} + \delta(r)$$

The solution is a Bessel function, and for low and high x we have

$$I_d(r) \sim \begin{cases} 1/r^{d-2} & r \ll \xi \\ e^{-r/\xi}/r^{(d-1)/2} & r \gg \xi \end{cases}$$

In the case $r \ll \xi$, the fluctuations don't feel the value of ξ, so we just get back the Coulomb potential. This is a power law, i.e. the system looks 'effectively critical' at scales smaller than ξ. For $x \gg \xi$, we get exponential decay.

• This result is called the Ornstein-Zernicke correlation. We can derive it by using an ansatz $e^{-r/\xi}/r^p$. Alternatively, note that

$$\frac{1}{q^2+\xi^{-2}} = \int_0^\infty dt e^{-t\left(q^2+\xi^{-2}\right)}$$

Plugging this into the original integral expression for $I_d(\mathbf{x})$, yields a Gaussian integral over $\mathbf{q}$. Performing it leaves the dt integral over $e^{-S(t)}$ where $S(t)$ is a complicated function, and this integral can be performed by saddle point in the regimes $r \ll \xi$ and $r \gg \xi$.

• From our above work, we see ξ can be interpreted as a correlation length. Focusing on the longitudinal correlators, we define

$$\xi_{\ell,\pm} = B_\pm t^{-\nu_\pm}$$

above and below the critical point, in which case we find

$$\frac{B_+}{B_-} = \sqrt{2}, \quad \nu_\pm = \frac{1}{2}$$

• We may also calculate bulk susceptibilities by integrating the correlation function, as demonstrated earlier. Near the critical point, most of the contribution comes from $r \ll \xi$, giving

$$\chi_l \propto \int d\mathbf{x} G_l^c(\mathbf{x}) \sim \int_0^{\xi_l} \frac{r^{d-1} dr}{r^{d-2}} \propto \xi_l^2$$

which recovers the critical exponents $\gamma_\pm = 1$ and the amplitude ratio 2 found before.

• Experimentally, we find that the correlation actually decays as

$$G(r) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}}$$

where η is a new critical exponent that our basic theory predicts to be zero. Then we instead have $\chi_l \sim \xi_l^{2-\eta}$.

• The transverse fluctuations instead have long-range (power law) correlations for all $T \leq T_c$, so the transverse susceptibility integral is cut off by the size of the sample,

$$\chi_l \sim \int_0^{L} \frac{d\mathbf{x}}{x^{d-2}} \propto L^2$$

We now investigate the Goldstone modes more closely. For simplicity, we switch to the case of superfluid helium, which only has the transverse fluctuations, parametrized by θ.

• As argued above, $I_d(\mathbf{x}) \propto 1/x^{d-2}$ in this case, and we can find the constant of proportionality from Gauss's theorem, giving

$$I_d(x) = \frac{x^{2-d}}{(2-d)\Omega_d} + c_0$$

where c_0 is a constant of integration and Ω_d is the area of a unit sphere in $\mathbb{R}^d$, where for reference

$$\Omega_2 = 2\pi, \quad \Omega_3 = 4\pi, \quad \Omega_4 = 2\pi^2, \quad \Omega_5 = \frac{8}{3}\pi^2.$$

Note that $I_d(x)$ asymptotes to a constant for $d > 2$, but grows without bound for $d \leq 2$.

• To eliminate the constant of integration, note that

$$\left\langle [\theta(\mathbf{x}) - \theta(0)]^2 \right\rangle = 2\left\langle \theta^2 \right\rangle - 2\langle \theta(\mathbf{x})\theta(0) \rangle \sim x^{2-d} + \text{const}$$

where the constant comes from both c_0 and $\langle \theta^2 \rangle$. The left-hand side is zero for $x = 0$, but we also know that our field description breaks down for $x \sim a$ where a is on the order of the lattice spacing, so it should reach zero for $x \sim a$. We conclude that both $\langle \theta^2 \rangle$ and c_0 depend on the lattice spacing, and combine to give

$$\left\langle [\theta(\mathbf{x}) - \theta(0)]^2 \right\rangle \propto x^{2-d} - a^{2-d}.$$

• To see how this affects order, we take the correlation function of the order parameter,

$$\langle \psi(\mathbf{x})\psi^*(0) \rangle = \bar{\psi}^2 \left\langle e^{i[\theta(\mathbf{x}) - \theta(0)]} \right\rangle = \bar{\psi}^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \left\langle [\theta(\mathbf{x}) - \theta(0)]^2 \right\rangle \right)$$

where we used the identity $\langle \exp(\alpha\theta) \rangle = \exp\left(\alpha^2 \left\langle \theta^2 \right\rangle / 2\right)$, valid for any collection of Gaussian distributed variables.

• Now consider the limit $x \to \infty$. For $d > 2$, the correlation function asymptotes to a constant that is slightly less than $\bar{\psi}^2$, so fluctuations diminish long-range order. For $d \leq 2$, the correlation function asymptotes to zero, showing that long-range order is destroyed!

• This exhibits the Mermin-Wagner theorem: there can be no spontaneous breaking of a continuous symmetry in $d \leq d_l$, where $d_l = 2$ is the lower critical dimension.

• The Mermin-Wagner theorem has a number of caveats and exceptions.

• Long-range interactions generally lower the critical dimension.
• The borderline dimension $d_l = 2$ must be treated carefully. There is in fact a phase transition for a 2D superfluid, though there is no long-range order.
• If a discrete symmetry is broken instead, there are no Goldstone bosons, and the lower critical dimension turns out to be $d_l = 1$. For example, the 2D Ising model has a phase transition, while the 1D Ising model doesn't.

Note. To see this in detail, note that in the 1D Ising model, the energy cost of a domain wall is constant, but the entropy gain increases with the system size. Then in the thermodynamic limit, at any finite temperature, domain walls must form, making the average magnetization zero.

3.3 Saddle Point Fluctuations

We may use a refinement to the saddle point approximation to find how fluctuations modify the free energy, and other macroscopic properties.
• Expanding to quadratic order in the fluctuations, we have

$$Z \approx \exp\left[-V\left(\frac{t}{2}\bar{m}^2 + u\bar{m}^4\right)\right]\prod_i \int \mathcal{D}\phi_i(\mathbf{x}) \exp\left[-\frac{K}{2}\int d^d\mathbf{x}\,(\nabla\phi_i)^2 + \frac{\phi_i^2}{\xi_i^2}\right].$$

• Each of the Gaussian kernels is diagonalized by the Fourier transform, with the $\mathbf{q}$ component having the eigenvalue $K(\mathbf{q}) = K\left(q^2 + \xi^{-2}\right)$. Therefore

$$\log\det K = \sum_{\mathbf{q}} \log K(\mathbf{q}) = V\int d\mathbf{q}\log K\left(q^2+\xi^{-2}\right)$$

where the overall Gaussian integral is proportional to $1/\sqrt{\det K}$. To get the factors of $1/2$ right, we need to think of each degree of freedom $\phi_{\mathbf{q}}$ as real, as discussed above.
• Switching to the free energy $f = -(\log Z)/V$, each polarization contributes

$$\Delta f_i = \frac{1}{2}\int d\mathbf{q}\log K\left(q^2+\xi^{-2}\right)$$

• The integral above is divergent; it must be cutoff by the lattice spacing $\Lambda \sim 1/a$. This yields a singular contribution on the form a^{-d}. To extract how the integral depends on ξ, note that it can be made dimensionless by scaling q by ξ, picking up a Jacobian factor ξ^{-d}. Therefore

$$\Delta f_i \sim a^{-d} + \xi^{-d}$$

• Adding a constant to the free energy doesn't matter, so we focus on the latter term. Near the critical point, the singular contribution to the free energy due to the mean field goes as t^2, while the contribution from fluctuations goes as $\xi^{-d} \propto t^{d/2}$. Therefore, for $d < 4$, the fluctuation contribution is dominant!
• We can repeat the logic for the heat capacity $C \propto -\partial^2 f/\partial t^2$, which gives

$$\Delta C_i \sim a^{4-d} + \xi^{4-d}$$

The first term modifies the discontinuity in the free energy by a (large) constant, while the second modifies it by $t^{(d-4)/2}$. The mean field theory analysis predicts a critical exponent $\alpha = 0$, giving a simple discontinuity. Then when $d > 4$, the mean field theory result is just shifted by fluctuations, while when $d < 4$ the critical exponent is changed.
• We call $d_u = 4$ the upper critical dimension. For $d > d_u$, the critical exponents of mean field theory are quantitatively correct. Below d_u, our above calculation doesn't work, as it is simply the first-order correction; the higher-order corrections would be even larger. For $d = d_u$ we must be more careful; we'll see below the predictions of mean field theory are correct.
• Note that zero exponents should be interpreted as logarithmic divergences, i.e. $a^0 = \log a$ and $\xi^0 = \log\xi$. Generally logarithms appear whenever zero exponents do.

Note. Review of critical exponents. In MFT, $\beta = 1/2, \delta = 3, \gamma_\pm = 1, \alpha_\pm = 0, \nu_\pm = 1/2, \eta = 0$.
• Below the critical point, $m(t) \sim |t|^\beta$.

• Along the critical isotherm, $m(t=0,h) \sim h^{1/\delta}$. This is the only critical exponent involving nonzero h.
• The zero field susceptibility is $\partial m/\partial h \sim |t|^{-\gamma_\pm}$.
• The singularity in the heat capacity is $C_\pm(t) \sim |t|^{-\alpha_\pm}$.
• The correlation length diverges as $\xi_\pm(t) \sim |t|^{-\nu_\pm}$.
• The (longitudinal) susceptibility and correlation length are related by $\chi \sim \xi^{2-\eta}$. Equivalently, at criticality, the correlation function decays as $1/x^{d-2+\eta}$.

To remember the signs, note that everything is defined so the critical exponents are usually positive.

3.4* Path Integral Methods

We can redo some of the calculations above using path integral methods and more explicit notation.

• We define Fourier transforms by

$$\phi_{\mathbf{k}} = \int d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} \phi(\mathbf{x})$$

where the real field $\phi(\mathbf{x})$ satisfies $\phi_{\mathbf{k}}^* = \phi_{-\mathbf{k}}$. The inverse Fourier transform is

$$\phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}\phi_{\mathbf{k}} = \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\phi_{\mathbf{k}}$$

• The path integral $\mathcal{D}\phi(\mathbf{x})$ translates to

$$\mathcal{D}\phi(\mathbf{x}) = \prod_k \int d\phi_{\mathbf{k}} d\phi_{\mathbf{k}}^*$$

when $\phi(\mathbf{x})$ is a complex field, where we consider z and z^* to be independent as usual. In the case of a real field, half of the degrees of freedom on the right are redundant, since $\phi_{\mathbf{k}}^* = \phi_{-\mathbf{k}}$. In this case the integrals can be done by removing the $k_i < 0$ terms for some i. Alternatively, if we naively consider each $\phi_{\mathbf{k}}$ as a single real degree of freedom we get the same answer.

• The basic Gaussian integral we use is

$$\int dx e^{-x^2/2a} = \sqrt{2\pi a}$$

We are only expanding to quadratic order in the fields, so the free energy is

$$F[\phi(\mathbf{x})] = \frac{1}{2}\int d\mathbf{x}\left(\gamma(\nabla\phi)^2 + \mu^2\phi^2\right), \quad F\left[\phi_{\mathbf{k}}\right] = \frac{1}{2}\int d\mathbf{k}\left(\gamma k^2 + \mu^2\right)|\phi_{\mathbf{k}}|^2$$

Integrating using the path integral measure gives

$$Z = \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{x}) e^{-\beta F[\phi(\mathbf{x})]} = \prod_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\pi T}{\gamma k^2 + \mu^2}}$$

where we keep the temperature explicit. We have a square root since the field is real.

(free enr dns) $$f = -\frac{T}{V}\log Z = \frac{T}{2}\int d\mathbf{k} \log\frac{2\pi T}{\gamma k^2 + \mu^2}$$

Next, we translate this to a heat capacity. Using thermodynamics, we have

$$C = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\bigg|_V$$

while using statistical mechanics we have

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}, \quad C = \frac{\partial \langle E\rangle}{\partial T} = \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z$$

One can show these are equivalent, but since critical exponents always come from leading singularities, all that either of these equations really say is $C \sim \partial^2 f/\partial T^2$. Factors of T don't matter, since they are regular, so derivatives $\partial/\partial\beta$ and $\partial/\partial T$ are equivalent. All derivatives can be taken to act on f directly, as the most singular terms in $\partial^n(Tf)$ are of the form $T\partial^n f$.

• Using these simplifications, throwing away constants and less singular pieces, and using the known temperature-dependence of μ^2 right above the critical point,

$$C \sim \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \sim \frac{\partial^2}{\partial T^2} \int d\mathbf{k} \log\left(\gamma k^2 + (T - T_c)\right) \sim \int \frac{d\mathbf{k}}{\left(k^2 + (T-T_c)\right)^2} \sim \Lambda^{d-4} + (T-T_c)^{(d-4)/2}$$

matching what we found earlier. If we had been more careful, we would have retained an $Nk/2$ term, from equipartition.

Previously, we found the correlation function by directly using the probability distribution for the field. Here, we'll use a methods that are more similar to those in quantum field theory. Along the way, we will relate the correlation function to the Green's function.

• In statistical mechanics, we can differentiate the log of the partition function $Z = \sum e^{-\beta E}$ with respect to β to get cumulants of the energy. This procedure essentially works because the energy and inverse temperature appear together in the form $-\beta E$.

• Similarly, if we add an external field $B(\mathbf{x})$, our free energy becomes

$$F[\phi(\mathbf{x})] = \int dx \frac{\gamma}{2}(\nabla\phi)^2 + \frac{\mu^2}{2}\phi^2 + B\phi$$

and since $Z \sim \sum e^{-\beta F}$ the quantities βB and ϕ are conjugate. Then, for example,

$$\frac{1}{\beta^2}\frac{\delta^2 \log Z}{\delta B(\mathbf{x})\delta B(\mathbf{y})} = \langle\phi(\mathbf{x})\phi(\mathbf{y})\rangle - \langle\phi(\mathbf{x})\rangle\langle\phi(\mathbf{y})\rangle = \langle\phi(\mathbf{x})\phi(\mathbf{y})\rangle_c$$

which is indeed the joint cumulant of $\phi(\mathbf{x})$ and $\phi(\mathbf{y})$. We will refer to joint cumulants as connected correlation functions. In most cases we'll evaluate both sides at $B = 0$.

• To perform quadratic path integrals with sources, note that for symmetric G,

$$\int d\mathbf{y} \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{y}^T G^{-1}\mathbf{y} + \mathbf{B}\cdot\mathbf{y}\right) = \sqrt{\det 2\pi G}\, e^{\mathbf{B}^T G \mathbf{B}/2}$$

To get this result, we first complete the square,

$$-\frac{1}{2}\mathbf{y}^T G^{-1}\mathbf{y} + \mathbf{B}\cdot\mathbf{y} = -\frac{1}{2}\left(G^{-1}\mathbf{y} + \mathbf{B}\right)^T G \left(G^{-1}\mathbf{y} + \mathbf{B}\right) + \frac{1}{2}\mathbf{B}^T G \mathbf{B}$$

where the second term goes outside the integral. The Gaussian integral can then be performed by shifting $\mathbf{y}$ and diagonalizing G.

• In momentum space, G is diagonal, with $G(k) = 1/\left(\gamma k^2 + \mu^2\right)$, so

$$Z[B(\mathbf{x})] = Z[0] \exp\left(\frac{\beta}{2}\int d\mathbf{k} \frac{|B_\mathbf{k}|^2}{\gamma k^2 + \mu^2}\right) = Z[0] \exp\left(\frac{\beta}{2}\int d\mathbf{x} d\mathbf{y} B(\mathbf{x}) G(\mathbf{x}-\mathbf{y}) B(\mathbf{y})\right)$$

where we performed an inverse Fourier transform, and

$$G(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{k} \frac{e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}}}{\gamma k^2 + \mu^2}, \quad \langle\phi(\mathbf{x})\phi(\mathbf{y})\rangle_c \propto G(\mathbf{y}-\mathbf{x}).$$

This recovers the result we found earlier.

• Alternatively, we can stay entirely in position space, where we have

$$\mathbf{y}^T G^{-1}\mathbf{y} \to \int d\mathbf{x}d\mathbf{y}\phi(\mathbf{x})G^{-1}(\mathbf{x},\mathbf{y})\phi(\mathbf{y}), \quad G^{-1}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \delta(\mathbf{x}-\mathbf{y})\left(-\gamma\nabla_y^2+\mu^2\right)$$

Then it is clear that G is a Green's function for the quadratic free energy, a general result. Intuitively, the correlation function measures how $\mathbf{x}$ and $\mathbf{y}$ fluctuate together, and the Green's function measures how a fluctuation at $\mathbf{x}$ affects $\mathbf{y}$, so it is intuitive they are related.

• The same situation appears in quantum field theory, where the two-point correlation function is called the propagator. However, the situation is more complicated because there are many different Green's functions and accordingly many different correlation functions. We focused on the Feynman Green's function, corresponding to the time-ordered correlator.

• These ambiguities do not appear in statistical field theory, which takes place in Euclidean space. The fields in the correlator commute, so ordering doesn't matter, and we can unambiguously choose the Green's function to be the one that goes to zero at infinity. This Euclidean Green's function is the Wick rotation of the Feynman Green's function.

• The ambiguity in correlators also doesn't appear in the path integral formulation of quantum field theory, where the fields commute. This is because the path integral only computes the time-ordered correlator; it is 'secretly' in Euclidean signature.

• Note that all higher connected correlation functions are trivial; this is because we are dealing with a free theory, so no diagrams with more than two vertices can be connected.

• Finally, we can relate the correlation function to the susceptibility. We define

$$\chi(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \frac{\partial\langle\phi(\mathbf{x})\rangle}{\partial B(\mathbf{y})}$$

But comparing this to our expressions above gives $\chi(x,y) = \langle\phi(\mathbf{x})\phi(\mathbf{y})\rangle_c$, as shown earlier.

Note. The Ginzburg criterion. Consider approaching the critical point from below. To get a measure for how important the fluctuations are, we compute the ratio

$$R = \frac{\int_0^\xi d\mathbf{x}\langle\phi(\mathbf{x})\phi(0)\rangle_c}{\int_0^\xi d\mathbf{x}\langle\phi(0)\rangle^2} \sim \frac{1}{m_0^2\xi^d}\int_0^\xi dr\frac{r^{d-1}}{r^{d-2}} \sim \frac{\xi^{2-d}}{m_0^2}$$

where we cut off the integrals at ξ since the correlation function decays rapidly outside. According to mean field theory, $m_0 \sim t^{1/2}$ and $\xi \sim t^{-1/2}$, giving $R \sim t^{(d-4)/2}$. Then as we've seen before, the fluctuations dominate at the critical point for $d < 4$. Again, $d = 4$ is indeterminate, since we have a logarithmic divergences.

Note that the overall constant (here, m_0^2) can vary between different materials, so that it can be easy to see fluctuation effects in one system and very hard in others. For example, the critical behavior of some superconductors is very well described by mean field theory given typical experimental resolution in t.

Note. The analogy with quantum field theory. In QFT, the partition function is

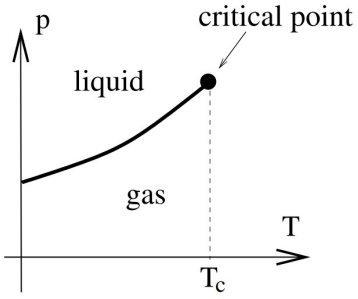
$$Z = \int \mathcal{D}\phi e^{iS/\hbar}$$

so a Wick rotation $t \to it$ takes a statistical field theory in d spatial dimensions to a QFT in d spacetime dimensions. While the physical interpretations of the results are different, the correlation functions take the same form. For example, a second order phase transition corresponds to a QFT with massless particles, as both have power law correlators. The fact that spontaneous symmetry breaking cannot occur in $d = 1$ translates to the absence of symmetry breaking in $0+1$-dimensional QFT (i.e. quantum mechanics) since we may superpose the vacua.

2.5.2 Phases, Equilibrium, Critical Point: Simple Models

ЛЛ5-81. Условия равновесия фаз

(допишу скоро)



ЛЛ5-82. Формула Клапейрона-Клаузиуса

(допишу скоро)

By Tong:

$$g_{\text{liquid}} = g_{\text{gas}}$$

$$dG_{\text{liquid}} = -S_{\text{liquid}}\,dT + V_{\text{liquid}}\,dp \quad \Rightarrow \quad dg_{\text{liquid}} = -s_{\text{liquid}}\,dT + v_{\text{liquid}}\,dp$$

$g = G/N$
$v = V/N$,
$s = S/N$.

$$dg_{\text{liquid}} = -s_{\text{liquid}}\,dT + v_{\text{liquid}}\,dp = dg_{\text{gas}} = -s_{\text{gas}}\,dT + v_{\text{gas}}\,dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{\text{gas}} - s_{\text{liquid}}}{v_{\text{gas}} - v_{\text{liquid}}} \qquad \text{Clausius-Clapeyron eq}$$

$$L = T\,(s_{\text{gas}} - s_{\text{liquid}}) \qquad \text{specific latent heat}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\,(v_{\text{gas}} - v_{\text{liquid}})}$$

ЛЛ5-83. Критическая точка

(допишу скоро)

$$pv^3 - (pb + kT)\,v^2 + av - ab = 0$$

$$p_c\,(v - v_c)^3 = 0$$

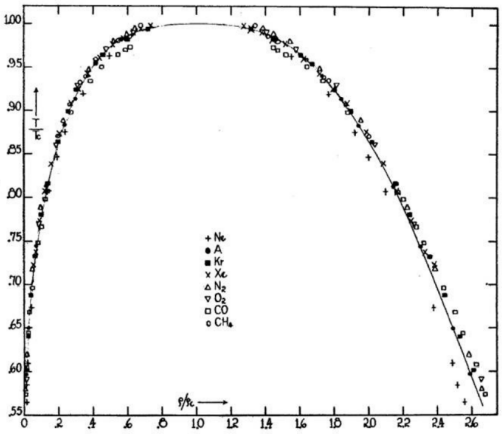
$$kT_c = \frac{8a}{27b} \quad , \quad v_c = 3b \quad , \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

ЛЛ5-84. Закон соответственных состояний

$$\bar{T} = \frac{T}{T_c} \quad , \quad \bar{v} = \frac{v}{v_c} \quad \bar{p} = \frac{p}{p_c}$$

$$\bar{p} = \frac{8}{3}\frac{\bar{T}}{\bar{v} - 1/3} - \frac{3}{\bar{v}^2}$$

(что у Ландау про это - отдельно читать нужно, минимум на час занятие)



2.5.3 Scaling Hypothesis and Typical Renormalization Group

We have seen how the leading singular behavior of thermodynamic quantities in the vicinity of the critical point is described by a set of critical exponents, and how fluctuations can modify the values of the critical exponents. In this section, we find relationships between the critical exponents that hold despite the presence of fluctuations.

Перенормировки в двумерном кулоновском газе в общем случае (ренормгруппа Костерлица в прямом пространстве).

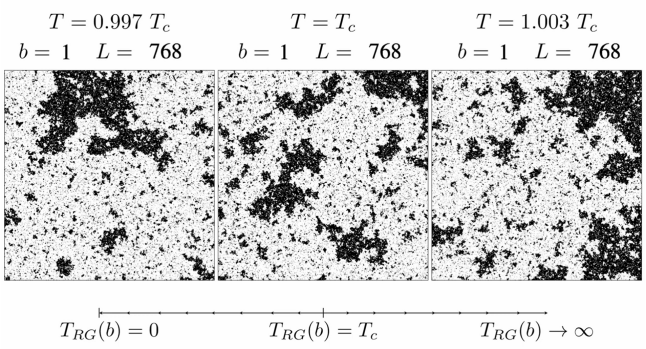
Переходы типа БКТ в чисто магнитном случае. XY-модель, теорема Мермина-Вагнера, вычисление Вилле.

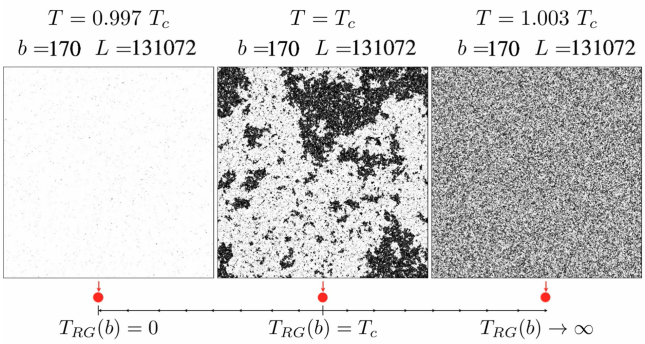
Ренормгруппа для сильного беспорядка (по Igloi, Monthus 2005).

Экстремумы случайных потенциалов.

Геометрические модели (рост капель в 1D, слияния интервалов).

Scaling invariance





4.1 The Homogeneity Assumption

We return to the case of the Landau-Ginzburg Hamiltonian, which has a coexistence line for $h = 0$ and $t < 0$, and a critical point at $t = h = 0$.

• In the saddle point approximation, the free energy is

$$f(t,h) = \min\left(\frac{t}{2}m^2 + um^4 - hm\right)_m \propto \begin{cases} t^2/u & h = 0, t < 0 \\ h^{4/3}/u^{1/3} & h \neq 0, t = 0 \end{cases}$$

• It can be checked that for general h and t near the critical point satisfying $t \leq 0$, the singular behavior can be described by a homogeneous function in t and h,

$$f(t,h) = |t|^2 g_f\left(h/|t|^\Delta\right)$$

where Δ is called the gap exponent and g_f is analytic. To get the right limiting behaviors for $t \to 0$ and $h \to 0$, we require

$$\lim_{x\to 0} g_f(x) \sim \frac{1}{u}, \quad \lim_{x\to\infty} g_f(x) \sim \frac{x^{4/3}}{u^{1/3}}$$

Here, the $\sim$ means that we are only consider the leading term in both cases. Plugging in the previous result, we find $f \sim |t|^{2-4\Delta/3}$ for $t = 0$. Since t must drop out, $\Delta = 3/2$.

• The homogeneity assumption is that, beyond the saddle point approximation, the singular part of the free energy remains homogeneous, with

$$f_{\text{sing}}(t,h) = |t|^{2-\alpha} g_f\left(h/|t|^\Delta\right)$$

where α and Δ depend on the critical point. Note that there are separate functions g_f for $t \leq 0$ and $t \geq 0$.

• Homogeneity is preserved under differentiation. To see this, note that our homogeneity assumption simply says that f_{sing} has terms of the form $h^i|t|^j$, where $i - j/\Delta$ is constant. This is preserved under differentiation with respect to t or h, which just shift the constant.

• The preceding fact allows us to derive relationships between critical exponents. For example,

$$C_{\text{sing}} \sim \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \sim |t|^{-\alpha} g_C\left(h/|t|^\Delta\right)$$

Thus α is just the critical exponent α defined earlier.

• In general, we could let the exponents α and Δ depend on the sign of t, so that

$$C_\pm \sim |t|^{-\alpha_\pm} g_\pm\left(h/|t|^{\Delta_\pm}\right).$$

However, there should be no singularity at $t = 0$ for finite h, where the two functions $C_\pm$match. Hence $\alpha_+ = \alpha_-$and $\Delta_+ = \Delta_-$, though $g_+$and g_-may be distinct.

• Similarly, the magnetization has the form

$$m(t,h) \sim \frac{\partial f}{\partial h} \sim |t|^{2-\alpha-\Delta} g_m\left(h/|t|^\Delta\right).$$

By similar reasoning to before, we may extract the leading behavior of $g_m(x)$ for high and low x. We thus find the relationships

$$\beta = 2 - \alpha - \Delta, \quad \delta = \Delta/\beta.$$

• Similarly, the susceptibility is

$$\chi(t,h) \sim \frac{\partial m}{\partial h} \sim |t|^{2-\alpha-2\Delta} g_\chi\left(h/|t|^\Delta\right)$$

and similar arguments show that

$$\gamma = 2\Delta - 2 + \alpha$$

We now step back and see what we've done. The homogeneity assumption has shown that:
• The singular parts of all critical quantities are homogeneous, with the same exponents above and below the transition.
• All of these quantities are described by the same gap exponent Δ. The two exponents α and Δ determine all critical exponents.
• The previous point implies that there are identities connecting the critical exponents. Using our above results, we find

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad \delta - 1 = \frac{\gamma}{\beta}$$

which are called Rushbrooke's and Widom's identities.
• The exponent identities are completely consistent with experiment, as well as with our mean field approximation, even though the critical exponents differ widely between the two.

4.2 Correlation Lengths

So far, we haven't considered the divergence of the correlation length at the critical point. This can be related to our existing exponents by integrating the correlation function to yield a bulk susceptibility. However, it is more natural to 'start over' with a homogeneity assumption for the correlation length, from which we will recover our earlier results.
• We assume the correlation length ξ has the form

$$\xi(t,h) \sim |t|^{-\nu} g\left(h/|t|^\Delta\right).$$

Furthermore, since the correlation length is the only length scale near the critical point, we assume that it is solely responsible for singular contributions to thermodynamic quantities.
• In particular, we may apply this assumption to the free energy $F \sim \log Z$. Since $\log Z$ is extensive, it is proportional to L^d. Since it is dimensionless, it must have the form

$$\log Z = \left(\frac{L}{\xi}\right)^d g_s + \left(\frac{L}{a}\right)^d g_a$$

The first term contributes to the singular behavior of the free energy; it is due to the large-scale fluctuations we investigated previously and is independent of a by assumption. The second term is regular at the critical point; for example, it could be the essentially constant contribution from phonons in our magnet example.
• Another way of thinking about the first term is that we can divide the sample into $(L/\xi)^d$ cells, within each of which we have independent large-scale fluctuations.
• Therefore, the singular part of the free energy density is

$$f_{\text{sing}}(t,h) \sim \frac{\log Z}{L^d} \sim \xi^{-d} \sim |t|^{d\nu} g_f\left(h/|t|^\Delta\right)$$

This recovers our earlier homogeneity assumption, with Josephson's identity

$$2 - \alpha = d\nu$$

This is called a hyperscaling relation, as it depends on the spatial dimension d.
• Experimentally, the hyperscaling relation works for $d \leq 3$. For $d > 4$, we know that the results from mean field theory are correct; however, plugging in $\alpha = 0$ and $\nu = 1/2$, we find $d = 4$. Then the homogeneity assumption fails if mean field theory works.

• This is reasonable because the homogeneity assumption assumes that fluctuations are strong (i.e. that they give the dominant singular contribution to the free energy). But in $d > 4$, the dominant contribution instead comes from the mean field value, which gives $t^2 \propto \xi^{-4} > \xi^{-d}$.

We now consider the critical exponent η associated with the decay of the correlation function.

• As defined earlier, the magnetization correlation function falls off at the critical point as

$$G_m^c(\mathbf{x}) \sim \frac{1}{x^{d-2+\eta}}$$

where $\eta = 0$ according to mean field theory, for $x \ll \xi$. Similarly, we can define an exponent for the decay of energy-energy correlations,

$$G_E^c(\mathbf{x}) = \langle \mathcal{H}(\mathbf{x})\mathcal{H}(0)\rangle \sim \frac{1}{x^{d-2+\eta'}}.$$

• By integrating over space, we may relate these correlation functions to bulk response functions near criticality; here, they are magnetic susceptibility and heat capacity, respectively. Then

$$\chi \sim \int_a^\xi d\mathbf{x} G_m^c(x)$$

As discussed above, the integrand decays rapidly for $x > \xi$ and is cut off for $x < a$, where the field description breaks down. Here the upper bound determines the integral's value, giving

$$\gamma = (2-\eta)\nu, \quad \alpha = (2-\eta')\,\nu$$

The former result is called Fisher's identity.

• We could have guessed that the critical correlation functions were power laws ahead of time, because these are the only scale-invariant functions. At the critical point, we have perfect scale invariance; near it, we have scale invariance up to the length scale ξ. This behavior is characteristic of 'fractal geometry'.

• Indeed, if we added the assumption of dilation symmetry when constructing the LandauGinzburg probability, we could automatically be describing the critical point. However, it is difficult in general to see how dilation symmetry constrains the effective Hamiltonian. The exception is the case $d = 2$, where dilation symmetry implies conformal invariance.

The success of the scaling theory above supports the assumption that, close to the critical point, the correlation length ξ is the only important length scale; all microscopic lengths a drop out. The critical behavior is dominated by fluctuations that are self-similar up to the scale ξ.

4.3 Renormalization Group (Conceptual)

The idea of the renormalization group is to further coarse-grain our field. This generates a flow through 'theory space' which will allow us to understand continuous phase transitions. We first introduce the RG procedure conceptually. There are three components of each step.

• Coarse grain. Let a be the microscopic length scale that cuts off fluctuations of $\mathbf{m}(\mathbf{x})$. We decrease the resolution to ba with $b > 1$ by coarse-graining

$$\bar{m}_i(\mathbf{x}) = \frac{1}{(ab)^d} \int_{\text{near } \mathbf{x}} d\mathbf{x}' m_i(\mathbf{x}')$$

where we integrate over a cell of volume $(ab)^d$.

• Rescale. The new coarse-grained field has fluctuations cut off at ba instead of a. To restore the original resolution, decrease all lengths scales, setting

$$\mathbf{x}_{\text{new}} = \frac{\mathbf{x}_{\text{old}}}{b}$$

• Renormalize. The variations of fluctuations in the rescaled magnetization profile will generally be different from the original. This can be offset by scaling the field by a factor ζ.

• Combining the three steps above, the new magnetization field is

$$\mathbf{m}_{\text{new}}\ (\mathbf{x}_{\text{new}}\ ) = \frac{1}{\zeta(ab)^d} \int\limits_{\text{near } b\mathbf{x}_{\text{new}}} d\mathbf{x}' \mathbf{m}\left(\mathbf{x}'\right)$$

The RG transformation thus maps the variables $\mathbf{m}_{\text{old}}$ to $\mathbf{m}_{\text{new}}$. Since we know the probability distribution of $\mathbf{m}_{\text{old}}$, we can construct the distribution of $\mathbf{m}_{\text{new}}$ and hence the coarse-grained Hamiltonian $H_{\text{new}}\left[\mathbf{m}_{\text{new}}\left(\mathbf{x}\right)\right]$. The old and new partition functions are numerically equal.

• If we think of the set of all possible coarse-grained Hamiltonians as a point in an infinite-dimensional 'theory space', then the RG transformation generates a flow through this theory space. As we flow, all of the couplings change and the system size and correlation length decrease. However, everything about the long-distance physics remains exactly the same.

We now heuristically apply this procedure to the Landau-Ginzburg Hamiltonian.

• Since the critical point occurs when the parameters t and h are tuned to zero, we will assume that we only have to look at the RG flow of t and h near this point.

• Since the transformation only involves changes at the shortest length scales, it cannot produce singularities, so the renormalized parameters are analytic functions of the original ones.

• Near the critical point, we may expand in a Taylor series,

$$t_b(t,h) = A(b)t + B(b)h + ..., \quad h_b(t,h) = C(b)t + D(b)h + ...$$

We know there are no constant terms, because the critical point is a fixed point.

• Rotational symmetry means that the probability is invariant under $m \to -m, h \to -h, t \to t$. This eliminates cross-terms between t and h, so

$$t_b(t,h) = A(b)t + ..., \quad h_b(t,h) = D(b)h + ...$$

• Since $A(1) = 1$ and $A\left(b_1\right)A\left(b_2\right) \approx A\left(b_1 b_2\right), A(b)$ and similarly $D(b)$ must be power w,

$$t' = t_b = b^{y_1}t + ..., \quad h' = h_b = b^{y_h}h + ...$$

This holds for all points near the critical point. Since RG flow reduces the correlation length, it must take us away from criticality, so y_t and y_h must be positive.

• By construction, we have $Z = Z'$, so the free energy densities are related by

$$Vf(t,h) = V'f\left(t',h'\right) \quad \to \quad f(t,h) = b^{-d}f\left(b^{y_t}t, b^{y_h}h\right).$$

To recover the homogeneity assumption, we choose $b = t^{-1/y_t}$, giving

$$f(t,h) = t^{d/y_t}f\left(1, h/t^{y_h/y_t}\right).$$

Therefore $2 - \alpha = d/y_t$ and $\Delta = y_h/y_t$. We also see that there may be separate functions for positive and negative t, as the RG flow can't change the sign of t.

• We also know that correlation lengths are reduced by a factor of b, so

$$\xi(t,h) = b\xi\left(b^{y_t}t, b^{y_h}h\right) = t^{-1/y_t}\xi\left(1, h/t^{y_h/y_t}\right) \sim t^{-\nu}$$

at $h = 0$. Then we conclude $\nu = 1/y_t$. Combining with the previous result recovers the hyperscaling identity. (This is strange, as we know hyperscaling fails for $d > 4$. We will explain why at the end of this section.)

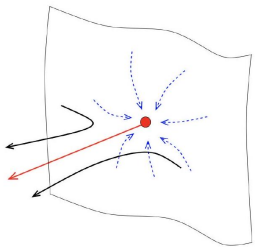
• By differentiating the free energy, we can obtain other bulk quantities such as magnetization. Alternatively, we can compute it directly using what we know about the RG flow,

$$m(t,h) = -\frac{1}{V}\frac{\partial \log Z(t,h)}{\partial h} = -\frac{1}{b^d V'}\frac{\partial \log Z'\left(t',h'\right)}{b^{-y_h}\partial h'} = b^{y_h - d}m\left(b^{y_t}t, b^{y_h}h\right).$$

Then we find $\beta = \left(y_h - d\right)/y_t$, in agreement with our previous result.

• Generally, we see that everything scales with gap exponent $\Delta = y_h/y_t$. Moreover, let the extra exponent in front be b^{y_X} for a quantity X. Then if X and F are conjugate variables (i.e. they appear in the Hamiltonian as $\int d\mathbf{x} F X\big)$ then $y_X = y_F - d$, where $F' = b^{y_F}F$ under RG. This subsumes our above calculation as a special case.

We have thus recovered all of our scaling results from a conceptual RG analysis.



4.4 Renormalization Group (Formal)

We now analyze the RG procedure more formally, justifying our earlier assumptions.

• We begin with the most general Hamiltonian allowed by symmetries. For example, given rotational symmetry,

$$\beta H = \int d\mathbf{x} \left(\frac{t}{2} m^2 + u m^4 + v m^6 + \cdots + \frac{K}{2} (\nabla m)^2 + \frac{L}{2} \left(\nabla^2 m \right)^2 + \cdots \right).$$

A system is thus specified by a point in an infinite-dimensional parameter space.

• Using the three steps described above, we construct the change of variables $\mathbf{m}(\mathbf{x}) \to \mathbf{m}'(\mathbf{x}')$, then construct the new probability distribution $P'[\mathbf{m}'(\mathbf{x}')]$ and hence a new Hamiltonian $H'[\mathbf{m}'(\mathbf{x}')]$.

• Since rotational symmetry is preserved, the rescaled Hamiltonian must also be described by a point in the parameter space S, so we have a map $S' = R_b(S)$.

• Since RG flow scales the correlation length, fixed points of the RG flow must have either zero correlation length (corresponding to independent fluctuations, which occur for zero or infinite temperature) or infinite correlation length (corresponding to critical points).

• We may linearize about a fixed point S^* so that, under an RG transformation, the displacement from the fixed point becomes

$$\delta S'_\alpha = \left(R_b^L\right)_{\alpha\beta} \delta S_\beta, \quad \left(R_b^L\right)_{\alpha\beta} = \left.\frac{\partial S'_\alpha}{\partial S_\beta}\right|_{S^*}$$

• Generically, each of the R_b will have a complete set of eigenvectors. We know that

$$R_b^L R_{b'}^L = R_{bb'}^L = R_{b'}^L R_b^L$$

so that the R_b commute with each other. Then we may simultaneously diagonalize them; by the same argument as before, we conclude that the eigenvalues are

$$\lambda(b)_i = b^{y_i}$$

where the eigenvectors $\mathcal{O}_i$ correspond to operators. We call the y_i the anomalous dimensions. This differs from the usual usage; in the standard convention the anomalous dimensions are the differences of the dimensions vs. those at the Gaussian fixed point.

• Therefore, near the fixed point, we have

$$S^* + \sum_i g_i \mathcal{O}_i \quad \to \quad S^* + \sum_i g_i b^{y_i} \mathcal{O}_i$$

If $y_i > 0$, then g_i increases under scaling, and we say $\mathcal{O}_i$ is a relevant operator. If $y_i < 0$, then g_i decreases and $\mathcal{O}_i$ is irrelevant; it vanishes under RG flow and does not affect the long-distance physics. Finally, if $y_i = 0$, then $\mathcal{O}_i$ is marginal, and higher-order terms are needed to track its behavior.

• The subspace spanned by the irrelevant operators is called the basin of attraction of the fixed point S^*. The correlation length is infinite for all points in the basin, so they are all 'critical points' for some system.

• Mathematically, RG flow is as general as phase space flow for an arbitrary dynamical system. The basins of attraction are generally curved surfaces, not planes, and there may be many fixed points. Exotic physical systems such as spin glasses can even have limit cycles. This physically corresponds to a discrete scale invariance, and a pure imaginary critical exponent.

Now consider the Landau-Ginzburg Hamiltonian with no external field.

• When we adjust T, we go through a critical point when the coefficient of m^2 goes through zero. This is a line through the abstract parameter space S, which implies that there is a basin of attraction of codimension one, and hence only one relevant operator, m^2.

• If we perform RG flow before performing this analysis, then the line will be shifted; it will still intersect the basin, but at a point closer to its fixed point.

• Different materials have different values for higher-order terms in the Landau-Ginzburg Hamiltonian, and generally will also go along different curves through S. But as long as we coarse-grain beforehand, all of them will go through the fixed point!This explains universality.

• All points with $t \neq 0$ eventually flow to a low-T or high-temperature fixed point, characterized by zero correlation length (independent spins).

• If an experiment shows that a critical point can be reached by tuning N parameters, we need to find an RG fixed point with N relevant operators.

For example, the Landau-Ginzburg critical point is reached by tuning one parameter, $T \to T_c$, because m^2 is relevant. On the other hand, if we include the possibility of external fields, we must also count tuning the external field to zero.

• RG flow from a point near the fixed point will take irrelevant operators to zero. The leading singularity in the correlation length is given by the relevant operator with the greatest anomalous dimension; the other relevant operators each contribute a gap exponent.

• Universality is a blessing in the IR and a curse in the UV: it tells us that it is difficult to learn anything about UV physics from IR physics.

4.5 The Gaussian Model

As an explicit example of the renormalization group, we consider the Gaussian model, i.e. the free field theory obtained by keeping quadratic terms in the Landau-Ginzburg Hamiltonian. We first solve it directly, then apply RG ideas.

$$Z = \int \mathcal{D}\mathbf{m}(\mathbf{x}) \exp\left(- \int d\mathbf{x} \frac{t}{2} m^2 + \frac{K}{2} (\nabla m)^2 + \frac{L}{2} \left(\nabla^2 m\right)^2 + \cdots - \mathbf{h} \cdot \mathbf{m} \right).$$

This model is only well-defined for $t > 0$, so we only have one side of a phase transition.

• We can directly calculate Z by Fourier transform. We place the system in a box of volume V with periodic boundary conditions, so the momentum values $\mathbf{q}$ are discretized in units of $2\pi/L$ and confined to a Brillouin zone whose shape is determined by the underlying lattice.

• We take the Fourier transform convention

$$\mathbf{m}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{x} e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} \mathbf{m}(\mathbf{x}), \quad \mathbf{m}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}}}{V} \mathbf{m}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{q} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}} \mathbf{m}(\mathbf{q})$$

We have to be careful with volume factors, as the volume changes under RG flow. In the last equality, we're using the standard transformation between a sum and an integral in the continuum limit; the integration range is the Brillouin zone.

• Under this convention,

$$\int d\mathbf{x} \mathbf{m}(\mathbf{x})^2 = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\mathbf{m}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{m}(-\mathbf{q})}{V} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\mathbf{m}(\mathbf{q})|^2}{V}$$

Higher order terms just pick up momentum factors, giving

$$\beta H = \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{t + Kq^2 + Lq^4 + \cdots}{2V} \right) |\mathbf{m}(\mathbf{q})|^2 - \mathbf{h} \cdot \mathbf{m}(\mathbf{q} = 0)$$

• Now we evaluate Z. The path integral measure $\mathcal{D}(\mathbf{m}(\mathbf{x}))$ is proportional to the product of nN individual differentials $dm_i(\mathbf{x}_j)$, where N is the number of lattice sites and n is the number of components of $\mathbf{m}$. Each of these modes picks up a Jacobian factor of $1/\sqrt{V}$, so

$$Z = \int \left(\prod_{\mathbf{q}} V^{-n/2} d\mathbf{m}(\mathbf{q}) \right) e^{-\beta H}$$

• Each momentum integral is a Gaussian, and for $\mathbf{q} \neq 0$, the Jacobian factors cancel out. The $\mathbf{q} = 0$ integral is special because it picks up the $\mathbf{h} \cdot \mathbf{m}$ shift, giving an extra factor of $\exp(Vh^2/2t)$. The final result is

$$Z = \exp \frac{Vh^2}{2t} \prod_{\mathbf{q}} \left(\frac{2\pi}{t + Kq^2 + Lq^4 + \cdots} \right)^{n/2}$$

We now see the scaling behavior that our result yields.

• The free energy density is then

$$f = -\frac{\log Z}{V} = \frac{n}{2} \int_{\mathrm{BZ}} đ\mathbf{q} \log\left(t + Kq^2 + Lq^4 + \cdots\right) - \frac{h^2}{2t}$$

We see that we've correctly kept track of volume factors, since f is independent of V, making the free energy extensive.

• We now must integrate over the Brillouin zone. The integrand has no singularities for large q, so this region does not contribute to the singular behavior of f. Hence we may deform the Brillouin zone to a hypersphere of radius $\Lambda \sim \pi/a$, so

$$f_{\text{sing}}(t, h) = \frac{n}{2} K_d \int_0^{\Lambda} dq q^{n-1} \log\left(t + Kq^2 + Lq^4 + \cdots\right) - \frac{h^2}{2t}$$

where $K_d = \Omega_d/(2\pi)^d$.

• To extract the leading singular behavior of the integral (in t), note that under rescaling q by a factor of $\sqrt{t/K}$, we get

$$\left(\frac{t}{K}\right)^{d/2} \int_0^{\Lambda\sqrt{K}/\sqrt{t}} dx x^{d-1} \log\left(t + tx^2 + Lt^2x^4/K^2 + \cdots\right)$$

Since the UV isn't the important part, we can ignore the fact that the bounds on the integral have changed, so all its t-dependence is in the integrand.

• The integrand expands as

$$\log t + \log\left(1 + x^2 + Ltx^4/K^2 + \ldots\right) = \log t + O(t)$$

so that its leading singular behavior in t is $\log t$.

• Since $\log t$ is like a zeroth power, it doesn't contribute to critical exponents. Ignoring it,

$$f_{\text{sing}}(t, h) \sim \left(\frac{t}{K}\right)^{d/2} - \frac{h^2}{2t} = t^{2-\alpha} g_f\left(h/t^{\Delta}\right)$$

where

$$\alpha_+ = 2 - d/2, \quad \Delta = 1/2 + d/4$$

Note that this expression only holds for $t > 0$, as the model is unstable for $t < 0$. We have thus recovered the scaling hypothesis, as expected.

• The resulting critical exponents match those of mean field theory when $d = 4$, but surprisingly are incorrect for $d > 4$. We explain this anomaly below.

Next, we repeat the analysis using the renormalization group.

• To implement the coarse graining, we integrate out the modes with momentum between Λ/b and Λ. Since these modes don't mix with the modes we keep, this step is trivial, and simply adds a nonsingular contribution $\delta f_b(t)$ to the free energy, which we ignore.

• Next, we change variables to the primed variables,

$$\mathbf{x}' = \frac{\mathbf{x}}{b}, \quad \mathbf{q}' = b\mathbf{q}, \quad \phi(\mathbf{x}) = \zeta\phi'(\mathbf{x}'), \quad \phi(\mathbf{k}) = z\phi'(\mathbf{k}')$$

where the real space and momentum space renormalization factors ζ and z are different. Since the RG step was trivial, this is the only step that changes the couplings.

• In momentum space, we have

$$t' = z^2 b^{-d} t, \quad h' = zh, \quad K' = z^2 b^{-d-2} K, \quad L' = z^2 b^{-d-4} L, \ldots$$

We see $t = h = 0$ is a fixed point, as expected. To make the fluctuations scale-invariant, we choose $K' = K$ and hence $z = b^{1+d/2}$, which makes higher-order gradients $L, \ldots$ irrelevant.

• We conclude that t and h scale as

$$t' = b^2 t, \quad h' = b^{1+d/2} h$$

giving critical exponents of $y_t = 2$ and $y_h = 1 + d/2$, respectively. Applying our earlier formulas recovers the scaling exponents α and Δ derived earlier. We see that there is an RG fixed point, called the Gaussian fixed point, where K is the only nonzero coefficient. Near this fixed point the critical exponents are those of mean field theory.

• Next, we consider higher-order terms. In general, we will treat their effect perturbatively; working to zeroth order, the higher-order terms have no effect on the first step of RG. In real space, the Gaussian fixed point is

$$\beta H^* = \frac{K}{2} \int d^d \mathbf{x} (\nabla m)^2, \quad K \to K' = b^{d-2} \zeta^2 K$$

which sets $\zeta = b^{1-d/2}$. In general the real space and momentum space factors differ by a factor of b^d, because $\phi(\mathbf{k} = 0) \sim \int d^d \mathbf{x} \phi(\mathbf{x})$. When we talk about scaling dimensions without further qualification, we usually mean real space.

• Now, an m^n term will pick up a factor of $b^d \zeta^n$, giving a scaling dimension

$$y_n = n - d(n/2 - 1).$$

The cases $n = 1$ and $n = 2$ recover y_h and y_t, as expected. The case $n = 3$ is ruled out by spherical symmetry. However, $n = 4$ gives $y_u = 4 - d$, and hence is relevant for $d < 4$.

Thus for $d < 4$, the Gaussian fixed point does not describe the critical behavior, as it has more than one relevant operator. In the next section, we will perform a more careful analysis which shows that another fixed point, the Wilson-Fisher fixed point, characterizes the critical behavior.

Перенормировки в двумерном кулоновском газе в общем случае (ренормгруппа Костерлица в прямом пространстве) по Любшину.

Переходы типа БКТ в чисто магнитном случае. XY-модель, теорема Мермина-Вагнера, вычисление Вилле.

Ренормгруппа для сильного беспорядка (по Igloi, Monthus 2005) по Любшину

Одномерная квантовая модель Изинга с беспорядком в случайном поперечном поле. Экстремумы случайных потенциалов. Геометрические модели (рост капель в 1D, слияния интервалов).

2.5.4 Perturbative Renormalization Group

Expectation Values

We begin by showing how perturbation theory works for statistical fields.

• Consider the Gaussian model,

$$\beta H_0 = \int d\mathbf{q} \frac{t + Kq^2 + Lq^4 + \cdots}{2} |\mathbf{m}(\mathbf{q})|^2$$

One possible perturbation is the m^4 interaction

$$U = u\int d\mathbf{x} m(\mathbf{x})^4 = u\int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 m_\alpha\left(\mathbf{q}_1\right) m_\alpha\left(\mathbf{q}_2\right) m_\beta\left(\mathbf{q}_3\right) m_\beta\left(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3\right)$$

• The unperturbed Hamiltonian has correlation function

$$\left\langle m_\alpha(\mathbf{q}) m_\beta\left(\mathbf{q}'\right)\right\rangle_0 = \frac{\delta_{\alpha\beta}\phi\left(\mathbf{q}+\mathbf{q}'\right)}{t+Kq^2+Lq^4+\cdots}.$$

• More generally, an n-point correlation function can be expanded as

$$\left\langle \prod_i m_i \right\rangle_0 = \text{ sum over pairwise contractions}$$

by Wick's theorem. For example, the four-point correlation is the sum of three terms, each a product of two two-point correlators.

• In the presence of an interaction U, we can calculate the expectation value of any operator O in perturbation theory as

$$\begin{aligned}\langle O\rangle = \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{m} O e^{-\beta H_0-U}}{\int \mathcal{D}\mathbf{m} e^{-\beta H_0-U}} &= \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{m} e^{-\beta H_0} O\left(1-U+U^2/2-\cdots\right)}{\int \mathcal{D}\mathbf{m} e^{-\beta H_0}\left(1-U+U^2/2-\cdots\right)} \\ &= \frac{\langle O\rangle_0-\langle OU\rangle_0+\left\langle OU^2\right\rangle_0/2-\cdots}{1-\langle U\rangle_0+\left\langle U^2\right\rangle_0/2-\cdots} \\ &= \left(\langle O\rangle_0-\langle OU\rangle_0+\left\langle OU^2\right\rangle_0/2-\cdots\right)\left(1+\langle U\rangle_0+\langle U\rangle_0^2-\frac{1}{2}\left\langle U^2\right\rangle_0+\cdots\right)\end{aligned}$$

where $\langle\cdot\rangle_0$ denotes an expectation value under the unperturbed Hamiltonian, and we inverted the denominator by power series.

• We group the terms by powers of U, so that

$$\langle O\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n!}\langle OU^n\rangle_0^c$$

where $\langle\cdot\rangle^c$ is the connected average. We have already seen the case $n=1$, the 'connected correlation function'. Such an expansion in terms of connected diagrams also appears for correlation functions in quantum field theory.

Example. Let O be the two-point correlation function $\langle m_\alpha(\mathbf{q}) m_\beta\left(\mathbf{q}'\right)\rangle$, under the um^4 perturbation. The first order shift is

$$-\langle OU\rangle_0^c = \langle O\rangle_0\langle U\rangle_0 - \langle OU\rangle_0$$

Explicitly, we have

$$\langle OU\rangle_0 = u\int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3\left\langle m_\alpha(\mathbf{q}) m_\beta\left(\mathbf{q}'\right) m_i\left(\mathbf{q}_1\right) m_i\left(\mathbf{q}_2\right) m_j\left(\mathbf{q}_3\right) m_j\left(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3\right)\right\rangle_0$$

and

$$\langle O\rangle_0\langle U\rangle_0 = u\int d\mathbf{q}_1 đ\mathbf{q}_2 đ\mathbf{q}_3\left\langle m_\alpha(\mathbf{q}) m_\beta\left(\mathbf{q}'\right)\right\rangle_0\left\langle m_i\left(\mathbf{q}_1\right) m_i\left(\mathbf{q}_2\right) m_j\left(\mathbf{q}_3\right) m_j\left(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3\right)\right\rangle_0$$

We may evaluate both of these expectation values using Wick's theorem, summing over pairwise contractions. The contractions in the former term that don't link together the O and U fields are canceled by the ones in the second. Then the only terms that count are the ones that connect the O and U fields, justifying the 'connected correlation function' name. More

generally, for $\langle OU^n\rangle_0^c$, the only terms that count are the ones that connect all $n+1$ operators together.

Now, in our current situation, we find two types of terms. We may contract m_α and m_β to m 's with the same index (4 ways), giving a contribution of

$$4u\left\langle m_\alpha(\mathbf{q})m_i\left(\mathbf{q}_1\right)\right\rangle_0\left\langle m_\beta\left(\mathbf{q}'\right)m_i\left(\mathbf{q}_2\right)\right\rangle_0\left\langle m_j\left(\mathbf{q}_3\right)m_j\left(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3\right)\right\rangle_0$$

The index structure is $\delta_{\alpha i}\delta_{\beta i}\delta_{jj}=n\delta_{\alpha\beta}$. The momentum delta functions perform the $\mathbf{q}_1$ and $\mathbf{q}_2$ integrals, giving

$$4u\frac{n\delta_{ab}\phi\left(\mathbf{q}+\mathbf{q}'\right)}{\left(t+Kq^2\right)^2}\int\frac{d\mathbf{q}_3}{t+Kq_3^2}$$

Above, we have set all unperturbed coefficients except for t and K to zero, for brevity. We also have 8 terms where m_α and m_β are contracted to different indices. The structure is identical, but with an overall factor of 8 instead of $4n$. Therefore, the propagator is

$$\left\langle m_\alpha(\mathbf{q})m_\beta\left(\mathbf{q}'\right)\right\rangle=\frac{\delta_{\alpha\beta}\phi\left(\mathbf{q}+\mathbf{q}'\right)}{t+Kq^2}\left[1-\frac{4u(n+2)}{t+Kq^2}\int\frac{d\mathbf{k}}{t+Kk^2}\right]$$

to first order in u.

Note. The first-order propagator above has many of the features of the unperturbed propagator. More generally, we claim that the exact propagator must have the form

$$\left\langle m_\alpha(\mathbf{q})m_\beta\left(\mathbf{q}'\right)\right\rangle=\delta_{\alpha\beta}\phi\left(\mathbf{q}+\mathbf{q}'\right)S(q).$$

The delta function is imposed by momentum conservation, i.e. translational symmetry. The $S(q)$ factor only depends on the norm of q by spatial rotational symmetry. The $\delta_{\alpha\beta}$ is imposed by rotational symmetry in the internal space, as this is the only rotationally invariant tensor.

Note. In the high-T phase, we have $S(q=0)=\chi$ by definition. Expanding to first order in u, we find

$$\chi^{-t}(t)=t+uI(t)+O\left(u^2\right),\quad I(t)=4(n+2)\int\frac{d\mathbf{k}}{t+Kk^2}$$

Therefore, for positive u, the critical point occurs at a lower temperature, as the um^4 term provides 'additional stability'. In particular, the critical temperature satisfies

$$t_c=-uI\left(t_c\right)+O\left(u^2\right)=-uI(t=0)+O\left(u^2\right)$$

where we replaced $I\left(t_c\right)$ with $I(0)$ since we're working to first order in u. Now,

$$I(t=0)\propto\int\frac{d\mathbf{k}}{k^2}\propto\frac{\Lambda^{d-2}}{d-2}$$

so we have a finite, $O(u)$ shift to the critical temperature for $d>2$. In $d<2$, the integral is IR divergent, as expected from the Mermin-Wagner theorem.

We may also extract the critical behavior. Using our previous expression, we find

$$\chi^{-1}(t)-\chi^{-1}\left(t_c\right)\sim\left(t-t_c\right)\left[1-uA\int\frac{d\mathbf{k}}{k^2\left(k^2+\left(t-t_c\right)/K\right)}\right]$$

where we have absorbed several constants into A. For high momenta, the k^4 term in the denominator dominates, giving a Λ^{d-4} term. However, the problem also contains the momentum scale $\sqrt{\left(t-t_c\right)/K}$, so generically

$$\int\frac{d\mathbf{k}}{k^2\left(k^2+\left(t-t_c\right)/K\right)}\sim\Lambda^{d-4}+\left(\frac{K}{t-t_c}\right)^{(4-d)/2}.$$

For $d<4$, the second term dominates, so the perturbation series breaks down; we see that the critical behavior is modified by the quartic term. Physically, the reason is that the dimensionless parameters we use to construct the perturbation series are ua^{4-d}/K^2 and $u\xi^{4-d}/K^2$. In the case $d<4$, the latter diverges, so the perturbation series breaks down. This is just another manifestation of the problems we run into below the upper critical dimension.

Perturbative RG

We can use perturbation theory to calculate the RG flow of the Landau-Ginzburg Hamiltonian. We write the quartic term as $U = u\int d\mathbf{x} m^4$ and expand in u.

• To coarse-grain, we split the field into components

$$\mathbf{m}(\mathbf{q}) = \mathbf{m}'(\mathbf{q}) + \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{q})$$

where $\mathbf{m}'$ has support for $q < \Lambda/b$, and $\boldsymbol{\sigma}$ has support for $\Lambda/b < q < \Lambda$.

• The partition function is then

$$Z = \int \mathcal{D}\mathbf{m}'(\mathbf{q})\mathcal{D}\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{q}) \exp\left[-\int_0^\Lambda d\mathbf{q}\left(\frac{t+Kq^2}{2}\right)\left(|m'(\mathbf{q})|^2 + |\sigma(\mathbf{q})|^2\right) - U\left[\mathbf{m}'(\mathbf{q}), \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{q})\right]\right].$$

To perform the coarse-graining, we integrate out $\boldsymbol{\sigma}$. We see that the Gaussian terms for $\mathbf{m}'$ and $\boldsymbol{\sigma}$ don't interact, but the m^4 term mixes them up, giving nontrivial behavior.

• More precisely, the integral we wish to do is an unnormalized expectation value,

$$I\left[\mathbf{m}'\right] = \int \mathcal{D}\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{q}) \exp\left[-\int_{\Lambda/b}^\Lambda d\mathbf{q}\left(\frac{t+Kq^2}{2}\right)|\sigma(\mathbf{q})|^2 - U\left[\mathbf{m}'(\mathbf{q}), \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{q})\right]\right] = Z_0\left\langle e^{-U[\mathbf{m}']}\right\rangle_0$$

where $Z_0 = \langle 1\rangle_0$ and $\langle\cdot\rangle_0$ is averaging with respect to the Gaussian Hamiltonian for $\boldsymbol{\sigma}$.

• Taking the log, Z_0 does not depend on $\mathbf{m}'$ and has finite bounds of integration. Then it gives a finite additive contribution to the free energy, which we ignore. Then the coarse-grained Hamiltonian is

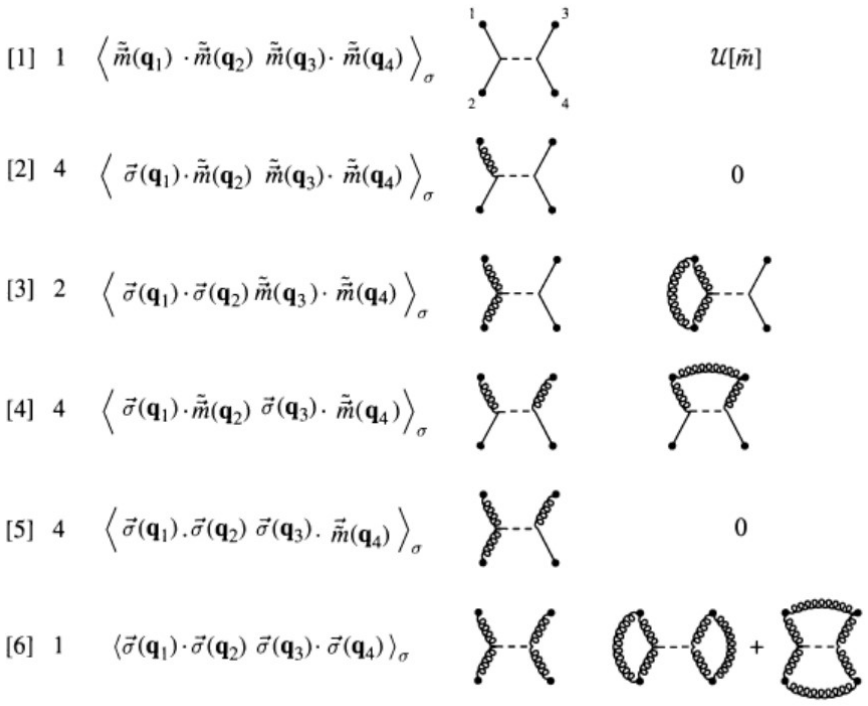
$$\beta H'\left[\mathbf{m}'\right] = \int_0^{\Lambda/b} d\mathbf{q}\left(\frac{t+Kq^2}{2}\right)|m'(\mathbf{q})|^2 - \log\left\langle e^{-U[\mathbf{m}']}\right\rangle_0$$

where we have

$$-\log\left\langle e^{-U}\right\rangle_0 = \langle U\rangle_0 - \frac{1}{2}\left(\left\langle U^2\right\rangle_0 - \langle U\rangle_0^2\right) + \cdots + \frac{(-1)^{\ell+1}}{\ell!}\left(\ell^{\text{th}} \text{ cumulant of } U\right) + \cdots$$

Diagrammatically, the cumulants count only connected diagrams, as seen before.

We have thus set up the perturbative RG flow of the Landau-Ginzburg Hamiltonian. We first compute the RG flow to first order. We draw uncontracted diagrams in the first column, then the results of contractions in the second.



• At first order, the effective Hamiltonian picks up a term $-\langle U\rangle_0$. Explicitly,

$$\langle U\rangle_0 = u\int đ\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 đ\mathbf{q}_3 đ\mathbf{q}_4 \phi\left(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4\right)\left\langle \mathbf{m}\left(\mathbf{q}_1\right)\cdot\mathbf{m}\left(\mathbf{q}_2\right)\mathbf{m}\left(\mathbf{q}_3\right)\cdot\mathbf{m}\left(\mathbf{q}_4\right)\right\rangle_0 .$$

Each of the $\mathbf{m}$ factors is expanded as $\mathbf{m}=\mathbf{m}'+\boldsymbol{\sigma}$, giving 16 terms.

• Diagrammatically, we have a four-point vertex; applying Wick's theorem contracts pairs of legs. We now have two fields: the 'external source' $\mathbf{m}'$, drawn as a straight line, and $\boldsymbol{\sigma}$, drawn as a curly line. The vertex also has a nontrivial vector structure (it is the product of two scalars which are obtained by contracting vectors), which we draw with a dotted line.

• There are six types of vertices, as shown above. Type [1] gives back $U\left[\mathbf{m}'\right]$, the expected quartic term. Types [2] and [5] are odd in $\boldsymbol{\sigma}$ and hence average to zero; they have no nonzero contractions. Type [6] has no dependence on $\mathbf{m}'$ and hence just contributes an additive constant to the free energy, which we ignore.

• We get nontrivial contributions from type [3] and type [4]. The resulting integrals are similar to those of the previous section; as before, a closed σ loop gives a factor of n. Since both are proportional to m^2, the result is a renormalization of t,

$$\widetilde{t}=t+4u(n+2)\int_{\Lambda/b}^{\Lambda}\frac{d\mathbf{k}}{t+Kk^2}\equiv t+uI(t)$$

However, K and u are unaffected.

• Explicitly, we are using the following Feynman rules for the n^{th} order term.

• Draw all possible diagrams with n vertices. For each vertex, multiply by u.

• Contract pairs of $\boldsymbol{\sigma}$ lines in all possible ways, so that the diagram is connected.

• Assign momenta and vector indices to all lines. Contract the vector indices along all continuous lines, not counting dashed lines. Conserve momentum at all vertices.

• For every contracted $\boldsymbol{\sigma}$ line with momentum $\mathbf{k}$, write $1/\left(t+Kk^2\right)$. For every closed loop, multiply by n and integrate $d\mathbf{k}$.

• Multiply by the number of ways to get the diagram. For example, a vertex with three $\boldsymbol{\sigma}$ legs gets a factor of 4. We also multiply by the number of contractions. In quantum field theory, this step would instead be 'divide by the symmetry factor', but we haven't put the appropriate $1/n$!factors in the free energy here.

• Multiply by $(-1)^{n+1}/n$!to get the contribution to $\beta H'\left[\mathbf{m}'\right]$.

• We change variable to $\mathbf{q}'=b\mathbf{q}$ and renormalize the field by z, giving the recursion relations

$$t' = b^{-d} z^2 (t + uI(t)), \quad K' = b^{-d-2} z^2 K, \quad u' = b^{-3d} z^4 u$$

As in the Gaussian model, there is a fixed point at $t^* = u^* = 0$, where we set

$$z = b^{1+d/2}$$

to fix $K' = K$.

RG flow in the vicinity of the Gaussian fixed point

• Near the Gaussian fixed point, we have the recursion relations

$$t'_b = b^2 (t + uI(t)), \quad u'_b = b^{4-d} u.$$

It is convenient to convert these to continuous flow equations. Letting $b = e^\ell \approx 1 + \ell$ and expanding to first order in ℓ, we have

$$\frac{dt}{d\ell} = 2t + \frac{Au\Lambda^d}{t + K\Lambda^2}, \quad \frac{du}{d\ell} = (4-d)u$$

To derive the first equation, we used the fact that the integral is over a very thin spherical shell, and collected constants into A. These are differential equations for the RG flow in $\log \Lambda$. The right hand sides are called beta functions in quantum field theory.

• Linearizing about the fixed point, we find

$$\frac{d}{d\ell} \begin{pmatrix} \delta t \\ \delta u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & A\Lambda^{d-2}/K \\ 0 & 4-d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta t \\ \delta u \end{pmatrix}$$

The relevance of operators is determined by the eigenvalues of the matrix above; as in the Gaussian model, they are 2 and $4 - d$. Nothing has changed from the Gaussian model, except that one of the eigendirections is tilted; thus we haven't learned anything new yet.

• Since the perturbation series is alternating, we expect that at second order, we will have

$$\frac{dt}{d\ell} = 2t + \frac{Au\Lambda^d}{t + K\Lambda^2} - C_1 u^2, \quad \frac{du}{d\ell} = (4-d)u - C_2 u^2$$

In this case, there is now an additional fixed point at $u^* = (4-d)/C_2$ for $d < 4$.

• Since we are treating u as a small parameter, this is only self-consistent if $4 - d = \epsilon$ is also small, yielding the 'epsilon expansion'. Below, we will expand to lowest nontrivial order in ϵ, which implies that we need to expand $du/d\ell$ to $O(u^2)$, since $u = O(\epsilon)$, while we only need to expand t to $O(u)$. Hence the value of C_1 doesn't matter.

Wilson-Fisher Fixed Point

Next, we refine our perturbative calculation to second order.

• We now have two factors of U to deal with, so there many types of terms. Note that if one of the vertices has zero $\boldsymbol{\sigma}$ legs, it cannot be connected, so it doesn't contribute to the cumulant. Diagrams with zero $\mathbf{m}$ legs just contribute a constant. We don't include these diagrams in the table above.

• Diagrams with an odd number of $\boldsymbol{\sigma}$ legs must contribute zero; they are eliminated by parity.

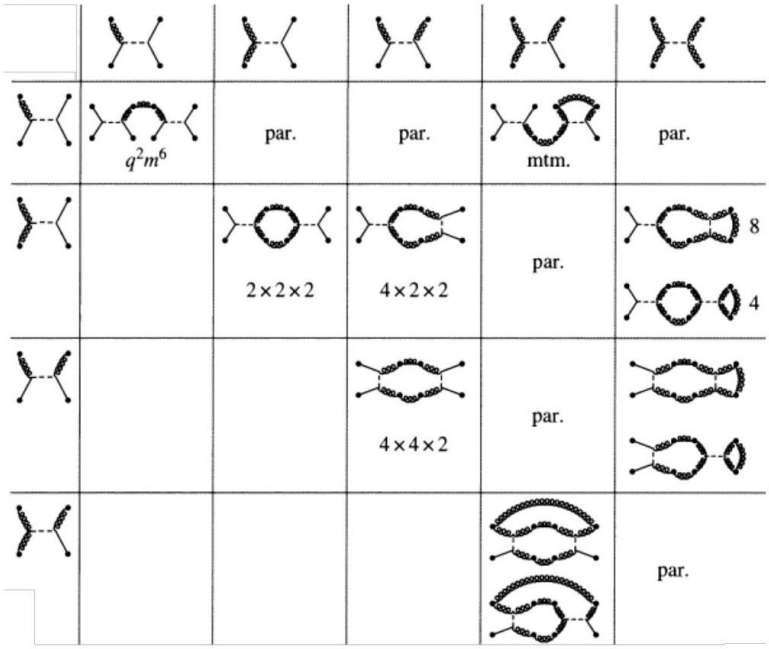
• Diagrams with a vertex with three $\boldsymbol{\sigma}$'s and one $\mathbf{m}'$, with two of the $\boldsymbol{\sigma}$'s directly joined together, must be zero by momentum conservation.

• We can group together terms by the power of m they contribute to, given by the number of m legs, giving terms proportional to m^2, m^4, and m^6. The first two contribute to the second-order RG evolution of t and u. The third (from the top-left diagram) contributes to a new term, showing that the space of our current parameters is not closed under RG evolution. We generally get all possible operators allowed by symmetries.

• Note that the top-left diagram is zero when $q \to 0$ by momentum conservation. Since it is analytic, its lowest order contribution is $q^2 m^6$, not m^6. Indeed, we get a whole family of new sixth-order derivative terms.

• The diagrams in the last column contribute to m^2, adding to C_1, which we have argued we can neglect.

• The diagrams in the last row contribute to m^2, but also to q^2m^2, leading to a field renormalization; this determines the critical exponent η. The field renormalization factor will be modified by a factor of $1 + O(u^2)$, which means $dt/d\ell$ is modified at $O(u^2)$ and $du/d\ell$ is modified at $O(u^3)$. Then in both cases we can ignore the effect.



Now we focus on the contribution that counts.

• The terms in the middle of the table contribute to m^4. In particular, we get the product of two propagators, giving a loop integral

$$\int \frac{d\mathbf{k}}{(t + Kk^2)\left(t + K\left(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 - \mathbf{k}\right)^2\right)}$$

where the $\mathbf{q}_i$ are external momenta. Taylor expanding the integrand gives a renormalization of u, as well as contributions to quartic gradient terms, such as $m^2\nabla^2 m^2$.

• For simplicity, we'll specialize to $n = 1$. Then the three types of diagram contributing to m^2 collapse to one. Expanding to lowest order in the external momenta gives

$$\Delta u = -36u^2 \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \frac{d\mathbf{k}}{(t + Kk^2)^2}$$

The prefactor is because there are $\begin{pmatrix} 4 \\ 2 \end{pmatrix}$ ways to choose two σ legs in each vertex, 2 ways to contract the σ 's together to form a connected diagram, and a factor of $-1/2$ from the perturbation series.

RG flow equations:

$$\frac{dt}{d\ell} = 2t + \frac{Au\Lambda^d}{t + K\Lambda^2}, \quad \frac{du}{d\ell} = (4-d)u - \frac{Bu^2\Lambda^d}{(t + K\Lambda^2)^2}, \quad A = \frac{12\Omega_{d-1}}{(2\pi)^d}, \quad B = \frac{36\Omega_{d-1}}{(2\pi)^d}$$

In particular, at $d = 4, u$ is marginally irrelevant. That is, it does turn out to be irrelevant in the IR, but it decays only logarithmically, in contrast to the power-law decay of t. Marginally irrelevant couplings are relatively common; marginally relevant couplings, which imply asymptotic freedom, are rare.

To make further progress, we work in $d = 4 - \epsilon$.

• As argued earlier, we now have $u = O(\epsilon)$, and we expand $dt/d\ell$ and $du/d\ell$ to leading order in ϵ. We can replace Λ^d with Λ^4, etc., because these will give higher-order corrections. Then

$$\frac{dt}{d\ell} = 2t + \frac{3}{2\pi^2}\frac{\Lambda^4}{t+\Lambda^2}u, \quad \frac{du}{d\ell} = \epsilon u - \frac{9}{2\pi^2}\frac{\Lambda^4}{(t+\Lambda^2)^2}u^2$$

where we fixed $K = 1$ for simplicity and used $\Omega_4 = 2\pi^2$.

• There is a second fixed point whose location is, to leading order in ϵ,

$$t_* = -\frac{1}{6}\epsilon\Lambda^2, \quad u_* = \frac{2\pi^2}{9}\epsilon$$

This is the Wilson-Fisher fixed point. Linearizing around the fixed point, we find

$$\frac{d}{d\ell}\begin{pmatrix}\delta t\\ \delta u\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}2-\epsilon/3 & 3\Lambda^2/8\pi^2\\ 0 & -\epsilon\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta t\\ \delta u\end{pmatrix}$$

again to leading order in ϵ.

• The eigenvalues at this fixed point are

$$\Delta_t = 2 - \frac{\epsilon}{3}, \quad \Delta_u = -\epsilon$$

Only one is positive, so the Wilson-Fisher fixed point can describe the critical behavior. (In a full analysis, we would have to show that all other operators are irrelevant.) Note that u itself doesn't have a well-defined scaling dimension; instead Δ_u means the scaling dimension of the most relevant operator that contains m^4.

• Finally, to extract critical exponents, we note that Δ_t is the scaling dimension of t, so

$$\xi \sim t^{-\nu}, \quad \nu = \frac{1}{\Delta_t} = \frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{12}$$

again to first order in ϵ. Using the hyperscaling relation $\alpha = 2 - d\nu$ gives $\alpha = \epsilon/6$.

• It takes some more work to compute Δ_ϕ, as this is related to the field renormalization we neglected. We find that $\eta = \epsilon^2/6$, so it can be neglected at this order, giving $\Delta_\phi = (d-2)/2 = 1 - \epsilon/2$. Applying scaling results gives all the other critical exponents,

$$\beta = \frac{1}{2} - \frac{\epsilon}{6}, \quad \gamma = 1 + \frac{\epsilon}{6}, \quad \delta = 3 + \epsilon$$

Plugging in $\epsilon = 1$ gives a fair approximation to the critical exponents in $d = 3$.

• For general n, we find

$$\frac{dt}{d\ell} = 2t + \frac{n+2}{2\pi^2}\frac{\Lambda^4}{t+\Lambda^2}u, \quad \frac{du}{d\ell} = \epsilon u - \frac{n+8}{2\pi^2}\frac{\Lambda^4}{(t+\Lambda^2)^2}u^2$$

where we have 5 contributing diagrams; we found the factor of $n+2$ earlier when computing the perturbed propagator.

• Linearizing about the fixed point ⇒

$$\Delta_t = 2 - \frac{n+2}{n+8}\epsilon, \quad \Delta_u = -\epsilon$$

$$\alpha = \frac{4-n}{2(n+8)}\epsilon, \quad \beta = \frac{1}{2} - \frac{3}{2(n+8)}\epsilon, \quad \gamma = 1 + \frac{n+2}{2(n+8)}\epsilon, \quad \nu^{-1} = 2 - \frac{n+2}{n+8}\epsilon, \quad \delta = 3 + \epsilon$$

$$\eta = \frac{n+2}{2(n+8)}\epsilon^2$$

Note. A summary of our results, for $n = 1$. The first two rows are experimental results; then we list mean field theory (where α is determined from quadratic fluctuations), the critical exponents from hyperscaling assuming $\eta = 0$ and $\nu = 1/2$, and finally the epsilon expansion for $\epsilon = 1$ to linear order in ϵ.

	α	β	γ	δ	η	ν
$d=2$	0	$1/8$	$7/4$	15	$1/4$	1
$d=3$	0.1101	0.3264	1.2371	4.7898	0.0363	0.6300
naive MFT	$(4-d)/2$	$1/2$	1	3	0	$1/2$
hyperscaling	$(4-d)/2$	$(d-2)/4$	1	$(d+2)/(d-2)$	0	$1/2$
$d=4-1$	0.17	0.33	1.17	4	0	0.58

2.5.5 Critical Indices: Main Methods

Классические критические индексы. Скейлинговые соотношения. Среднеполевые значения. Вычисления для сферической модели.

Критические индексы в двумерной модели Изинга.

Решение Либа-Шульца-Маттиса.

Асимптотики тёплицевских определителей (теорема Сегё).

Сведение к модели димеров.

Критические индексы в двумерной перколяции.

RSOS и модели петель.

Коррелляторы для кулоновского газа.

Модель Поттса и её критические индексы в 2D.

Обзорно: меандры, несамопересекающиеся блуждания на шестиугольной решетке.

Part II
General Fundamentals of Statistical Physics

3 Fundamentals and Basic Concepts of Statistical Physics

[It is a big topic, I'll write it when I'm a professor.]

3.1 Philosophy of Statistical Physics (??)

3.1.1 The Idea of Counting the Number of States (??)

(here, I'll discuss the idea that we can relate properties of 10^23 Newtonian particles to the property of one particle ad different states. maybe in the first case, we assume molecular kinetic theory, so temperature is defined also for the case of classical mechanics.)

Thermodynamics is a phenomenological theory based upon a few fundamental laws derived from empirical facts. In contrast to this, statistical mechanics aims to provide a deductive method which leads us from the microscopic physical world to the macroscopic world starting from the atomic or molecular structure of matter and the fundamental dynamical principles of the atomic world and combining with these the logic of probability theory. It answers the questions what are the physical laws of the microscopic world behind the thermodynamic laws, how the thermodynamics can be "explained" from such laws and why a specific physical system exhibits such thermodynamic characteristics. The fundamental principles of statistical mechanics involve, in fact, very profound and difficult questions if one meditates upon them, but it would not be very wise for the beginners to be too much concerned with such questions. The most important thing is to learn how one thinks in statistical mechanics and how one applies statistical considerations to physical problems.

Статистический вес

Микроканонический ансамбль соответствует замкнутой системе. Замкнутая макроскопическая система гамильтонова, то есть у нее заданы E, V, N и гамильтониан. Но энергия E задана не в механическом, а в новом, статистическом смысле: она задана для всего ансамбля, каждая же конкретная копия в фазовом пространстве находится в слое изоэнергетических поверхностей от E до $E + \Delta E$. Определенный так ансамбль называется микроканоническим. Сразу бросается в глаза, что при таком определении неясно, из каких соображений выбрать величину ΔE. Ниже мы поговорим о ΔE подробнее. Квантовые состояния макроскопической системы будем весьма условно и сугубо символически представлять себе точками в фазовом пространстве. Таким образом, данное макросостояние E, V, N реализуют все микросостояния системы, попавшие в слой $E < H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) < E + \Delta E$. Сколько их там, в этом слое?

Введём $\Gamma(E)$ - число состояний макроскопической системы с энергией, меньшей E, и $\partial\Gamma(E)/\partial E$ - плотность числа состояний с энергией E. Тогда в выделенном нами пока произвольном слое будет $\Delta\Gamma = (\partial\Gamma/\partial E)\Delta E$ состояний, где

$$\Delta\Gamma = \int\limits_{E<H(\mathbf{r},\mathbf{p})<E+\Delta E} \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}$$

(???? why???)

$\Delta\Gamma$ называется статистическим весом состояния системы.

Популярная мнемоническая считалочка такова: статистический вес - это число микросостояний, реализующих данное макросостояние с E, V, N.

Также следует обратить внимание на тождественность одинаковых частиц. Если поменять местами две одинаковые частицы i и j, то состояние системы будет характеризоваться другой точкой в фазовом пространстве, которая получается заменой координаты и импульса i -й частицы координатой и импульсом j -й частицы или $(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i ... \mathbf{p}_j, q_j) \to (\mathbf{p}_j, \mathbf{q}_j ... \mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)$. При такой перестановке не изменяется не только энергия, но и состояние системы, т. е. обе такие точки фазового пространства, хотя и разные, на самом деле представляют для одинаковых частиц одно и то же состояние системы. Другими словами, полное число различных состояний меньше, чем $\int d\tau$ в число раз, равное числу всевозможных перестановок одинаковых частиц. Если система состоит из N одинаковых частиц, то полное число всевозможных таких перестановок будет $N!$, а число состояний будет равно

$$\frac{1}{N!} \int d\tau$$

1.2. Statistical Treatment by Kubo

Whenever a system is kept in equilibrium and remains constant according to macroscopic observations, it never stays constant from the microscopic point of view, and so one can never say precisely in which microscopic state the system is found. One can only define the probability for the set of all possible microscopic states of the system.

Fundamental assumption for observed values of physical quantities: Suppose a physical quantity A is observed for the system under consideration. A is a dynamical quantity from the microscopic point of view and is a function of microscopic states. The microscopic value of A is represented by $A(q, p) = A(\mathrm{P})$ in classical mechanics (P is a phase point) and by the expectation value †

$$A_l = \int \varphi_l^* A \varphi_l \, \mathrm{d}\tau \equiv \langle l|A|l\rangle \tag{1.4}$$

in the quantum state l in quantum mechanics. The observed value A_{obs} in the macroscopic sense must be a certain average of microscopic A: i.e.

$$A_{\mathrm{obs}} = \bar{A} \tag{1.5}$$

Realization probability of a microscopic state: Let $\mathfrak{M}$ be the set of all possible microscopic states which can be realized by the system under a certain macroscopic condition. $\mathfrak{M}$ is classically a certain subspace of the phase space and quantum-mechanically it is a set of quantum states of the system. The probability that these microscopic states are realized is defined as the

probability that one of the microscopic states in the volume element $\Delta\Gamma$ of phase space is realized:

$$\Pr(\Delta\Gamma) = \int_{\Delta\Gamma} f(\mathrm{P}) \mathrm{d}\Gamma, \quad (\Delta\Gamma \in \mathfrak{M}) \tag{1.6a}$$

[0]† The integration in the following expression is carried out over the variables which are used to represent the wave function, say $q_1, q_2, ... q_f$. Here $\mathrm{d}\tau$ is a volume element of the space of these variables. Note that a quantum state corresponds to a phase orbit in classical mechanics and so A_l corresponds to the average taken over such an orbit.

or the probability that the quantum state l is realized:

$$\Pr(l) = f(l), \quad (l \in \mathfrak{M}) \tag{1.6b}$$

that is, by giving the probability density $f(\mathrm{P}) = f(q,p)$ or the probability $f(l).f(\mathrm{P})$ and $f(l)$ are sometimes called simply the distribution functions. †† When the distribution functions are given, the average value (1.5) is explicitly written as

$$A_{\mathrm{obs}} = \bar{A} = \int_{\mathfrak{M}} A(\mathrm{P}) f(\mathrm{P}) \mathrm{d}\Gamma \tag{1.7a}$$

$$\bar{A} = \sum_{\mathcal{M}} A_l f(l) \tag{1.7 b}$$

Statistical ensembles: In order to make the probabilistic idea as clear as possible, let us consider an hypothetical ensemble consisting of a great number of systems each of which has the same structure as the system under observation, and assume that the probability that a system arbitrarily chosen from this ensemble is found to be in a particular microscopic state is given by (1.6a) or (1.6b). For this hypothetical ensemble, (1.5) may be written as

$$A_{\mathrm{obs}} \ = \ \text{ensemble average of } A \equiv \bar{A} \tag{1.8}$$

A statistical ensemble is defined by the distribution function which characterizes it. The most fundamental ensemble is the micro-canonical ensemble to be discussed later, but many other ensembles can be considered corresponding to various physical conditions (see (1.12) and (1.13)).

Ideal gas $-\Gamma$ space and μ-space: So far the whole system in question is considered as the object of statistical treatment. This is the general standpoint of statistical mechanics established, in particular, by Gibbs. If the system under consideration is an ideal gas or a nearly ideal gas, it is possible to take each molecule as a statistical unit and regard the gas as a real ensemble

consisting of such units. This point of view was taken in the kinetic theory of gases which became the prototype of statistical mechanics. From this standpoint, the important thing is, in classical statistical mechanics, the distribution function of the position $\boldsymbol{x}$ and the momentum $\boldsymbol{p}$ of a molecule, i.e., the probability that a molecule chosen from the ensemble of gas molecules is found to have the coordinate and momentum values between $\boldsymbol{x}$ and $\boldsymbol{x} + \mathrm{d}\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}$ and $\boldsymbol{p} + \mathrm{d}\boldsymbol{p}$ is equal to

$$f(x,p)\mathrm{d}x \ \mathrm{d}p \tag{1.9}$$

Most of the properties of dilute gases can be derived from a knowledge of this distribution function. This is a distribution in a six-dimensional space, which is often called the μ-space. The phase space of the N molecules of the gas is called the Γ space.

Maxwell distribution: In a thermal equilibrium state at high temperatures, the distribution function f for a dilute gas is given by

[0]†A volume element of phase space is denoted by $\mathrm{d}\Gamma : \mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}q_1 \ \mathrm{d}q_2 \ldots \mathrm{d}q_f \ \mathrm{d}p_1 \ \mathrm{d}p_2 \ldots \mathrm{d}p_f$. †† In mathematical probability theory, a distribution function is usually defined by

$$\int_{-\infty}^{x} f(x)\mathrm{d}x = F(x)$$

in the one-dimensional case, for example. The term "distribution function" in statistical mechanics is usually used in a loose way.

$$f(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{\frac{2}{2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2mkT}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)\right\} \tag{1.10}$$

where T is the absolute temperature, m the mass of a molecule, and k the Boltzmann constant. This Maxwell distribution can be derived by various methods. The most general derivation will be described later 1.15, eq.(1.100).

1.3. The Principle Of Equal Weight And The Microcanonical Ensemble by Kubo

When a system consisting of a great number of particles (more generally a system having a great number of degrees of freedom) is isolated for a long time from its environment, it will finally reach a thermal equilibrium state. In this case, the energy of the system is constant, so that it is presumed to be fixed at the value E with a certain allowance δE. This is the prescribed macroscopic condition. The set $\mathfrak{M}(E, \delta E)$ of the microscopic states to be considered under such conditions † is
classically: the shell-like subspace of the phase space between the two constant-energy surfaces for $\mathscr{H} = E$ and $\mathscr{H} = E + \delta E$;
and quantum-mechanically: the set of quantum states having the energy eigenvalues in the interval $E < E_l < E + \delta E$.
The principle of equal weight: In a thermal equilibrium state of an isolated

system, each of the microscopic states belonging to the set $\mathfrak{M}(E, \delta E)$ is realized with equal probability, namely:

(classically)

$$f(\mathrm{P}) = \text{ constant } = \left[\int\limits_{E<\mathscr{H}<E+\delta E} \mathrm{d}\Gamma\right]^{-1}, \quad \mathrm{P} \in \mathfrak{M}(E, \delta E) \tag{1.11a}$$

(quantum-mechanically)

$$f(l) = \text{ constant } = \left[\sum_{E<E_1<E+\delta E} 1\right]^{-1}, \quad l \in \mathfrak{M}(E, \delta E) \tag{1.11b}$$

The microcanonical ensemble: A statistical ensemble defined by the principle of equal weight, or more precisely by the probability distribution given by (1.11a) or (1.11b), is called a microcanonical ensemble, and the distribution is called a microcanonical distribution. A microcanonical ensemble thus represents an isolated system which has reached thermal equilibrium.

Classical limit ($\delta E \to 0$): Using classical considerations, one may go to the limit $\delta E \to 0$ and take the set $\sigma(E)$ on the surface of constant energy E instead of $\mathfrak{M}(E, \delta E)$. Then one has, instead of (1.6a) and (1.1la)

$$\Pr(\Delta\sigma) = \int\limits_{\Delta\sigma} f(\mathrm{P})\mathrm{d}\sigma, \quad \mathrm{P} \in \sigma(E) \tag{1.12a}$$

or,

$$f(P)\mathrm{d}\sigma = -\frac{\mathrm{d}\sigma}{|\operatorname{grad}\mathscr{H}|} \Big/ \int\limits_{\mathscr{H}=E} \frac{\mathrm{d}\sigma}{|\operatorname{grad}\mathscr{H}|} \tag{1.12b}$$

where $\mathrm{d}\sigma$ is a surface element on the constant energy surface, and

[0]† Under certain circumstances, other constants of motion such as the total linear momentum or the total angular momentum may be prescribed. In such a case, $\mathfrak{M}$ is further restricted.

$$|\operatorname{grad}\mathscr{H}| = \left[\sum_j \left\{\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial p_j}\right)^2 + \left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial q_j}\right)^2\right\}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Equation (1.7a) becomes

$$\bar{A} = \int\limits_{\mathscr{H}=E} \frac{A(q,p)\mathrm{d}\sigma}{|\operatorname{grad}\mathscr{H}|} \Big/ \int\limits_{\mathscr{H}=E} \frac{\mathrm{d}\sigma}{|\operatorname{grad}\mathscr{H}|} \tag{1.13}$$

Ergodic theorem: In classical mechanics, the dynamical states of an isolated system are represented by the motion of a phase point in phase space and so a dynamical quantity A is represented by a time-dependent quantity $A_t = A(\mathrm{P}_t)$ which changes in time according to the motion of the phase point. An observed value A_{obs} of A is therefore to be considered as a time average of A_t. Since A_{obs} remains constant for the thermal equilibrium state of the system, it may be an average over a sufficiently long period of time. In this way,
it appears possible to justify the principle of equal weight as

$$\begin{aligned} A_{\mathrm{obs}} = &\text{ a long time average of } A_t \\ = &\text{ the phase average (1.13) of } A(\mathrm{P}) \end{aligned} \tag{1.14}$$

The second equality of the above equation,

$$A_{\text{time average}} = A_{\text{phase average}} \tag{1.15}$$

is called the ergodic theorem. This theorem has been studied as a mathematical problem. But there exist various arguments about its physical significance *ds* to whether it really provides convincing grounds for the principle of equal weight.

The finite allowance of the energy δE: In quantum mechanics, the energy of a system has an uncertainty

$$(\delta E)_{\mathrm{qu}} \sim h/t \tag{1.16}$$

determined by the length of the time of observation, t. Here h is the Planck constant. Therefore one has to choose $\delta E > (\delta E)_{\mathrm{qu}}$.
δE may be small, but in this range there exist a great number of quantum states if the system has a macroscopic size so that statistical considerations become possible. (If the system stays certainly in one quantum state, there would be no need of a statistical treatment.)

Note: The existence of the allowance δE is necessary. But its ambiguity may cause concern for some readers. It can be seen, however, that the magnitude of δE does not affect thermodynamic properties in macroscopic systems (see 1.6, (1.27)).

Теория

Основная задача статистической физики может быть сформулирована следующим образом: зная законы, управляющие давлением отдельных частиц систень, установить законы поведения макроскопических масс вещества.

Поэтому статистическая физнка представляет собой теоретическое обоснование законов термодинамики с точки зрения атомно-молекулярных представлений. Одиако содержание статистической физики не исчерпывается этим. Термодинамические методы не позволяют установить вид уравнения состояния термодинамической системы, хотя знание уравнения состояния необходимо для того, чтобы наполнить уравнения

термодииамики конкретным физическим содержанием (для нахождения любой термодинамической функции: внутренияя энергия, энтропия, термодинамическнй потеициал и т. д., надо зиать уравнение состояния). В противоположность термодинамике статистический метод позволяет в принципе иайти уравнение состояния любой термодинамической системы (хотя из-за трудностей, главным образом математического характера, эта задача для ряда реалыных систем: жидкости, реалыные газы и т. д., до сих пор не разрешена).

Наконец, статистическая физнка предсказывает нарушения законов термодииамики (флуктуации), с необходимостью существуюц tие в макроскопических системах, и тем самым устанавливает границы применимости термодинамики.

Для того чтобы понять существо статистических методов, рассмотрим в качестве простейнего примера газ, состоящий из весьма болышого числа N молекул. M сознательно будем в этом и следующем параграфе пользоваться для описания состояния газа классической механикой Ньютоиа и только в дальнейшем перейдем к элементам квантовомеханического описания. Цель, которую мы этим преследуем, статтет более ясной в дальиейшем (см. $ 41): мы хотим показать, что многие идеи волновой мехаиики имеют глубокие корни еще в классической статистической физике и, в частности, квантовомеханическая постоянная h (постоянная Планка) могла появиться в физике еще до работ Планка и Эйнштейна в результате разработки аппарата статисгического описания идеальных газов.

Если пренебречь внутренией структурой молекул, то газ представляет собой сисгему N частиц, движущихся по законам механики Ньютона. Не представляет труда записать уравнение движения для каждой из N молекул

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = \sum_{i \neq k} F_{ik}$$

(здесь v_i - скорость i-й молекулы, а F_{ik} - сила взаимодействия i-й и k-й молекул).

Для того чтобы проинтегрировать эту систему, иадо, во-первых, знать силу взаимодействия между молекулами или потенциал взаи. модействия как функцню расстояния междду ними (задача, далеко не полностью решенная в атомной физике) и, во-вторых, иметь $6N$ начальных условий (иачальные координиаты x_i, y_i, z_i и проекции начальной скорости v_{xi}, v_{yi}, v_{zi} для каждой молекулы). Однако даже в том (заведомо нереальном) случае, если бы мы обладали этой исходной информацией, интегрирование системы (30.1) и отыскание траекторин и закона движения для каждой молекулы оказалось бы практически невыполнимым делом ввиду огромного числа уравнений (напомним, что при нормальных условиях в 1 см^3 газа находится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул). Заметим, однако, что процедура интегрирования системы (30.1), даже если бы она и была нозможной, оказалась бы напрасной тратой времени, так как знание траекторий и закоиа движения отдельных молекул не дает нам никакой информации относительно свойств газа в целом. Здесь, одиако, выступает на сцену новое обстоятельство: в системе, состоящей из большого числа частиц, возникают новые, чисто статистические, вероятностные закономерности, когорых не было в системе с малым числом частиц.

Д.ія того чтобы понять сущность этих закономерностей, рассмотрим следуюшую ндеализированную ситуацию: допустим, что мы можем очень быстро и очень точно измерить энергию каждой из N молекул газа. Результаты такого измерения мы будем изобра. жать с помощью графика, изображенного иа рис. 41 (гистограмма энергии), который строится следующим образом. Ось абсцисс (иа которой откладывается энергия) разбивается на равновеликие отрезки длиной ε_0. Выбор величины ε_0 в широких пределах произволен и диктуется лишь соображениями удобства (мы увидим в дальнейшем, что удобно выбрать ε_0 достаточно малым, так чтобы все энергии в

ннтервале $(l\varepsilon_0, (l+1)\varepsilon_0)$ можно было считать почти одинаковыми и равными $\varepsilon_l \approx l\varepsilon_0)$.

Далее, мы находим относительное число молекул, имеющих энергии в интервале $(i\varepsilon_0, (l+1)\varepsilon_0)$. Обозначая его $n(l)$, введем определение

$$n(l) = \frac{N(l, l+1)}{N},$$

где $N(l, l+1)$ - число молекул с энергиями в интересующем иас интервале, а N - полиое число молекул.

Функцию n (l) мы будем иазывать функцией распределения молекул по энераиям или для краткости распределением по энераиям.

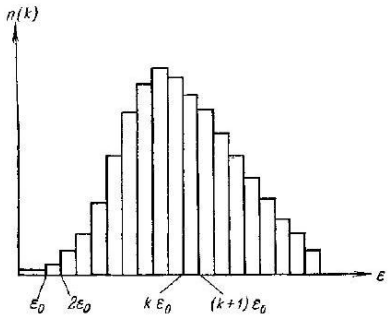


Рис. 41.

Откладывая значения $n(l)$ гга оси ординат, получим систему прямоугольников, изображенную на рис. 41. При фактическом построении гистограммы оказывается удобным, наряду с разбиением оси абсцисс на равновеликие отрезки ε_0 (по причинам, которые выяснятся в § 32, мы будем называть их ячейками), вводить также разбиение на более крупные неравновеликие отрезки, которые мы будем называть ящиками (см. также $ 32). Это объясняется тем, что число молекул с очень малыми энергиями и с очень большими энергиями очень мало и сильио меняется от одного эксперимента к другому. Поэтому удобно объединить в этих областях несколько ячеек (например, m) в более крупную единицу - ящик. Относительное число молекул с энергиями в интервале от $l\varepsilon_0$ до $(l+m)\varepsilon_0$ ($m\varepsilon_0$ - длина ящика) оказывается более устойчивым и мало меняется от одного эксиеримента к другому. (Для того чтобы гистограмма не искажала картину распределения, надо, конечно, относительное число молекул с энергиями от $l\varepsilon_0$ до $(l+m)\varepsilon_0$ разделить на m, т. е. отнести к одной ячейке и результат откладывать на оси ординат.)

Повторяя такой эксперимент многократно (с одним и тем же газом в равновесном состоянии и с теми же давлением и температурой), мы будем получать гистограммы, лишь немного отличающиеся друг от друга. Все они будут близки к некоторой усредненной гистограмме, и большие отклонения от нее будут встречаться крайне редко. Причина этого заключается в следующем. С точки зрения классической механики задать состояние газа в некоторый момент времени - значит указать координаты (x_i, y_i, z_i) и проекции скорости (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}) всех его молекул. Такое весьма детальное описание мы будем называть заданием мпкросостояния газа. Каждому распределению частиц газа по энергиям соответствует больШое количество мнкросостояний, так как при фикснрованной энергии частица может иметь различные координаты и различные проекции сКорости, удовлетворяющие условию

$$\frac{m_i\left(v_{xi}^3 + v_{yi}^2 + v_{zi}^2\right)}{2} + \rceil\,(x_i, y_i, z_i) = \varepsilon$$

(u (x_i, y_i, z_i) - потенциальная энергия молекуль). При этом одним распределениям по энергиям соответствуют бблышие числа микросостояний, другим - меньшие. Сушествует

такое распределение молекул по энергиям, которое реализуется макснмальным Числом микросостояний, причем для макроскопических масс газа этот макснмум оказывается чрезвычайно острым (подробно см. $ 46). Это значит, что такое распределение, которое мы будем называть наиболее вероятным, реализуется чаще всего и в состоянии с таким расіределением газ находится подавляющую долю времени. В идеализированном эксперименте, который мы оосуждали выне, мы и получаем с подавляющей вероятностыю гистограммы, близкие к гистограмме иаиболее вероятного распределения.

Все вышесказанное относится, конечно, не только к распределению частнц по энергиям, но и по другим физическим величинам. Мы могли бы, например, изучить, как распределяются молекулы газа по координатам, по импульсам, по моментам импульса и т. д.

Обратнмся теперь к термодинамическому описанніо состояния газа и вспомнти, что в термодинамике равновесное состояние газа задается с помоцыо такнх макроскопических параметров, как дав ление, температура и т. Д. Посмотрнм, что это значит с точки зрения стагистической физики. Лавление газа, например, мы определяем как среднюю силу ударов молекул об 1 cm^2 стенок сосуда $P = \bar{f}/\sigma$ (здесь в дальнейшем среднее значение величины мы будем обознаЧать церточко: над символом величины.

Хороно известна элементарная формула для средней кинетичесъой энергии поступательного движения молекулы газа

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT.$$

эта формула показывает, что абсолютная температура T есть мера ередеей кинетической энергии молекулы газа. Естествнно также отождествить термодинамическую внутрениюю энергию системы U со средней энергией молекул (или атомов, Ионов и т. д.), составляющих систему.

Из приведенных примеров видно, что макроскопические параметры P, T, U и т. д. представляют собой средние значения величин, относящихся к отдельным молекулам. Одной из важнейших задач статистической физики и является отыскание подобных средних значений и соотношений между ними.

Зададимся теперь вопросом, какой ииформацией о молекулах газа надо обладать, чтобы найти, например, среднюю энергию молекулы. Очевидно, эта информация как раз и должна заключаться в знании распределения молекул по энергиям.

Действительно, зная функцию $n(l)$, находим

$$\bar{\varepsilon} = \sum_l \frac{N(l, l+1)\varepsilon_l}{N} = \sum_l n(l)\varepsilon_l$$

(мы считаем, что энергия ε_0 мала по сравснию с ε, так что изменение энергии иа протяжении ячейки несущественно). Аиалогичным образом можно найти средние значения любых функций энергии, а также любых функций координат и импульсов, если известны распределения молекул по координатам или импульсам соответственио.

Итак, мы видим, что помимо описания макроскопической системы методами феноменологической термодинамики возможно другое описание, основаиное на атомно-молекулярной модели и использовании вероятностных представлений, - статистическое описание. Связующим звеиом между этими двумя способами описания является основной физицеский постулат статистической физики, содласно которолу то распределекие, которое осуиествляется наибольиин числом микросостоянии (наиболее вероятное распределение), соответстает в термодинамицеской терминоеии равнозесному состоянию.

Заметим уже здесь то принципиальное различие, которое существует между термодинамической и статистической трактовками понятия равновесного состояния. В феиоменологической термодинамике мы считаем, что система в отсутствие внешнх воздействий остается в равновесиом состоянии сколь угодио долго. С точки зрения статистической физнки система проводит в этом состоянии лишь подавляющую долю времени, В связи с этим статистическая физика предсказывает необходимость существования флуктуаций (подробно см. гл. V), т. е. самопроизвольных и крайне редких (в макроскопических телах) отклонений от равновесного состояния.

Таким образом, важиейшей задачей статистической физики является отыскание наиболее вероятных распределений. Целесообразно еще раз подчеркнуть, цто выводы статистической термодинамики справедливы только для систем с очень большим числом частиц. Чем меньше число частиц в системе, тем чаще встречаются распределения, заметно отличающиеся от наиболее вероятного. Это значит, что система с небольшим числом частиц находится в наиболее вероятном (равновесиом) макроскопическом состоянии и в других (неравновесных) состояинях сравнимые времена и использование иаиболее вероятных распределений становится неоправ данным.

Поэтому статистическая термодинамика является асимптотической теорией, вньводы которой (за исключением теории флуктуаций) точно справедливы в пределе $N \to \infty$. В формулах статистической термодинамики следует пренебрегать членами, содержащими более высокие степени I/N, сохраняя только слагаемые с наииизшей степенью 1/N. Переходя к задаче отыскания наиболее вероятных распределений, мы рассмотрим в этой главе наиболее простук часть этой задачи - отыскание наиболее вероятных распределенпй для Коллективов невзаимодействующих частиц или идеальных газов.

Статистические свойства идеальных газов могут быть изуцены с помощью весьма общего и в то же время достаточно простого метода - метода ящиков и ячеек. Несмотря на то, что случай идеального газа является весьма частицым, он охватывает большое число конкретных физических задач, ренение которых может быть доведено до конца.

What is a Gibbs ensemble?

(answer this question here)

3.1.2 Ergodic Theorem for Statistical Physics: Basics

(I'll discuss in detail basics and reasons for it? this statement is not obvious, and there are a lot of discussions of it, but I'll write most important ideas and reasons)

3.1.3 Universal General Principles of Many-Particle Systems (???)

(abstract ideas about what holds always or nearly always in statistical systems. I'll discuss also, where this ideas come from?)

принципы создания термодинамических систем

[It is a big abstract topic, I'll write it when I'm a professor.]

Принцип Ле-Шателье-Брауна

(мб раздел сделаю, пока главы хватит.)

любое внешнее воздействие, выводящее систему из состояния равновесия, вызывает в системе процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия.

тут про него подробно

О глубоком философском смысле принципа Ле Шателье Брауна

(да, такое мб есть, потом напишу)

3.1.4 Attempt to Create Statistical Physics from Classical Mechanics

(I'll write like "here are formulas for classical mechanics for the problem of 10^23 particles and here are the formulas for statistical properties of it, let's derive them and show the derivation")

(??? Maybe there is no way how to do SP without QM, because we have everywhere the phase space quantization, $\hbar$ is always there)

3.1.5 Appearance of Statistical Physics from Quantum Mechanics

(I'll write like "here are formulas for quantum mechanics for the problem of 10^23 particles and here are the formulas for statistical properties of it, let's derive them and show the derivation")

Квантовое уравнение Лиувилля

Изложенное выше на языке классической статистики, можно практически без изменений сформулировать и в рамках квантовой статистики.

Наша нормировка функции распределения (2.5) выбрана специально так, чтобы при переходе к квантовой статистической физике плотность вероятности $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ переходила в матрицу плотности (статистический оператор) $\hat{\rho}$ нашей системы.

В квантовой статистике описание при помощи фазового пространства и распределения $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ становится невозможным в силу принципа неопределенности.

В этом случае статистический ансамбль описывается матрицей плотности $\hat{\rho}$, но все идеи метода Гиббса остаются справедливыми.

Замкнутая система имеет гамильтониан и описывается волновой функцией. Ее состояние и соответствующий ансамбль называются чистыми. Чистый ансамбль дает максимально полное описание кванто-вомеханической системы.

Квантовая статистика строится на основе ансамблей более общего вида, а именно смешанных ансамблей. Каждая копия системы в таком ансамбле может находиться в одном из многих квантовых состояний $|m\rangle$ с различными вероятностями ρ_m.

Мы не знаем точно, в каком из своих возможных состояний находится система. Однако и в смешанном ансамбле можно найти среднее значение любой физической величины $\hat{A}$.

Наиболее просто оно записывается в базисе собственных векторов матрицы плотности: $\langle \hat{A} \rangle = \sum\limits_m \rho_m A_{mm}$.

Таким образом, происходит сначала

квантово-механическое: $A_{mm} = \langle m|\hat{A}|m\rangle$, а затем статистическое: $\langle \hat{A} \rangle = \operatorname{tr} \hat{\rho}\hat{A}$ усреднение физической величины. Чистый ансамбль является частным случаем смешанного, когда все вероятности ρ_m равны нулю, кроме одной, равной единице. В смешанном ансамбле система не обладает собственной волновой функцией, поэтому такие системы называются открытми.

Итак, матрица плотности позволяет единым образом описать как смешанные, так и чистые ансамбли. С помощью матрицы плотности можно получить ту же информацию о системе, что и из волновой функции, если

последняя существует. Матрица плотности $\hat{\rho}$ играет в квантовой стати- стике ту же роль, что и полная функция распределения$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ в классической статистике.

Правило канонического квантования (см. приложение 19), состоящее в замене скобок Пуассона на коммутатор: $\{,\}_{PB} \to (i\hbar)^{-1}[,]$, позволяет сразу получить из (2.9) квантовый аналог уравнения Лиувилля для матрицы плотности:

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} + [\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$$

который обычно называют уравнением фон Неймана. Следует обратить внимание на обратный, чем в уравнении Гейзенберга, порядок величин в коммутаторе. Это связано с тем, что матрица плотности - не наблюдаемая, а состояние, - и ее полная производная по времени равны нулю.

Если система пришла в равновесие, то $\partial\hat{\rho}/\partial t = 0$, матрица плотности замкнутой системы коммутирует с гамильтонианом$[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$ и имеет совместный с ним базис $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$, в котором она диагональна:

$$\hat{\rho} = \sum_n \rho_n |n\rangle\langle n|$$

Это энергетическое представление матрицы плотности, в котором диагональные элементы ρ_n являются вероятностями системе находиться в квантовом состоянии $|n\rangle$.

Язык матрицы плотности совершенно необходим в статистической физике.

Квантовая механика доставляет нам информацию только о возможных квантовых состояниях макроскопической системы $|n\rangle$.

Но система в термостате не может описываться чистыми состояниями $|n\rangle$.

О том, с какой вероятностью ρ_n открытая система может находиться в этих состояниях, выносит суждение только статистическая физика.

3.1.6 Law of Large Numbers and Thermodynamics Limit

Meaning of Law of large numbers

(??? write the idea and main formulas)

Applications of Law of large numbers

(write that in statphys we have also a distribution very near the averaged value)

Actually, fluctuations are always in the system

(??? this is an intro to theory of fluctuations. I'll just point out the idea that they are always assumed)

3.1.7 Appearance of Statistical Physics for Condensates

(it is not clear how to use these ideas in general for condensates. I'll introduce them here. There is a whole subject "condensed matter" as a consequence of this idea)

3.1.8 Matsubara's Approach for Temperature Effects

(Matsubara said "here is another methods, that is very straightforward, and now one can even skip all course of SP, just take this method and apply in condensed matter. I'll discuss here, how it originates?)

3.1.9 In Which Systems Should the Approach of SP Not Be Applied?

(there are questions about Universe, life, society, biology. will SP be applied there? The discussion is here)

3.1.10 Statistical Regularities

3.1.11 Quantization of Phase Space

Теория

Для нахождения статистических распределений весьма полезиым является понятие фазового μ плространства. В простейшем случае одноатомного идеального газа, молекулы которого (атомы) мы будем считать материальными точками (пренебрегая внутренией структурой), μ-пространством мы будем называть пространство шести измерений, координатами которого являются три пространственных координаты молекулы x, y, z и три проекции импульса ξ, η, ζ. Состояние каждой молекулы газа (с точки зрения классической физики) изображается точкой в μ-пространстве, а состояние всего газа совокупностью N точек (N - полное число молекул). С течением времени координаты и импульсы молекул изменяются, и изображающие точки перемещаются по фазовым траекториям. В промежутке между двумя столкновениями фазовая траектория каждой молекулы лежит на типерповерхностия постоянной энергии. Эта поверхность имеет пять нзмерений и определяется уравнением

$$\varepsilon = \frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2m} + \sqcap(x, y, z),$$

где (x, y, z) - потенциальная энергия молекулы во внешнем поле.

По аналогии с обычным трехмерным пространством вводится понятие фазового объема в μ-пространстве. Элементом объема называется выражение

$$d\Gamma = dxdydzd\xi d\eta d\xi,$$

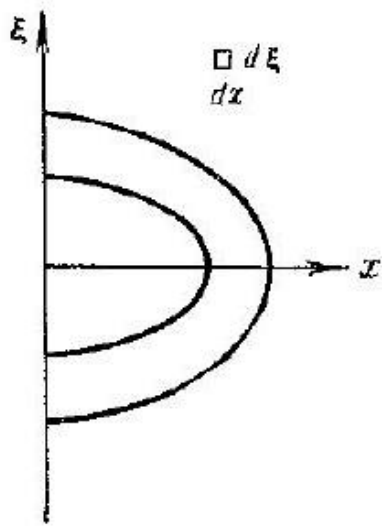
которое разбивается на произведение элементов объема в пространстве конфигураций

$$dV = dxdydz$$

и в пространстве импульсов

$$dV_p = d\xi d\eta d\xi.$$

В зависимости от симметрии задачи может оказаться удобным (как в пространстве конфигураций, так и в пространстве импуль-



Рис, 42. сов) выбирать в качестве элементов объема не декартовы прямоугольные параллелепигееды, а например, шаровые слои: $dV = 4\pi r^2 dr$ и $dV_p = 4\pi p^2 dp$ и Т. д.

Простейшей наглядной моделью μ-пространства является μ-плоскость в случае одномерного движения (ргс, 42).

Рассмотрим в качестве простого примера одномерный «газ» в поле тяжестн. Линии постоянной энергии определяются в этом случае уравнением

$$\varepsilon = \frac{\xi^2}{2m} + mgx$$

и представляют собой параболы с осью OX, а элементы фазового объема - элемеиты плоцади $dxd\xi$. В результате столкиовения двух молекул их изображающие точки только переходят с одной параболы на другую (с сохранением суммарной энергии).

Нетрудно раснространить понятие μ-пространства и на случай более сложных систем, чем одноатомный газ.

Пусть идеальный газ состоит из молекул, имеющих f степеней свободы каждая (например, в двухатомиом газе $f = 6$, в трехатомиом $-f = 9$). Тогда μ-пространство будет иметь не 6, а $2f$ измереиий и координатами его будут f обобценных координиат q_i и f обобщенных импульсов $p_i (i = 1, 2, ..., f)$. Эти обобщенные координаты выбираются, как это обычно делается в механике, в соответствии с симметрией задачи, а обобщенные импульсы определяются как производные от лагранжиана $p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$.

Энергия газа может быть записана в виде

$$\varepsilon = \sum_{i,h} a_{ik}(q) p_i p_k + \mathcal{U}(q),$$

где однородная квадратичная функция обобщенных импульсов $\sum_{i_1 k} a_{ik}(q) p_i p_i$ есть кинетическая энергия газа, а $\mathscr{U}(q)$ - потенциальная энергия. Уравненге $\varepsilon = \text{const}$ представляет собой уравнение гиперповерхности постоянной энергии, имеющей $(2f - 1)$ измерение. Определение фазового μ-объема остается прежним:

$$d\Gamma = dV dV_p = \prod_{i=1}^{f} dq_i dp_i.$$

В равновесном состоянии точки, изображающие состояние молекул, заполняют μ-пространство с некоторой пллотностью ρ (число молекул на единицу фазового объема $\rho = dN/d\Gamma$), которое зависит определенным образом от q_i, p_i, но не зависит от времени.

Это значит, что одни интервалы значений координат и импульсов частиц системы являются более вероятиыми, а другие - меиее вероятными и, следовательно, одии области фазового пространства более плотно заполнены изображающими точками, а другие - меиее плотно.

Поставим себе целью найти наиболее вероятное распределение изображающих точек в μ-пространстве. Оно будет описываться некоторой функцией координат и проекций импульса $\rho_i(q_i, p_i) = dN/d\Gamma$, где dN - число изображающих точек, попавших в элемент фазового объема $d\mathbf{\Gamma}$, Функция $\rho(q_i, p_i)$ дает возможность определить наиболее вероятное распределение молекул как в обычном пространстве (распределение по координатам) - для этого стедует проинтегрировать $\rho(q_i, p_i)$ по импульсам, - так и в импульсном (скоростном) пространстве (распределение по импульсам или скоростям), - для этого следует проинтегрировать $\rho(q_i, p_i)$ по координатам. В соответствии со сказанным в \$30 знание этого распределения приводит к исчерпывающему статистическому описанию свойств газа.

Введем теперь следующий важный постулат: функция распределения в μ· пространстве $\rho(q_i, p_i)$ зависит только от энереии частицы $\varepsilon = \sum_{i,k} a_{lk} p_l p_k + u$, а не оп $q_l u p_i$ в отдельности (правдоподобность такого постулата обиаружится в § 45, когда мы докажем важную теорему, носящую название теоремы Лиувилля).

С целью статистического описания газа поступим теперь так же, как мы поступали при изучении распределений молекул газа по энергиям, и введем разбиение Г-пространства на «ищики» и «ячейкн». Так как функция распределения зависит только от энергии, целесообразио разбиение на ящики осуществить, проводя гиперповерхности постоянной энергии. При этом следует соблюдать некоторую осторожность. С одной стороиы, энергетические слои (ящики), на которые мы рассекаем μ-пространство, должны быть достаточно тоикими, чтобы изображающим точкам, заключенным в пределах слоя, можно было приписывать с хорошей точностью одну и ту же энергию ε_i. С другой стороны, размеры слоя должны быть настолько большими, чтобы число изображающих точек в слое N_i было велико по сравиеиию с единицей, $N_i \geqslant 1$. Насколько реальна возможность такого выбора толщиины слоя, ограниченного с обеих сторои, мы обсудим в §39, пока же заметим, что в силу этих ограничений энергетические ящики будут в общем стучае заведомо неравновеликими, так как слои, соответствующие очень большим или очень малым энергиям, должны выбираться более "толстыми», чем слои умеренных энергий, чтобы содержать достаточно большое число изображающих точек. Второй элемент (помимо неравновеликих ящиков), необходимый для статистического описания, это равновеликие ячейки. Необходимость их введения диктуется тем, это числа заполнения должиы относиться к равновеликим ячейкам, а не к неравновеликим ящикам, для того чтобы все состояния трактовалнсь равноправно.

Итак, мы вводим разбиение μ-пространства на равновеликие ячейки с фазовым объемом a. Форма ячеек при этом не фиксируется, лишь бы они не были чрезмерно вытянутыми в каких-либо направлениях. Что касается величнны объема ячейки α, то здесь мы сталкиваемся с поразительной ситуацией, резко отличающейся от той, какую мы имели при определении размеров энергетических слоев (ящиков). Размеры ящиков определились из соображений математического «такта» (требования $N_i \geqslant 1$ и $\varepsilon_{t+1} - \varepsilon_i \leqslant \varepsilon_i$) только по порядку величины и точно не фиксировались. Объем ячейки a удивительным образом однозначно определяется законами природы и будет нами определен в \$\$37, 41, 55. Заметим, что объем ячейки окажется весьма малым, и поэтому в энергетических ящнках содержится не только большое, по сравцепию с единицей число частиц N_t ($N_i \geqslant 1$), ио и большюе число ячеек g_i ($g_i \geqslant 1$).

3.2 Open Systems and Eigenstate Thermalization: Basic Concepts

(a very big topic, see a separate note about it for now. I'll write here to most general and important questions)

3.2.1 General Ideas about How To Describe Open Many Particle Systems

уравнение Линдблада для открытых систем

Энтропия замкнутой квантовой системы $S = -\operatorname{tr}\hat{\rho}\ln\hat{\rho}$ сохраняется. Дифференцированием получаем $-\dot{S} = \operatorname{tr}\dot{\hat{\rho}}\ln\hat{\rho} + \operatorname{tr}\dot{\hat{\rho}}$. Подставляя в первое слагаемое $\dot{\hat{\rho}}$ из уравнения фон Неймана (2.12) и используя циклическую перестановку под знаком следа, получаем $\operatorname{tr}\hat{H}\hat{\rho}\ln\hat{\rho} - \operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{H}\ln\hat{\rho} = 0$. Второе слагаемое также равно нулю из-за нормированности матрицы плотности $\operatorname{tr}\hat{\rho} = 1$. Таким образом, энтропия замкнутой системы не возрастает $dS/dt = 0$, она не может прийти к равновесию.

Выход из этого противоречия заключается в том, чтобы учесть, что замкнутых систем не бывает и рассмотреть открытую систему.

Открытая квантовая система взаимодействует с окружением (резервуаром).

Динамика открытой квантовой системы неэрмитова и описывается уравнением Линдблада:

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H},\hat{\rho}] + \hat{\mathcal{L}}\hat{\rho}$$

Уравнение (2.14) описывает релаксацию системы к равновесному гиббсовскому состоянию and not only it. Конкретный вид релаксационного оператора Линдблада $\hat{\mathcal{L}}$ зависит от характера взаимодействия системы и резервуара.

В отличие от уравнения фон Неймана, описывающего эрмитову динамику, уравнение Линдблада (2.14) совместимо с началами термодинамики. Оно позволяет объяснить релаксацию $\hat{\rho}$ к распределению Гиббса: $\exp(F - \hat{H})/T$, второе начало термодинамики, неравенство Клаузиуса and so on.

(??? how???)

(примеры, зачем оно? как используется?)

3.2.2 The Conditions of Equilibrium

(maybe that action of a dissipator is zero?)

3.2.3 What Exactly Should Be the Bath?

(Discussion of the bath and its physical representations. Also, I'll write examples)

3.3 Experiments for Fundamental Laws

(I'll collect main ones)

3.3.1 Experimental facts That Used For Creation the Framework of Statistical Physics

(??? I don't know them yet)

3.3.2 Experimental facts for creation theory of magnetism

(??? I don't know it yet)

3.4 Thermodynamic Background for Statistical Physics

3.4.1 Work of Forces in Statistical Physics

(a very similar subsubsection is in the note on thermodynamics)

Теория

Понятие работы пришло в термодинамику из механики. Если (в случае одномерного движения) задана сила f, то элементарная работа определяется формулой

$$\delta A = f dx.$$

Заметим, что уже в механике выражение для элементарной работы не является, вообще говоря, дифференциалом некоторой функции координаты x, так как сила может явно зависеть не только от x, но и от времени и от производных x по времени (например, от скорости) - в этом случае говорят о непотенциальных силах.

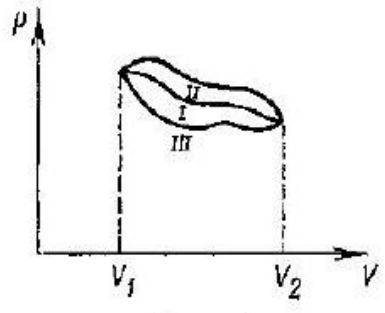
В случае расширения или сжатия газа работа, как известно, выражается формулой

$$\delta A = P dV.$$

Так же, как и в механике, выражение (5.1) в общем случае не является дифференциалом какой-либо функции состояния газа. Это становится особенно ясным, если рассмотреть графическую интерпретацию работы на (P, V)-диаграмме. Работа, совершаемая при расширении газа от объема V_1 до объема V_2, равна

$$A = \int_{V_1}^{V_s} P dV,$$

и графически она изображается площадью фигуры, лежащей под кривой $P(V)$ (рис. 5).



Phe. 5.

Так как давление газа не определяется однозначно его объемом, а является функцией состояния газа (которое мы можем задать, например, с помощью переменных V и T), то давление газа в промежуточных точках может быть как больше, так и меньше давления на графике I (графики II и III), и, следовательно, работа не определяется начальным и конечным состояниями газа, но зависит от всего хода процесса. Следовательно, криволинейный интеграл $\int P dV$ зависит от пути интегрирования и подынтегральное

выражение $\delta A = PdV$ не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния газа. Физически это означает, что не существует величины A (работа, аккумулированная в газе в данном его состоянии), приращением или убылью которой была бы величина δA. (Мы подчеркиваем этот факт тем, что обозначаем бесконечно малую работу символом δA, а не dA.) В противоположность таким величинам, как V, T, P, S, являющимся функциями состояния газа, работа является функцией процесса и приобретает смысл только при указании условий сжатия или расширения газа. Так, в случае совершенного газа имеем:

1. Изотермический процесс: $P_1V_1 = P_2V_2 = PV$.

$$A_T = \int\limits_{V_1}^{V_2} PdV = P_1V_1 \int\limits_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = P_1V_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = RT \ln\frac{V_2}{V_1}.$$

2. Адиабатический процесс: $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = PV^\gamma$.

$$A_S = \int\limits_{V_1}^{V_2} PdV = P_1V_1^\gamma \int\limits_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1V_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right].$$

3. Изобарический процесс: $P_1 = P_2 = P$.

$$A_P = \int\limits_{V_1}^{V_2} PdV = P\left(V_2 - V_1\right) = R\left(T_2 - T_1\right).$$

4. Изохорический процесс: $V_1 = V_2 = V$

$$A_V = \int\limits_{V_1}^{V_2} PdV = 0.$$

Features of work

What is the positive and what is the negative work of the gas that is suppressed?

(I am still confused, need to think about it)

3.4.2 The Concept of Energy E (?)

(пока тут, мб в другое место вставлю)

Определение энергии

(?? тут про то, что работаем с ансамблем, описываемым матрицей плотности)
Энергия согласно свойствам матрицы плотности по определению есть

$$\langle E \rangle = E = \operatorname{Tr} \hat{\rho}\widehat{H},$$

где $\widehat{H}$ - гамильтониан систем ансамбля.

Сохранение энергии в статистических системах (?)

(пока тут, мб в другое место вставлю)

3.4.3 Potentials for Adiabatic and Isothermal Processes

(I'll put this theory near the theory of potentials)

Теория

Обратимся опять к механической аналогии и допустим, что сила (при одномерном движении) есть функция только координаты x. Тогда выражение для работы $\delta A = f dx$ можно представить как убыль некоторой функции $U(x)$, которую называют потенциалом силы f:

$$\delta A = f dx = -dU(x)$$

откуда

$$f = -\frac{\partial U}{\partial x}.$$

В термодинамике, как следует из формулы $\delta A = PdV$, роль силы играет давление P и роль координаты объем V. По аналогии с механическим потенциалом введем термодинамические потенциалы так, чтобы производная по объему от термодинамического потенциала равнялась давлению с обратным знаком.

Введенный таким образом потенциал зависит от того, при каких дополнительных условиях ведется сжатие или расширение газа. Мы требуем, однако, чтобы каждый введенный потенциал был бы однозначной функцией состояния газа. Рассмотрим два частных случая:

Адиабатический процесс.

Приравняем работу при адиабатическом процессе убыли адиабатического потенциала, обозначив его U. Имеем

$$\delta A_S = PdV_s = -dU_s.$$

Очевидным обобщением (6.1) иа случай произвольного неадиабатического процесса является равенство

$$dU = -PdV + \alpha dS.$$

Так как выражение (6.2) должно быть полным дифференциалом, то

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \bar{V}}\right)_S = -\begin{pmatrix}\partial P \\ \bar{S} S\end{pmatrix},$$

что может быть записано в виде

$$\frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)},$$

откуда, пользуясь свойствами якобиана, находим

$$\frac{\partial(\alpha, S)}{\partial(P, V)} = 1.$$

В силу равенства $\partial(T,S)/\partial(P,V)=1$ якобиан $\partial(\alpha,S)/\partial(P,V)$ обращается в единицу при $\alpha=T$ и выражение дифференциала U принимает вид

$$dU=TdS-PdV$$

Отсюда видно, что «естественными» переменными адиабатического потенциала являются энтропия и объем, и производные U по этим переменным равны

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V^+}\quad P=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S.$$

Изотермический процесс.

Приравнивая работу при изотермическом процессе δA_T убыли изотермического потенциала F, получим

$$\delta A_T=PdV_T=-dF_T.$$

Естественным обобщением этого равенства на случай произвольного неизотермического процесса является соотношение

$$dF=...PdV+\boldsymbol{\beta}dT.$$

Так как это выражение должно быть полным дифференциалом, мы имеем

$$\left(\frac{\partial\beta}{\partial\bar{V}}\right)_T=-\left(\frac{\partial P}{\partial\bar{T}}\right)_V$$

или, переходя к якобианам,

$$\frac{\partial(\beta,T)}{\partial(V,T)}=\frac{\partial(P,V)}{\partial(V,T)},\qquad\frac{\partial(\beta,T)}{\partial(P,V)}=1.$$

В силу равенства $\partial(T,S)/\partial(P,V)=1$ якобиан $\partial(\beta,T)/\partial(P,V)$ обращается в единицу при $\beta=-S$, и, следовательно,

$$dF=-SdT-PdV.$$

Отсюда видно, что нестественными» переменными для изотермического потенциала являются температура и объем и производные F по этим переменным равны

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,\quad P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_S.$$

Найдем связь между адиабатическим и изотермическим потенциалами. Вычитая нз (6.3), (6.5), находим

$$d(U-F)=TdS+SdT=d(TS),$$

откуда следует, что

$$F=U-TS,$$

где постоянную интегрирования мы выбрали равной нулю.

3.4.4 Heat Supply and Removal

Теория

Введем понятие внутренией экераии термодинамической системы, определяя ее как поолую энергию (за вычетом кинетической и потенциальной энергий) системы как целого. Внутренияя энергия системы может быть изменена двумя физически различными способами:

1. совершение работы δA газом или внешними силами над газом,
2. приведение газа в тепловой коитакт с более пагретым (нагреватель) или меиее нагретым (холодильник) телом. Если при этом работа не совершается, то количество энергии, полученное (или потерянное) газом при таком контакте, принято называть подведенмыля κ газу (или отведенным от газа) количеством тепла и обозначать его символом δQ.

Это утверждение, представляющее по существу закон сохранения энергии, мы будем называть принципом энергии (первое начало термодинамики).

Заметим сразу же, что для процессов в адиабате второй способ изменения энергии исключен, и работа совершается за счет убыыли внутренией энергии. Это значит, что введенный в предыдуицеп параграфе адиабатический потеициал U тождествен с внутренией энергней.

Таким образом, принцип энергии может быть записан в виде

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - PdV,$$

причем тепло считается положительным, если оно подводится к системе, и отрицательным, если оно отводится от системы. Сравнивая формулы (7.1) и (6.3), находим соотношение, связывающее тепло δQ с дифференциалом энтропии:

$$\delta Q = TdS.$$

Чрезвычайно важно отметить следующее весьма важное отличие формулы $(7,1)$, с одной стороны, от формулы $(7,2)$ и формулы

$$dU = TdS - PdV,$$

с другой сгороны. Формула (7.1), поскольку она представляет собой особую форму запнси закона сохранения и превращения энергии, справедлива для любых процессов, как равиовесных (обратимых), так и для неравновесных (необратимых). В противоположность этому формулы (7.2) и (7.3) справедливы только для равновесных процессов, а в случае неравновесных процессов, как будет показано в §21, они должны быть заменены некоторыми неравенствами. С другой стороны (ограничиваясь рассмотрением только равновесных процессов), мы должны констатировать, что содержание равенства (7.3) значнтельно шире, чем содержание равенства (7.1), так как равенство (7.3) существенно опирается на постулаты о существовании температуры и энтропии и тем самым объединяет принципы температуры, энтропии и энергиг. В связи с этим соотношение (7.3) часто называют основным термодинамическим тождеством (для равновесных процессов).

Заметим, что условие калибровки $\partial(T,S)/a(P,V) = 1$ лвляется следствием (7.3), но только при условин, что $(\partial P/\partial S)_V \neq 0$ (как мы увидим в \$17, это условие может нарушаться для ряда веществ в некоторых точках (P,V)-плоскости.

Формула (7.2) весьма сходиа с формулой элементарной работы

$$\delta A = PdV.$$

Ввиду этого сходства Гибос предложил называть энтропию S термодинамической координатой, а температуру T - термодинамической снлой. Так же, как работа связана с изменением механической координаты, подвод илғ отвод тепла связан с изменением термодинамической координаты - энтропии.

Подвод тепла к системе эквивалеитен увеличению термодииамической координаты - подводу энтропии, отвод тепла от системы эквивалеитен уменьшению термодинамической координаты - отводу энтропии. Можно сказать, что термодинамика равновесных процессов представляет собой некое расширение механнки, связанное с введелием дополиительной немеханической степени свободы. Если в механике одномерного движения возможно только изменение координаты x (в механике газа - изменение объема V), то в термодинамике существует также изменение энтропии S, означающее подвод либо гвод тепла. Изотермическнй потенциал F называют также свободной эмергией, а разность $U - F = TS$ - связнной энергией. Эти названия связаны с тем, что F можно определить как ту часть виутренией энергии, убыль которой дает работу при изотермическом процессе, в то время как убыль части TS, равная $-TdS$ при $T = \text{const}$, компенсируется подведенным тенлом TdS.

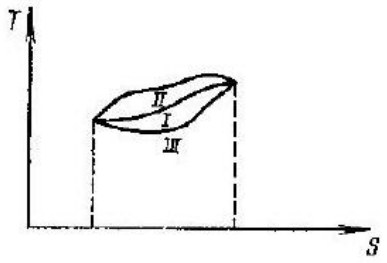
Meaning of $\delta Q = TdS$

Займемся более детальным анализом формулы $\delta Q = TdS$.

Геометрическая интерпретация количества тепла на диаграмме (T, S) совершенно аналогична интерпретации работы иа диаграмме (P, V), именно, количество тепла, подведенное к системе, аналитически выражается формулой

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} TdS$$

а геометрически изображается площадью фигуры, лежащей под кривой $T(S)$ (рис. 6).



Prc. 6.

Так как температура не является функцией одной только энтропии, а функцией состояния газа (например, функцией S и V, или функцией P и V), то площадь (тепло) зависит не только от начального и конечного состояний, но и от всего хода процесса. В промежуточных состояниях процесса температура может быть и больше и меньше, чем температура, соответствующая графику I. Поэтому количество тепла для процессов $11, 11/$ и т. д. будет соответствеино больше и меньше количества тепла, соответствующего процессу I. Это значит, что криволинейный интеграл $\int TdS$ зависит не только от начальной и конечной точек, но и от всего контура интегрирования. Следовательно, подынтегральное выражение $\delta Q = TdS$ не является полным дифференцналом какой-либо функции состояння газа. Физически это значит, что

подобно тому, как ме имеет смысла понятие работы, аккумулированной в газе в некотором его состоянии, не существует и величинь Q (количества menna, аккумулированпого в газе в некотором его состоянии), прирацееием или уббиню которой была бы величина Q. (Мы подчеркиваем это так же, как и в случае работы, употреблением символа δQ, а не dQ для бесконечно малого количества тепла.)

Так же как и работа, количество menıa ecmь функция процесса, и оно приобретает однозначный смыил только в том случае, если указаны условия паеревакия (охлаждекия) газа. Таким образом, и работа и количество тепла суть функцин процесеа, а не состояния газа, и величины PdV и TdS не являются в общем случае полнымн дифференциалами. Только разность $TdS - PdV$ представляет собой полный дифференциал адиабатического потенциала (внутренией энергии), являющегося функцией состояния газа. Следовательно, не имеют смысла понятия: запас работы и запас тепла в газе, и можно говорить лишь о запасе энергии.

Покажем так же, как мы это делали в случае работы, как вычисляется количество тепла, подведенное или отведенное при разных процессах:

1. Изотермический процесс.

$$Q_T = \int_{S_1}^{S_2} TdS = T\left(S_2 - S_1\right).$$

Чспользуя формулу (4.5) для энтропии и закон Бойля - Maphotta пол учим

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma}\right), \quad P_1 V_1 = P_2 V_2,$$

$$Q = \frac{RT}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{P_4 V_Y}{P_1 V_1}\right) = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

2. Нзобарический процесс.

Из (4.5) находим при $P = \text{const}$, $dS = \frac{R\gamma dV}{(\gamma-1)V}$ и

$$Q_P = \int TdS = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \int \frac{TdV}{V} = \frac{P\gamma}{\gamma - 1} \int dV = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P\left(V_2 - V_1\right) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}\left(T_2 - T_1\right).$$

3. Изохорический процесс.

Из (4.5) получаем при $V = \text{const}$, $dS = RdP/(\gamma - 1)P$ и

$$Q_V = \int TdS = \frac{R}{\gamma - 1} \int \frac{TdP}{P} = \frac{V}{\gamma - 1}\left(P_2 - P_1\right) = \frac{R\left(T_a - T_1\right)}{\gamma - 1}.$$

4. Адиабатическнй процесс $S = \text{const}$.

$$Q_S = 0.$$

3.5 Fundamentals of Quantum Statistical Physics

3.5.1 Origin of Operators and Second Quantization

(??? про то, откуда вообще появлились операторы и почему именно ими мы и описываем систему?)

What is most fundamental: wave function overlap or operator models?

(??? is it okay to see all spin models with operators as a special construction that just represents the special overlap of the electron wave function? Currently, I do so)

Теория по Румеру Рывкину

Как известно из квантовой механики, состояния системы, состоящей из тождественных частиц, описываются волновыми функциями $(q_1, q_2, ..., q_N)$, обладающими свойством симметричности (в случае системы бозонов) или свойством антисимметричности (в случае системы фермионов) по отношению к перестановкам пар аргументов q_i, q_k (q_i - полный набор аргументов, характеризующих частицу, например, в координатном представлении, это - совокупность пространственных координат (x_i, y_i, z_t) и спиновой переменной σ_i для частиц со спином, в импульсном представлении вместо координат (x_i, y_i, z_i) мы можем выбрать в качестве аргументов волновой функции проекции импульсов (ξ_i, η_i, ξ_i) и т. д.).

В случае системы слабо взаимодействующих тождественных частиц существует еще одно важное представление - представление чисел заполнения или представление вторичного квантования. Для слабо взаимодействующих систем можно приближенно ввести одночастичные волновые функции $\varphi_k(q_i)$ (??? and what about strong interacting systems???). Эти функции описывают состояния отдельной частицы в отсутствие всех остальных. Удобно считать (хотя это и не является необходимым), что функции $\varphi_k(q_i)$ являются собственными функциями некоторого эрмитового одночастичного оператора $\vec{L}$ (оператора энергии частицы, импульса частицы, момента импульса частицы и т. д.). Это значит, что функции $\varphi_k(q)$ удовлетворяют Уравнению

$$\hat{L}\varphi_k(q) = L_k\varphi_k(q).$$

При этом систему функции $\varphi_k(q_i)$ можно всегда считать ортонормнрованной

$$\int \varphi_i^*(q)\varphi_t(q)dq = \delta_{kt}.$$

Симметричные или антисимметричные функции для системы могут быть тогда сконструированы из $\varphi_k(q)$ согласно следующим формулам:

$$\psi_s = \sum_P \varphi_{k_1}(q_1)\,\varphi_{k_2}(q_2)\,...\varphi_{k_N}(q_N)\,,$$

$$\psi_a = \sum_P \delta_P \varphi_{k_1}(q_1)\,\varphi_{k_2}(q_2)\,...\varphi_{k_N}(q_N) =$$

$$= \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1)\varphi_{k_1}(q_2) & ...\varphi_{k_1}(q_N) \\ \varphi_{k_2}(q_1)\varphi_{k_2}(q_2) & ...\varphi_{k_2}(q_N) \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ \varphi_{k_N}(q_1)\varphi_{kN}(q_2) & ...\varphi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix}.$$

Суммирование ведется по всем перестановкам P индексов k_1, k_2, ..., k_N, а δ_P равняется +1 для перестановок, состоящих из четного числа парных перестановок (транспознцций) и -1 для перестановок, состоящих из нечетного числа транспознций транспозиций.

В силу неразличимости частиц - симметрии или антисимметрии функций (60.3), (60.4), эти функции будут однозначно определены, если будет указано, сколько индексов одночастичных функций равны 1, сколько равно 2 и т. д. (???? don't fully understrand)

Это значит, что мы можем перейти к представлению, в котором аргументами волновой функции будут числа заполнения $n_1, n_2, ...$, указывающие, сколько частиц находится в состоянии 1, сколько - в состоянии 2 и т. д. Следует помнить, что последнее высказывание имеет смысл только в предположении слабости взаимодействия, так как в системе сильно взаимодействующих частиц, вообще, нельзя говорить о состояниях отдельных частиц.

В этом представлении волновые функции записываются в виде $\chi(n_1, n_2, ...)$, при этом числа n_i для системы бозонов могут принимать любые целочисленные значения $n_i = 0, 1, 2, ...$, а для системы фермионов только значения $n_i = 0, 1$.

Examples of second quantized operators

Найдем вид важнейших операторов в представлении вторичного квантования.

Введем оператор числа частиц $\hat{N}$, собственные числа которого совпадают с числом частиц в системе. Разумно также ввести оператор $\hat{p}(\boldsymbol{r})$ плотности числа частиц в точке $\boldsymbol{r}$. Операторы $\hat{N}$ и $\hat{\rho}(r)$ связаны очевидным соотношением:

$$\hat{N} = \int \hat{\rho}(r) d^3 r.$$

В обычной квантовой механике плотность вероятности нахождения частицы $\rho(\boldsymbol{r})$ выражается через волновую функцию частицы формулой $\rho(r) = |\psi(r)|^2 = \psi^*(r)\psi(r)$. Естественно поэтому ввести операторную волновую функцию $\hat{\psi}(r)$ так, чтобы выполнялось соотношение

$$\hat{\rho}(r) = \hat{\psi}^+(r)\hat{\psi}(r)$$

где $\hat{\psi}^+(r)$ - оператор, эрмитово сопряженный оператору $\hat{\psi}(r)$.

Введенная таким образом величина $\hat{\psi}(r)$ называется вторично квантованной волновой функцией. Отметим, что $\hat{N}$ и $\hat{\rho}(\boldsymbol{r})$ как операторы физических величин являются эрмитовыми, тогда как операторная волновая функция $\hat{\psi}(r)$ не является эрмитовым оператором. Разложим оператор $\hat{\psi}(r)$ в ряд по ортонормированной системе одночастичных волновых функций

$$\hat{\psi}(\boldsymbol{r}) = \sum_k \hat{a}_k \varphi_k(\boldsymbol{r}), \qquad \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}) = \sum_k \hat{a}_k^+ \varphi_k(\boldsymbol{r}).$$

So, always, we assume that there is such system and we work in the framework of quantum mechanics.

Коэффициенты $\hat{a}_k, \hat{a}_k^+$суть некоторые операторы (эрмитово сопряженные друг с другом) с пока еще не определенными свойствами.

Из (60.7) и (60.2) следует, что оператор числа частиц $\hat{N}$ имеет вид

$$\hat{N} = \sum_{i,k} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k \int \varphi_i^*(r)\varphi_k(\boldsymbol{r}) d^3 r = \sum_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k.$$

From the form of formula (60.8), it is clear that the operators $\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$ have the meaning of pure particle operators in the kth state. The ratio of $\hat{a}_k^+ \hat{a}_k = \hat{n}_k$ somewhat resembles a situation in quantum mechanics, where the squares of the expansion modules of a certain wave function are $\psi(r)$ according to an arbitrary orthonormal basis $\varphi_k(r)$ represent the probabilities of finding the system in the states $\varphi_k(\boldsymbol{r})$.

We will construct an arbitrary wave function of the system $\chi(n_1, n_2, ...)$, depending on the filling numbers, as a superposition of products of proper functional operators

$$\hat{n}_k \chi_{n_k}(n_k) = n'_k \chi_{n'_k}(n_k),$$
$$\chi(n_i, n_2, ...) = \sum_{n'_1, n'_{3,}, ...} c(n'_1, n'_2, ...) \chi_{n'_1}(n_1) \chi_{n'_2}(n_2) ...$$

Собственные значения оператора $\hat{n}_k$ существенно зависят от свойств частиц рассматриваемой нами системы. Как мы уже говорили, если эти частицы являются бозонами, то мы должны строить операторы $\hat{a}_k$ таким образом, чтобы числа n'_k могли принимать значения 0, $1, 2, ...$ Для системы фермионов n'_k должны принимать лишь два значения: 0 либо 1. Оказывается, как мы в дальнейшем покажем, для выполнения этих требований достаточно наложить на операторы следующие соотношения перестановок:

Система бозе-частиц:

$$\hat{a}_i \hat{a}_k - \hat{a}_k \hat{a}_i = 0, \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ \hat{a}_i^+ = 0, \quad \hat{a}_i \hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ \hat{a}_i = \delta_{ik}.$$

Система ферми-частиц:

$$\hat{a}_i \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i = 0, \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ = 0, \quad \hat{a}_i \hat{a}_k^2 + \hat{a}_k^+ \hat{a}_i = \delta_{ik}.$$

Let's consider these cases separately.

Бозе-системы.

Пусть $\chi_{n'_k}(n_k), n'_k$ - соответственно собственная функция и собственное значение оператора $\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$. Имеем

$$\hat{n}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \hat{a}_h^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \chi_{n'_k}(n_k).$$

Действуя на обе части этого равенства оператором a_k и используя соотношение перестановок, получаем

$$\hat{a}_k \hat{a}'_k \hat{\alpha}_k \chi_{n'_k}(n_k) = (\hat{a}_k \hat{a}_k + 1) \hat{a}_k \chi_{n_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k),$$

$$\hat{n}_k \left(\hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) \right) = (n'_k - 1) \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k).$$

So, we proved Lemma 1: if n'_h and $\chi_{n'_k}(n_k)$ is an eigenvalue of h an eigenfunction of the operator $\hat{n}_k$, then $\hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k)$ - is also an eigenfunction of the operator $\hat{n}_k$, which belongs to the eigenvalue $(n'_k - 1)$. This allows us to call the operator $\hat{a}_k$ the "annihilation operator" of a particle in the k-th state.

Now multiplying (60.9) by $\hat{a} + \frac{k}{k}$, we get

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_k^+ \hat{\alpha}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k)$$

or

$$\hat{a}_k^+ \left(\hat{a}_k \hat{a}_k^+ - 1\right) \chi_{r'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k),$$

окончательно

$$\hat{n}_k \left(\hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k)\right) = (n'_k + 1)\left(\hat{a}_k^+ \chi_{m'_k}(n_k)\right).$$

Итак, мы доказали лемму 2; если n'_k и $\chi_{n'_k}(n_k)$ являются собственным значением и собственной функцией оператора $\hat{n}_k$, то $\hat{a}_k^+ \chi_{a'_k}(n_k)$ также является собственной функцией оператора $\hat{n}_k$, принадлежащей собственному значению $n_i + 1$. Это позволяет назвать оператор $\hat{a}_i$ «оператором рождения» частицы в k-м состоянии.

Мы видим, что если n_k есть собственное значение оператора $\hat{n}_k$, то существует последовательность собственных значений и собственных функций:

$$\begin{array}{ll} n'_k, n'_k - 1, & \cdots, n'_k - l, \\ \chi'_{n'_k}(n_k), \hat{a}_k \chi'_{n'_k}(n_k), & \cdots, (\hat{a}_k)^l \chi_{n'_k}(n_k). \end{array}$$

Поскольку $\hat{n}_k$ не может иметь отрицательных собственных значений, эта последовательность должна оборваться, т, е. должно существовать минимальное собственное значение n_k^{20}, для которого имеет место $\hat{a}_k \chi_{n_h^{(1)}}(n_k) = 0$. (Если бы $\hat{a}_k \chi_{n_k^{(1)}}(n_k) \neq 0$, то должно было бы существовать собственное значение $n_k^{\prime 01} - 1$, что невозможно.)

Поскольку $\hat{a}_k^{\hat{a}} \hat{a}_k \chi_{m'_k}(n_k) = 0$, мы заключаем, что минимальным собственным значением оператора $\hat{n}_k$ является нуль $n_k^{\prime 0} = 0$ и что последовательность собственных значений оператора $\hat{n}_k$ есть последовательность целых неотрицательных чисел $0, 1, 2, ...$, принадлежащих последовательности функций $\chi_0(n_k), \chi_1(n_k) \sim \sim \hat{a}_k^+ \chi_0(n_k)$ и т. д.

Выберем представление, в котором оператор $\hat{n}_k$ диагонален и по главной диагонали стоят в возрастающем порядке собственные значения $n'_k = 0, 1, 2, ...$:

$$\hat{n}_k = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & ... & 0 & ... \\ 0 & 1 & 0 & ... & 0 & ... \\ 0 & 0 & 2 & ... & 0 & ... \\ & ... & ... & ... & ... & . \\ 0 & 0 & 0 & ... & l & ... \\ & ... & ... & ... & ... & ... \end{vmatrix}$$

Легко видеть, что ортонормированными собственными функциями этого оператора являются столбцы

$$\chi_{n'_k}(n_k) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1(n'_k) \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix},$$

в которых единица стоит в строке с номером n_i, а в остальных строках стоят нули. Имеет место равенство

$$\hat{n}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \chi_{n'_k}(n_k).$$

Сопряженную функцию определим как строку

$$X^{+}_{n_j}(n_k) = (0, 0, ..., 0, 1(n_k), 0, ...),$$

в которой единица стоит в столбце с номером n'_k, а на остальных местах стоят нули. Она удовлетворяет уравнению

$$\chi^{+}_{n'_k}(n_k)\,\hat{n}_k = n'_k \chi^{+}_{n'_k}(n_k).$$

Таким образом, иа столбцы $\chi_{n'_k}(n_k)$ операторы вторичного квантования действуют слева, а на строки $\chi^{+}_{n_k}(n_k)$ - справа.

Скалярное произведение строки на столбец определяется обычным законом умножения, и мы имеем

$$\chi^{+}_{n'_k}(n_k)\,\chi_{n''_k}(n_k) = \delta_{n'_k, n''_k}.$$

Общие собственные функции $\chi_{n'_1}, n_2, ...(n_1, n_2, ...)$ всех операторов $\hat{n}_k (k = 1, 2, ...)$ являются, очевидно, произведением $\chi_{n'_k}(n_k)$:

$$\chi_{n^*_1, n'_2, ...}(n_1, n_2, ...) = \prod_k \chi_{n'_k}(n_k).$$

Найдем в этом представлении вид операторов $\hat{a}_k$ и $\hat{a}^{+}_k$. Имеем согласно леммам 1 и 2

$$\hat{a}^{+}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \alpha_{n_k} \cdot \chi_{n'_k+1}(n_k),$$
$$\hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \beta_{n'_k} \chi_{n'_k-1}(n_k),$$

откуда, находя матричные элементы левых и правых частей, получаем

$$\left(\hat{a}^{+}_k\right)_{n''_k n'_h} = \alpha_{n'_k} \delta_{n''_k, n'_k+1}, \qquad (\hat{a}_k)_{n''_k}, n'_k = \beta_{n'_k} \delta_{n''_k, n'_k-1}$$

Для нахождения $\alpha_{n'_k}, \beta_{n'_k}$ воспользуемся эрмитовой сопряженностью $\hat{a}^{+}_k$и $\hat{a}_k$, что приводит к равенству

$$\alpha_{n'_k} = \beta^{*}_{n'_k+1},$$

и соотношением $\hat{n}_k = a^{+}_k a_k$, которое дает

$$\alpha_{n_k} \beta_{n'_k+1} = n_{k''+1}.$$

С точностью до несущественного фазового множителя $e^{i\gamma\left(n'_k\right)}$ находим отсюда

$$\alpha_{n'_k} = \beta^{*}_{n_k+1} = \sqrt{n'_k + 1}.$$

и матрицы $\hat{a}_k$ и $\hat{a}^{\leftarrow}_k$ имеют вид

$$\hat{a}_k = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & ... \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & ... \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & ... \\ ... & ... & . & . & \end{pmatrix}, \qquad \hat{a}^{+}_k = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & ... \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & ... \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & ... \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & ... \\ ... & ... & ... & \end{pmatrix}.$$

Легко видеть, что действие операторов $\hat{a}^{+}_k$ и $\hat{a}_k$ на функцию $\chi_{n'_k}(n_k)$ определяется согласно (60.24), (60.25) формулами

$$\hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) = \sqrt{n'_k + I}\chi_{i'_k+1}(n_k),$$
$$\hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \sqrt{n'_k}\chi_{n'_k-1}(n_k),$$
$$\hat{a}_k \chi_0(n_k) = 0.$$

Рассмотрим состояние вакуума, в котором все числа заполнения равны нулю: $\chi_0, 0, 0, ... (n_1, n_2, ...)$.

Состояние с любым набором чисел n'_k может быть получено из вакуумного состояния действием операторов $\hat{a}_k^+$ на состояние $\gamma_{0,0,0,...}$. Действительно,

$$\chi_{n'_1,}, n'_a, n'_3, ... = \left(\hat{a}_1^+\right)^{n'_1} \left(\hat{a}_2^+\right)^{r'_2} \left(\hat{a}_3^+\right)^{n'_3} ...\chi_{0,0,0}, ...$$

С другой стороны, состояние с любым набором чисел n'_k может быть сведено к вакуумному состоянию действием операторов a_k:

$$(\hat{a}_1)^{n'_1} (\hat{a}_2)^{n'_2} (\hat{a}_3)^{n'_3} ...\chi_{n'_1,n'_2,...} = \chi_{0,0,0,...}.$$

Ферми-системы.

Операторы $\hat{a}_k, \hat{a}_k^+$ для ферми-системы подчиняются условиям перестановок, которые отличаются от условий перестановок для бозонных операторов. Отсюда вытекает существенное отличие в действии фермионных операторов на функции $\chi(n_1, n_2, ...)$.

Введем и в случае ферми-систем для оператора $\hat{n}_k$ собственные функции $\chi_{n'_k}(n_k)$. По определению оператора $\hat{t}_k$ имеем

$$\hat{n}_k \chi_{n'_k}(n_k) = A_k^+ \hat{\alpha}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \chi_{n'_k}(n_k).$$

Умножая это равенство слева на $\hat{a}_k^+$, получим, в силу условий перестановок (60.11), в левой части равенства тождественный нуль (поскольку $(\hat{a}_k)^2 \equiv 0$)

$$n'_k a_k^t x_{n'_k}(n_k) = 0.$$

Отсюда следует, что при всех $n'_k \neq 0$ выполняется $\hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) \Rightarrow = 0$ и, в частности, $a_k^+ \chi_1(n_k) = 0$. При $n_i = 0$ получаем из (60.27), используя соотношения (60.12),

$$\hat{a}_k \hat{a}_k \left(\hat{a}_k^+ \chi_0(n_k)\right) = \hat{a}_k^+ \chi_0(n_k).$$

Таким образом, $a_k^+ \gamma_0(n_k)$ есть (с точностью до некоторого числового множителя) $\chi_1(n_k)$.

Действуя на обе части равенства (60.27) оператором $\hat{a}_k$ и используя (60.12), имеем

$$a_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k),$$

откуда заключаем, что $\hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = 0$ при всех $n'_k \neq 1$ и, в частности, $\hat{a}_k \chi_0(n_k) \equiv 0$. Далее видим, что $\hat{a}_k \chi_1(n_k)$ есть (с точностью до числового множителя) $\chi_0(n_k)$, так как

$$\hat{n}_R \hat{a}_k \chi_1(n_k) = \hat{a}_k^+ (\hat{a}_k)^2 \chi_1(n_k) = 0.$$

Если теперь предположить, что существует состояние $\chi_0(n_k)$, в котором частиц нет, то, очевидно, действуя на это состояние операторами $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$, мы получим соответственно тождественный иуль ($\hat{a}_k \chi_0(n_k) = 0$) и состояние с одной частицей $\chi_1(n_k)$. Действуя теперь на состояние $\chi_1(n_k)$ этими же операторами, мы сможем получить

только состояние $\chi_0(n_k)$ или тождественный нуль. Такнм образом, мы убедились, что принятые соотношения перестаиовок (60.11) для фермионных операторов обеспечивают иам выполнение осиовного требования статистики Ферми, чтобы числа заполнения принимали только значения 0 или 1.

Подобно тому, как это имело место для бозе-систем, любое состояние системы $\chi_{n_1'}, n_2', \ldots$ можно получить из вакуумного состояния $\chi_0, 0, \ldots$ действием операторов $\hat{a}_k^+$. Например,

$$\chi_{1,0,0,1,0,0,\ldots} = \hat{a}_\dagger^\dagger \hat{a}_i^+ \chi_{0,0,0,\ldots.}.$$

Поэтому $\hat{a}_a^+$ называются «операторами рождения». Аналогично из любого состояния $\chi_{n_1}, n_2^j, \ldots$ можно получить вакуумное состояние действием «операторов уничтожения» $\hat{a}_k$. Например,

$$\hat{a}_1 \hat{a}_2 \hat{a}_\mathbf{i} \chi_{1,1,0,1,0,\ldots} = \chi_{0,0,0,\ldots}$$

Для нахождения явного вида операторов $\hat{a}_k, \hat{a}_k, \hat{n}_k$ рассмотрим сначала одно состояние с номером k, игнорируя все остальные. Операторы рождения и уничтожения частицы в этом состоянии $\hat{\alpha}_k^+$ и $\hat{\alpha}_k$ должны удовлетворять соотношениям

$$\hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k + \hat{\alpha}_k \hat{\alpha}_{\dot{b}}^+ = 1, \quad \hat{\alpha}_k^2 = 0, \quad \left(\hat{\alpha}_k^+\right)^2 = 0.$$

Оператор числа частиц в $k-$ состоянии равен $\hat{\alpha}_k \hat{\alpha}_k$, и в собственном представлении он является диагональным

$$\hat{n}_k = \begin{vmatrix} 00 \\ 01 \end{vmatrix}.$$

Собственными функциями $\hat{n}_k$ являются столбцы $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, описывающие состояния без частиц и с одной частицей в k-м состоянии соответственно (и строки $(1,0),(0,1)$). Для операторов рождения и уничтожения $\hat{\alpha}_a^+$и $\hat{\alpha}_k$ имеем уравнения

$$\hat{\alpha}_k^+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = p \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \hat{\alpha}_k^+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0,$$
$$\hat{\alpha}_k^(\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0, \qquad \hat{\alpha}_k \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = q \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

где p и q - произвольные множители. Решая эту систему, найдем

$$\hat{\alpha}_k^\dagger = \begin{vmatrix} 00 \\ 10 \end{vmatrix}, \qquad \hat{\alpha}_h = \begin{vmatrix} 01 \\ 00 \end{vmatrix}, \quad p = q = 1.$$

(Мы пренебрегли, так же как и при рассмотрении бозонов, несущественными фазовыми множителями.)

Переходя к рассмотрению всей совокупности состояний с разными k, мы должны ввести операторы a_k и a_k, Удовлетворяющие соотношениям

$$\hat{a}_i \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i = 0 \quad (\text{ при } j \neq k),$$
$$\hat{a}_i \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i = 0,$$
$$\hat{a}_t^+ \hat{a}_k + \hat{a}_k^k \hat{a}_i^+ = 0,$$

которым операторы $\hat{\alpha}_k^+, \hat{\alpha}_k$ не удовлетворяют (в противоположность случаю системы бозонов, где операторы $\hat{a}_k^+, \hat{a}_k$, относящиеся к разным состояниям, автоматически удовлетворяли нужным соотношениям коммутации, так как они действовали на разные переменные).

Убедимся, что операторы

$$\hat{a}_k = (-1)^v k\dot{\alpha}_k, \quad \hat{a}_h^+ = (-1)^v k\hat{\alpha}_{h_1}^+$$

где v_k - число занятых состояний, «предшествующих» k-му (чисто занятых состояний с номерами $i \leqslant k-1$), удовлетворяют соотношениям (60.29а). Действительно, имеем, например (при $i > k$),

$$\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_i \chi_{n_1',\ldots,n_k',\ldots,n_i',\ldots} = \begin{cases} \partial_k^+ (-1)^{v_i} \chi_{n_1'}, \ldots, n_k', \ldots, n_i' - 1, \ldots \\ 0 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{при } n_i' = 1, \\ \text{при } n_i = 0, \end{cases}$$

$$= \begin{cases} (-1)^{v_i+v_k} \chi_{n_1'}, \ldots, n_{k'}+1, \ldots, n_i'-1, \ldots & \text{при } n_{\dot{k}} = 0, n_i = 1, \\ 0 & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases}$$

Для противоположной последовательности $\hat{a}_{\vec{k}}^+$ и $\hat{a}_b$, имеем
(there are typos in the formulas below, need to check again)

$$a_k^+ \hat{a}_i \chi_{n_1}^1, \ldots, n_{k'}', \ldots, n_i', \ldots = \begin{cases} (-1)^{vk} \Delta_i \chi_{n_1'}, \ldots . n_k'+1, \ldots, & n_i', \ldots \text{ при } n_k' = 0, \\ 0 \text{ при } n_k' = 1, \end{cases}$$

$$= \begin{cases} (-1)^{v_k+v_i+1} \chi_{n_1' \ldots n_{k'}+\mathbf{1} \ldots n_i'-\mathbf{1}, \ldots} & \text{при } n_i' = 0, n_i' = 1, \\ 0 & \text{во всех остальных случаях} \end{cases}$$

(так как в результате действия оператора $\hat{a}_k^*$ число занятых состояний, “предшествующих” состоянию i, возросло на 1). Следовательно,

$$\left(a_k^+ \hat{a}_i + \hat{a}_i a_k\right) \chi = 0.$$

Таким образом, в случае системы фермионов операторы $\hat{a}_k$, a_k^+и a_i, a_i^-не являются независимыми, каждый из этих операторов зависит от четности числа занятых состояний, предшествующих k. Нетрудно видеть, что действие операторов a_k and a_k^+ на функцию $\chi_{n_k'}(n_k)$ определяется согласно (60.29) и (60.30) формулами

$$a_k \chi_{n_k'}(n_k) = (-1)^v \sqrt{n_k'} \chi_{n_k'-1}(n_k) \text{ при } n_k' = 1,$$
$$a_k \chi'_{n_k'}(n_k) = 0 \text{ при } n_k' = 0,$$
$$a_k^+ \chi_{n_k'}(n_k) = (-1)^v \sqrt{1-n_k'} \chi_{n_k'+\mathbf{1}}(n_k) \text{ при } n_k' = 0,$$
$$a_k^2 \chi_{n_k'}(n_k) = 0 \text{ при } n_k = 1.$$

Зная физический смысл бозе- и ферми-операторов $\hat{a}_k, \hat{a}_k$, мы убеждаемся, что в силу формул

$$\hat{\psi}(r) = \sum_k \dot{a}_k \varphi_k(r), \quad \hat{\Psi}^\llcorner(r) = \sum_k \hat{a}_k^+ \varphi_k^*(r)$$

операторы $\hat{\psi}(r)$ и $\hat{\psi}^+(r)$ имеют смысл операторов уничтожения и операторов рождения частиц в заданной точке пространства.

Рассмотрим оператор какой-либо физической величины $\mathfrak{A}$, причем будем предполагать, что эта величина является аддитивной:

$$\hat{\mathfrak{A}} = \sum_k \hat{A}_k$$

(суммирование ведется по всем частицам системы). Считается, что все операторы $\hat{A}_k$ одинаковы, но действуют на координатные волновые функции разных частиц. Величинами такого типа являются импульс, момент, кинетическая энергия, заряд и т. д.

Покажем, что оператор $\hat{\mathfrak{P}}$ в представлении чисел заполнения может быть записан с помощью вторично квантованной волновой функции $\hat{\psi}(r)$ следующим образом:

$$\hat{\mathfrak{A}} = \int \hat{\psi}^+(r)\hat{A}\psi(r)d^3r.$$

Для доказательства выразим оператор $\hat{\mathfrak{l}}$ через операторы чисел частиц $\hat{n}_k$ в состояниях, соответствующих определенным значениям A_s величины A. Очевидно,

$$\hat{\mathfrak{A}} = \sum_s A_s\hat{n}_s.$$

С другой стороны, разложим операторную волновую функцию $\hat{\psi}(r)$ по собственным функциям $\varphi_s(r)$ оператора $\hat{A}$:

$$\hat{\psi}(\boldsymbol{r}) = \sum_s d_s\varphi_s(\boldsymbol{r}), \qquad \hat{A}\varphi_s(\boldsymbol{r}) = A_s\varphi_s(\boldsymbol{r}).$$

Подставляя это разложение в правую часть (60.33) и пользуясь ортонормированностью системы $\varphi_s(r)$, приходим к результату:

$$\hat{\mathfrak{A}} = \sum_{r,s} \hat{a}_r^+\hat{a}_s A_s \int \varphi_r^*(\boldsymbol{r})\varphi_s(\boldsymbol{r})d^3r = \sum A_s\hat{n}_s.$$

Формула (60.34) выражает оператор $\hat{\mathfrak{A}}$ в представлении чисел заполнения состояний с разными значениями A_s, тогда как формула (60.32) выражает тот же оператор в «координатном» представлении. Разумеется, можно выразить оператор Я в любом другом представлении, Пусть $\hat{B}$ - оператор любой одночастичной физической величины, $\varphi_s(\boldsymbol{r})$ - его собственные функции, a_s^+, a_s - операторы рождения и уничтожения, относящиеся к состоянию $\varphi_s(r)$. Представляя операторную волновую функцию в виде суперпозиции $\hat{\psi}(r) = \sum_s \hat{a}_s\varphi_s(r)$ и пользуясь ортонормированностью $\varphi_s(r)$, получим из (60.33)

$$\hat{\mathfrak{A}} = \sum_{n_s m} A_{ss'}\hat{a}_s^+\hat{a}_{s's}$$

где $A_{ss'} = \int \varphi_s^*(r)\hat{A}\varphi_{s'}(r)d^3r$ - матричные элементы оператора $\hat{A}$ в B-представлении.

Особый интерес представляет представление чисел заполнения, связанное с импульсом. Так как в статистической физике существенную роль играет объем газа, мы будем рассматривать частицы, движущиеся не инфинитно, а заключенные в кубическом ящике с объемом $V = L^3$.

(??? write later about other geometries, what happens in them??)

Условимся в пар. 60, 61, 62 пользоваться не постоянной Планка h, а связанной с ней константой $n = h/2\pi$. Будем, далее, в этих параграфах для краткости волновой вектор частицы $k = p/\hbar$ называть «импульсом», а постоянную Больцмана (во избежание путаницы в обозначениях) обозначать x. При этом функции $e^{ipr/\hbar} = e^{ikt}$, являющиеся в

случае инфинитного движения собственными функциями оператора импульса $-i\hbar\nabla$, для финитного движения не будут таковыми, так как они не обращаются в нуль на стенках ящика. физически это значит, что для частицы в ящике импульс не имеет определенного значения (при заданной энергии E импульс может с равными вероятностями принимать значения $\pm\sqrt{2mE}/\hbar$). Мы тем не менее будем разлагать все функции координат по функциям

$$\varphi_k(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{ikr}$$

($1/V^{1/2}$ - нормировочный множитель). Наложим на $\varphi_k(\boldsymbol{r})$ периодические граничные условия: на протяжении ребра куба должно укладываться целое число волн де Бройля, т. е. для любой проекции импульса должно выполняться условие $k_i = 2\pi n_i/L$, где $n_i = 1, 2, ...$ Легко убедиться, что эти условия определяют квантованные значения энергии частицы в ящике (см. \$41). Условие ортогональности двух функций $\varphi_k(\boldsymbol{r})$ и $\varphi_k(\boldsymbol{r})$ может быть записано в виде

$$\int \varphi_k^*(\boldsymbol{x})\varphi_{k'}(\boldsymbol{r})d^3r = \frac{1}{V}\int e^{i(k'-k)r}d^3r = \delta_{k,k'},$$

где $\delta_{k,k'}$ - аналог известного символа Кронекера в алгебре

$$\delta_{k',k} = \begin{cases} 1 & \text{при } \boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}', \\ 0 & \text{при } k \neq \boldsymbol{k}'. \end{cases}$$

(??? this is just a nonsense, here there should be a delta function, not Kroneker delta!!!!strange that some authors just write this, okay, maybe there are other strong points of this book)

3.5.2 Typical Operators in Second Quantized Form

Theory

Пусть оператор $\hat{A}$ есть оператор внешнего поля $U(r)$. Обозначим через $a^+(k), \hat{a}(k)$ операторы рождения и уничтожения частиц с импульсом $\boldsymbol{k}$. Тогда из (60.35) находим в представлении чисел заполнения

$$\hat{u} = \frac{1}{V}\sum_{k,k'} u(k-k')a^+(k')\hat{a}(k),$$

где $u(q) = \int u(r)e^{iqr}d^3r$-фурье-компонента потенциала $U(r)$.

Вторично квантованный оператор кинетической энергии $\hat{K} = \sum_i p_i/2m$ имеет в рассматриваемом представлении вид

$$\hat{\mathcal{K}} = \sum_k \frac{\hbar^2k^2}{2m}\hat{a}^+(k)\hat{a}(k) = \sum_k \frac{\hbar^2k^2}{2m}\hat{n}(k).$$

Аналогичным образом можно рассмотреть "двухчастичный» оператор $\hat{B}$:

$$\hat{B} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} B_{ij}$$

(суммирование i, j по частицам системы), Так же, как и в рассмотренном выше случае, предполагается, что все операторы $\hat{B}_{ij}$ одинаковы и равны $\hat{B}$, но действуют на

координатные волновые функции разных частиц. Наиболее важным примером оператора такого типа является полная энергия взаимодействия $\dot{H}_{\text{int}}$ системы частиц с парным взаимодействием. Если парное взаимодействие описывается потенциалом $W(r_{ij})$, то $\hat{H}_{\text{int}}$ имеет вид

$$\hat{H}_{1\text{nt}} = \frac{1}{2}\sum_{i,j} W(r_{ij}).$$

Не повторяя исходных выкладок, выпишем выражение для $\hat{H}_{\text{int}}$ через $\hat{\psi}(\boldsymbol{r})$:

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2}\iint \hat{\psi}^{+}(\boldsymbol{r}_1)\,\hat{\psi}^{+}(\boldsymbol{r}_2)\,W(\boldsymbol{r}_{12})\,\hat{\psi}(\boldsymbol{r}_2)\,\hat{\psi}(\boldsymbol{r}_1)\,d^3r_1 d^3r_2$$

или в представлении чисел заполнения состояний с импульсом $\boldsymbol{k}$

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \frac{1}{2\hat{V}^2}\sum_{\substack{k_1,k_2\\ k_1',k_2^2}} w(k_1,k_2,k_1',k_2')\,\hat{a}^{+}(k_1')\,\hat{a}^{+}(k_2')\,\hat{a}(k_2)\,\hat{a}(k_1),$$

где

$w(k_1,k_2,\boldsymbol{k}_1',\boldsymbol{k}_2') = \iint W(r_{12})\,e^{i\left(k_1r_1+k_2r_2-k_1'r_1-k_y'r_2\right)}d^3r_1d^8r_2 \cdot$ (60.45)

Переходя к новым переменным интегрирования

$$R = \frac{r_1+r_2}{2}, r = r_2-r_1, r_1 = R-\frac{r}{2}, \quad r_2 = R+\frac{r}{2},$$

получим

$$w(\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2,\boldsymbol{k}_1',\boldsymbol{k}_z') = \int W(r)e^{i\left(\left(k_2-k_1+k_2'-\boldsymbol{k}_{\tilde{z}}\right)r/2\right.}d^3r\int e^{i\left(\left(k_1+k_2-k_1'-k_2'\right)R\right)}d^3R,$$

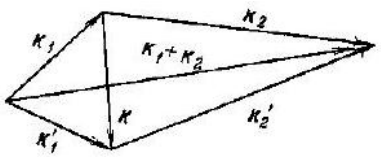
Используя условие ортонормнрованности (60.37), получим

$$w(k_1,k_2,k_1',k_2') = V\delta_{k_1+k_2}k_1+k_2'\int W(r)e^{i\left(\left(k_2-k_1+k_1'-k_2\right)r/2\right)}d^3r.$$

Наличие δ-символа показывает, что векторы k_1,k_2,k_1',k_2' должны образовывать замкнутый четырехугольник. Как видно из чертежа (рис. 72),

$$\boldsymbol{k}_1' = \boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}_2' = \boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_1'-\boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_2',$$
$$\boldsymbol{k}_2-\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2'-\boldsymbol{k}_2' = 2\boldsymbol{k},$$

т. е. при столкновении соблюдается закон сохранения импульса.



Рис, 72.

Если ввести обозначения

$$W(k) = \int W(r)e^{ikr}d^3r,$$

то формула (60.46) принимает вид

$$w(k_1,k_2,k_1',k_3') = Vw(k)\delta_{k_1+k_2,k_1'+k_2'}\cdot$$

Гамильтониан системы взаимодействующих частиц $\mathscr{H}$ в отсутствие внешнего поля равен сумме $\mathscr{K}$ и $\mathscr{H}_{\text{int}}$:

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \hat{a}^+(k)\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \frac{1}{2V}\sum_{\substack{k_1,k_2\\k_1',k_2'}} w(k)\delta_{k_1}+k_3,k_1'+k_{\text{y}}\hat{a}^{\ulcorner}\left(k_1'\right)\hat{a}^+\left(k_s'\right)\hat{a}\left(k_2\right)\hat{a}\left(k_1\right).$$

В этом выражении можно исключить δ-символ с помощью (60.47)

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \frac{1}{2V}\sum_{k_1,k_2,k} w(k)\hat{a}^+\left(k_1+k\right)\hat{a}^+\left(k_2-k\right)\hat{a}\left(k_2\right)\hat{a}\left(k_1\right).$$

Выведем в заключение формулу для вероятности перехода из одного состояния в другое в идеальном бозе- или ферми-газе под действием внешнего воздействия. Таким воздействием может быть внешнее поле или взаимодействие с частицами другого сорта (примеси, ионы решетки для электронов металла и т. д.). Как известно из квантовой механики, в приближении теории возмущений плотность вероятности перехода в единицу времени определяется формулой (см., например, [5])

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|U_{if}\right|^2\delta\left(E_f - E_i\right),$$

где индекс i обозначает начальное (initial), а индекс f конечное (final) состояние системы, U_{if} представляет собой матричный элемент возмущения, вызывающего переход, а множитель $\delta(E_f - E_i)$ обеспечивает выполнение закона сохранения энергии. Согласно формуле (60.39) имеем

$$\hat{u} = \frac{1}{V}\sum_{k,k^+} u\left(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'\right)\hat{a}^+\left(\boldsymbol{k}'\right)\hat{a}(\boldsymbol{k})$$

Операторы $\hat{a}^+(k')$ и $\hat{a}(k)$ имеют отличные от нуля матричные элементы только для переходов, в которых исчезает одна частица с импульсом k и рождается одна частица с импульсом k', т. е. происходит (неупругое) рассеяние частицы с изменением импульса.

Используя формулы (60.26), (60.31), получим

$$P_{if} = \sum_{k,k'}\sigma\left(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'\right)\hat{n}(\boldsymbol{k})\left(1\pm n\left(\boldsymbol{k}'\right)\right)\delta\left(E\left(\boldsymbol{k}'\right)-E(\boldsymbol{k})\right),$$

где верхний знак относится к бозе-газу, а нижний знак к ферми-газу ($\sigma\left(k,k'\right)$ есть произведение $u\left(k-k'\right)$ и всех постоянных множителей). В случае ферми-газа формула (60.52) дает еще одну иллюстрацию принципа Паули: если состояние $\boldsymbol{k}'$ «занято», т.е. $n(\boldsymbol{k}')=1$, то вклад этого состояния в вероятность перехода равен нулю.

В случае бозе-таза множитель $\left(1+n\left(k'\right)\right)$ указывает иа тенденцию бозонов скапливаться в одном состоянии. Чем больше $n(k')$, тем больше вероятность перехода бозонов в это состояние. Это свойство имеет непосредственное отношение к бозе-конденсации - накапливанию бозонов в состоянии с нулевой энергией при $T<T_0$

(????? додумаю это потом. ????)

Intuitive explanation of second quantization

(??? I'll think later about it)

Другое об операторах в статфизе

Если без операторов, то как? (????)

(я не знаю, как, подумал, не понял.)

3.5.3 Comparison of Approaches of Quantum SP by Wavefunction and Density Matrix

(some people just start lectures from quantum mechanics, then work with density matrix, then discuss quantum gases. Here, I'll describe, how that approach is related to the approach of just wavefunctions, which are a straightforward generalization of trajectories)

3.5.4 Origin of Operators and Second Quantization: Same Theory

(I'll delete some of it and add some of it to the previous sections later)

вторичное квантование фермионов

Рассмотрим вторичное квантование поля ферми-частиц.

Квантовомеханические волновые функции газа из N ферми-частиц можно описывать в форме разложения $\Psi = \sum\limits_{\alpha} C_\alpha \Psi_\alpha$ по системе детерминантов Слетера

$$\Psi_{\alpha,N} = \frac{1}{N!}\begin{pmatrix} \psi_{p_1}(x_1) & \psi_{p_1}(x_2) & \cdots \\ \psi_{p_2}(x_1) & \psi_{p_2}(x_2) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Здесь$\alpha = (p_1, p_2, ...), x_i = (\mathbf{r}_i, \xi_i)$ - координата и спиновая переменная i -того электрона.

(???? что там в квантмехе про это???)

Одноэлектронные волновые функции $\psi_p(x)$ принадлежат любой полной системе ортонормированных функций, характеризуемых квантовым числом p.

Например, в случае плоских волн $p_j = (\mathbf{p}_i, \sigma_j)$ - импульс и проекция спина электрона.

Далее мы будем опускать для краткости спиновые переменные во всех случаях, в которых обменное и магнитное взаимодействия электронов не играют роли.

Детерминанты Слетера образуют полную ортонормированную систему функций

$$\int d^{3N}\Psi_\alpha^+ \Psi_{\alpha'} = \delta_{\alpha,\alpha'}$$

представление чисел заполнения

Вместо громоздких детерминантов Слетера будем использовать векторы состояния

$$|\alpha\rangle = |n_{p_1}, n_{p_2}, ...\rangle$$

где n_{p_j} - число электронов в одночастичном состоянии p_j, равное нулю или единице.

По определению функции состояния ортонормированы:

$$< \alpha|\beta\rangle = \delta_{\alpha,\beta}$$

В этом пространстве все операторы физических величин записываются с помощью элементарных операторов поглощения a_p и рождения a_p^+ частицы в состоянии p :

$$a_p |1_p\rangle = z_p |0_p\rangle, \qquad a_p^+ |0_p\rangle = z_p |1_p\rangle, \qquad z_p = \pm 1$$

Здесь индекс p указывает, что именно на $p-$е состояние действует оператор.

Операторы a_p и a_p^+ эрмитово сопряжены по отношению друг к другу и полностью определяются своими, отличными от нуля, матричными элементами:

$$\langle 0_p \left| a_p \right| 1_p \rangle = \langle 1_p | a_p^+ | 0_p \rangle = z_p$$

Коэффициент $z_p = \pm 1$ можно однозначно связать с квантовым числом p, но в этом нет необходимости, поскольку в любую физическую величину этот коэффициент входит квадратичным образом $\left((z_p)^2 = 1 \right)$. Поэтому в дальнейнем мы будем его опускать.

Из принципа Паули, согласно которому в одном состоянии не может находиться больше, чем одна частица, следует, что

$$a_p^+ \left| 1_p \right\rangle = \left(a_p^+ \right)^2 \left| 0 \right\rangle = 0$$

А также легко получить (??? как), что

$$\left[a_p a_p^+ + a_p^+ a_p \right] |0_p\rangle = |\, 0_p\rangle, \quad \left[a_p a_p^+ + a_p^+ a_p \right] |1_p\rangle = |\, 1_p\rangle$$

Или в операторном виде, введя антикоммутатор $\{,\}$, запишем:

$$a_p^2 = 0, \quad \left(a_p^+ \right)^2 = 0, \quad \left\{ a_p, a_p^+ \right\} = 1$$

Введем оператор $\hat{n}_p = a_p^+ a_p$, которы называется оператором числа частиц в состоянии p, так как (????)

$$a_p^+ a_p \left| n_p \right\rangle = n_p \left| \, n_p \right\rangle$$

Свойства операторов не должны зависеть от конкретного выбора представления и должны иметь одинаковый вид д,ля любой полной системы ортонормированных функций.

Поэтому перейдем к другому базису матрицей A:

$$A_m = \sum_p A_{mp} a_p, \quad \sum_p A_{mp} A_{mp}^* = 1$$

В новом базисе должно быть как и в старом:

$$A_m^2 = \sum_{pq} A_{mp} A_{mq} a_p a_q = 0$$

Поменяем под знаком суммы обозначения импульсов и возьмем полусумму (??):

$$A_m^2 = \frac{1}{2} \sum_{pq} A_{mp} A_{mq} \left[a_p a_q + a_q a_p \right] = 0$$

Это равенство не может зависеть от выбора матрицы A. Поэтому

$$\{a_p, a_q\} = 0, \quad \left\{ a_p^+, a_q^+ \right\} = 0$$

А также если расписать

$$\left\{ A_m, A_m^+ \right\} = \sum_{pq} A_{mp} A_{mq}^* \left\{ a_p a_q^+ \right\} = 1$$

то это равенство выполняется для любой унитарной матрицы A, если $\left\{ a_p a_q^+ \right\} = \delta_{pq}$.

Таким образом, мы нашли условия на операторы:

$$\{a_p, a_q\} = 0, \quad \left\{a_p^+, a_q^+\right\} = 0 \quad \left\{a_p a_q^+\right\} = \delta_{pq} \tag{7}$$

В случае N электронов эквивалентность представлений Ψ_α и $|\alpha\rangle$ устанавливается тождеством, которое доказывается в курсах квантовой механики (????):

$$\Psi_{\alpha,N} \left|0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \phi\left(r_N\right) ... \phi\left(r_1\right) \left| \alpha, N\right\rangle$$

Обратим внимание на то, что в этом выражении справа благодаря N-кратному действию операторов уничтожения на состояние из N частиц создается состояние, не содержащее ни одной частицы - вакуумное состояние.

переход во вторичное квантование

Потребуем, чтобы оператор

$$\phi(r) = \sum_p \psi_p(r) a_p$$

имел смысл оператора уничтожения частицы в координатной точке r. Он имеет вид разложения обычной волновой функции одного электрона по плоским волнам

$$\psi_p(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ipr} \chi_\sigma(\xi)$$

Здесь явно выписана спиновая часть волновой функции электрона

$$\chi_\sigma(\xi) = \delta_{\sigma,\xi}, \quad \sigma, \xi = \pm 1$$

Отсюда - происхождение термина вторичное квантование.

Первичное квантование, т.е. замена физических величин на операторы, приводит к переходу от классической физики к квантовой.

Вторичное квантование -замена волновой функции на оператор поглощения - только эффективный математический метод, позволяющий в компактном виде записывать формулы квантовой механики систем из большого числа одинаковых частиц.

Для оператора ϕ можно найти соотношения, зная их для a_p:

$$\{\phi(r), \phi\left(r'\right)\} = 0, \quad \left\{\phi(r)^+, \phi\left(r'\right)^+\right\} = 0, \quad \left\{\phi(r), \phi\left(r'\right)^+\right\} = \frac{1}{V} \sum_p e^{ip(r-r')} = \delta\left(r - r'\right)$$

В справедливости последнего равенства можно убедиться, проинтегрировав по объему.

Покажем, что представления "первого" и "второго" квантований эквивалентны. Рассмотрим случай двух электронов с импульсами p и q, которые можно создать, если подействовать на "вакуум" $\mid 0\rangle$ двумя операторами рождения электронов:

$$\left|1_p, 1_q\right\rangle = a_p^+ a_q^+ \left| 0\right\rangle$$

Рассмотрим выражение

$$\langle 0|\phi\left(r_1\right) \phi\left(r_2\right) |1_p, 1_q\rangle = \sum_{p_1, p_2} \psi_{p_1}\left(r_1\right) \psi_{p_2}\left(r_2\right) \langle 0|a_{p_1} a_{p_2} a_p^+ a_q^+|0\rangle$$

Используя соотношения (15),(17) и нормировку "вакуума" ($\langle 0|0\rangle = 1$), находим (?????)

$$< 0 \left|a_{p_1} a_{p_2} a_p^+ a_q^+\right| 0\rangle = \delta_{p_1,q}\delta_{p_2,p} - \delta_{p_1,p}\delta_{p_2,q}$$

В результате мы получили детерминант Слетера:

$$\langle 0|\phi\left(r_1\right) \phi\left(r_2\right) |1_p, 1_q\rangle = \begin{pmatrix} \psi_q\left(r_1\right) & \psi_q\left(r_2\right) \\ \psi_p\left(r_1\right) & \psi_p\left(r_2\right) \end{pmatrix}$$

свойства основных величин после вторичного квантования

Во вторичном квантовании "норма" операторной волновой функции $\phi(r) = \sum_p \psi_p(r) a_p$

$$\hat{N} = \int d^3 r \phi^+(r)\phi(r) = \sum_p \hat{n}_p$$

есть сумма числа частиц по всем одночастичным состояниям и, следовательно, имеет смысл оператора полного числа электронов.

Оператор кинетической энергии системы электронов во вторичном квантовании имеет вид среднего значения кинетической энергии одного электрона, в котором волновая функция электрона заменена на оператор $\phi(r)$:

$$\hat{T} = \int d^3 r \phi^+(\mathrm{r}) \frac{1}{2m} [-i\nabla]^2 \phi(\mathrm{r})$$

И после интегрирования по координатам это выражение принимает ясную физическую форму суммы кинетических энергий электронов по всем импульсам

$$\hat{T} = \sum_p \frac{p^2}{2m} \hat{n}_p$$

В общем случае оператор вторичного квантования $\hat{A}^{(2)}$ любой аддитивной физической величины $A^{(1)}(r_1, ...r_N)$ должен иметь такой вид, который приводит к матричным элементам, равным значениям матричных элементов, вычисленным с использованием детерминантов Слетера (????)

$$\langle \beta, N | \hat{A}^{(2)} | \alpha, N \rangle = \int d^{3N} r \Psi_\beta^+ A^{(1)}(r_1, ...r_N) \Psi_\alpha$$

Это равенство выполнятся тождественно, если оператор вторичного квантования выражается формулой

$$\hat{A}^{(2)} = \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \phi^+(r_1) ... \phi^+(r_N) A^{(1)}(r_1, ...r_N) \phi(r_N) ... \phi(r_1)$$

В этом легко убедиться, если подставить (30) в (29) и применить соотношение (25).????)

гамильтониан во вторичном квантовании

Теперь мы можем записать гамильтониан системы электронов во внешнем поле U, который имел вид $H^{(1)} = \sum_{n=1}^{N} h_n$, $h_n = \frac{\hat{p}_n^2}{2m} + U(r_n)$ в представлении вторичного квантования:

$$\hat{H}^{(2)} = \frac{1}{N!} \int d^{3N} r \phi^+(r_1) ... \phi^+(r_N) \quad \sum_{n=1}^{N} h_n \phi(r_N) ... \phi(r_1)$$

Преобразуем: все члены суммы по n равны друг другу, и после замены под знаком интегралов нумерации координат получаем:

$$\hat{H}^{(2)} = \frac{1}{(N-1)!} \int d^{3N} r \phi^+(r_1) ... \phi^+(r_{N-1}) \phi^+(r_N) \phi(r_N) \phi(r_{N-1}) ... h_1 \phi(r_1)$$

(???????)

Нам необходимо знать действие этого гамильтониана на подпространство состояний системы из частиц N:

$$\hat{H}^{(2)}|\alpha,N\rangle = \frac{1}{(N-1)!}\int d^{3(N-1)}r\phi^{+}\left(r_1\right)...\phi^{+}\left(r_{N-1}\right) \left\{\int d^3r_N\phi^{+}\left(r_N\right)\phi\left(r_N\right)\right\} \phi\left(r_{N-1}\right)...h_1\phi\left(r_1\right)|\alpha,N\rangle$$

Здесь на нижней строке выделено состояние, которое построено действием (N -1) операторов уничтожения на состояние из N частин, т.е. состояние из олной частиIы.

А на предылутей строке в фигурных скобках стоит оператор числа частиц (см.(26)), который по отношению к любому состоянию из одной частицы равен единице. Вы черкнув в интеграле (34) оператор числа частиц, получаем

$$\hat{H}^{(2)}|\alpha,N\rangle = \frac{1}{(N-1)!}\int d^{3(N-2)}r\phi^{+}\left(r_1\right)...\phi^{+}\left(r_{N-2}\right) \left\{\int d^3r_{N-1}\phi^{+}\left(r_{N-1}\right)\phi\left(r_{N-1}\right)\right\} \phi\left(r_{N-2}\right)...h_1\phi\left(r_1\right)|\alpha,N\rangle$$

В этом выражении оператор числа частиц (в фигурных скобках) действует уже на состояние из двух частит и равен 2. Следуютая пара операторов рождения и поглотения опять образует оператор числа частиц и равен 3. Повторяя эту операцию $(N-1)$ раз, мы приходим к интегралу по координатам одной частицы

$$\hat{H}^{(2)}\left|\alpha,N\right\rangle = \int d^3r\phi^{+}\left(r_1\right)h_1\phi\left(r_1\right)\left|\alpha,N\right\rangle$$

Опустив в этом равенстве вектор состояния $|\alpha,N\rangle$, получаем оператор энергии системы электронов в координатном представлении:

$$\hat{H}^{(2)} = \int d^3r\phi^{+}\left(r_1\right)h_1\phi\left(r_1\right); \qquad h_1 = ...$$

Применив разложение (????????) (18), находим энергию электронов в импульсном представлении

$$\hat{H}^{(2)} = \sum_p \frac{p^2}{2m}\hat{n}_p + \sum_{pq} a_p^{+}U_{pq}a_q$$

здесь первый член - оператор кинетической энергии, второй - потенциальной.

Каждый член этой суммы описывает процесс рассеяния электрона на внешнем потенциале, который во вторичном квантован ии выглядит как последовательность исчезновения электрона с импульсом q и рождения с импульсом p. Амплитуда этого перехода определяется матричным элементом

$$U_{pq} = \int d^3r\psi_p^{*}(r)U(r)\psi_q(r)$$

части гамильтониана во вторичном квантовании

Теперь рассмотрим, как можно найти вид части гамильтониана системы, обусловленной парным взаимодействием частиц друг с другом, во вторичном квантовании. Изначально она имела вид:

$$V = \frac{1}{2}\sum_{m,n} V\left(r_m - r_n\right)$$

Просто используем формулу для оператора во вторичном квантовании, получим выражение:

$$\hat{V}^{(2)} = \frac{1}{2(N-2)!}\int d^{3N}r\phi^{+}(r_1)...\phi^{+}(r_{N-1})\left\{\phi^{+}(r_N)\phi(r_N)\right\}$$
$$\phi(r_{N-1})...V(r_1-r_2)\phi(r_2)\phi(r_1)$$

Такое выражение нам уже встречалось, так что

Повторив процелуру исключения оператора числа частит $(N-2)$ раз, как в (33)-(36), находим, что во вторичном квантовании гамильтониан взаимодействия частиц имеет форму диагонального матричного элемента от энергии взаимодействия двух частиц, но с волновыми функциями имеютими операторную природу

$$\hat{V}^{(2)} = \frac{1}{2}\int d^{3}r\phi^{+}(r_1)...\phi^{+}(r_2)V(r_1-r_2)\phi(r_2)\phi(r_1)$$

В импульсном представлении гамильтониан взаимодействия равен

$$\hat{V}^{(2)} = \frac{1}{2}\sum a^{+}_{p_1}a^{+}_{p_2}(p_1,p_2|V|p_3,p_4)a_{p_3}a_{p_4}$$

Кажлый член этой суммы описывает рассеяние двух электронов друг на друге $(p_3,p_4\to p_1,p_2)$ с амплитудой рассеяния

$$(p_1,p_2|V|p_3,p_4) = \int d^3r_1d^3r_2\psi^{*}_{p_1}(r_1)\psi^{*}_{p_2}(r_2)V(r_1-r_2)\psi_{p_3}(r_2)\psi_{p_4}(r_1)$$

Подставляя в эту амплитуду явный ви д одночастичных волновых функций (19) и учитывая, что кроме интегрирования по координатам r_1,r_2 следует суммировать по спиновым переменным ξ_1,ξ_2, получаем

$$(p_1,p_2|V|p_3,p_4) = \frac{1}{V^2}\delta_{\sigma_1,\sigma_4}\delta_{\sigma_2,\sigma_3}\int d^3r_1d^3r_2e^{-i(p_1-p_4)r_1}e^{-i(p_2-p_3)r_2}V(r_1-r_2)$$

Обратим внимание,, что потенциал взаимодействия электронов не зависит от спиновых переменных, а зависит только от расстояния между электронами. Поэтому при столкновени и спин кажлого электрона не меняется: электрон, переходятий из состоянияp_4 в p_1, сохраняет спин σ_1, а второй электрон сохраняет спин σ_2

В дальнейшем, чтобы не путать обозначения лля потенциала взаимодействия и объема, которые обозначены одной буквой, положим объем системы равным единице $(V=1)$

Перейдем к новым переменным $r = r_1 - r_2, r_2$. Интеграл по r_2 приводит к закону сохранения суммарного импульса сталкивающихся частиц

$$\int d^3r_2e^{-i(p_1+p_2-p_3-p_4)r_2} = \delta_{p_1+p_2,p_3+p_4}$$

а интеграл поr имеет смысл матричного элемента от потенциала взаимодействия:

$$V_q = \int d^3re^{-iqr}V(r), \quad q = p_1-p_4$$

Таким образом, часть гамильтониана, содержащая взаимодействие электронов в представлении чисел заполнения имеет вид (????):

$$\hat{V}^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{p_1,p_2,p_3,p_4,\sigma_1,\sigma_2}\delta_{p_1+p_2,p_3+p_4}a^{+}_{p_1\sigma_1}a^{+}_{p_2\sigma_2}V_{q=p_1-p_4}a_{p_3\sigma_2}a_{p_4\sigma_1}$$

(?????)

Интеграл V_q для экранированного кулоновского взаимодействия электронов

$$V(r) = \frac{e^2}{r} e^{-\kappa r}$$

равен

$$V_q = \frac{4\pi e^2}{q^2 + \kappa^2}$$

В модели короткодействуютего потенциала имеем

$$V(r) = -\lambda\delta(r), \quad V_q = -\lambda$$

(????) и что с этим делать собственно???????

вторичное квантование бозонов

различные модели во вторичном квантовании

обзор того, что нас далее ждет.
и как раз наработаем примеры

3.5.5 Density Matrix formalism of Statistical Physics

Do we really need density matrices in SP?

(top 1 question)

Density Matrices by Kubo

Definition: Let $\psi_{\alpha'}, \psi_{\alpha''}, \ldots$ be the quantum states of the system under consideration and let $\psi^*_{\alpha'}, \psi^*_{\alpha''}, \ldots$ be their Hermitean conjugates. They are mutually orthogonal and are normalized, namely,

$$(\psi^*_{a'}, \psi_{\alpha''}) = \delta_{a'a''} \quad (\langle\alpha'|\alpha''\rangle = \delta_{\alpha' a''}) \tag{2.35}$$

If w_α gives the probability that the system is found to be in the state α, then the statistical properties of the system are represented by the operator †

$$\rho = \sum_\alpha w_\alpha \psi_\alpha \psi^*_\alpha = \sum_\alpha |\alpha\rangle w_\alpha \langle\alpha| \tag{2.36}$$

The probability w_α is normalized as

$$\sum_\alpha w_\alpha = 1$$

The operator defined by (2.36) is called a density matrix (sometimes, the normalization condition may not be fulfilled and yet the operator ρ is called the density matrix).

Let $\varphi_n \equiv |n\rangle (n = 1, 2, \ldots)$ be an arbitrary ortho-normal system in Hilbert space. Then the density matrix (2.36) is represented in this basis by

$$\langle n|\rho|m\rangle = \sum_\alpha \langle n|\alpha\rangle w_\alpha \langle\alpha|m\rangle \tag{2.37}$$

By (2.37) one may write

$$\mathrm{Tr}\,\rho \equiv \sum_{\alpha} w_\alpha = 1 \left(= \sum \langle n|\rho|n\rangle\right) \tag{2.38}$$

where Tr means the diagonal sum or the trace of a matrix or an operator.

Similarly it operates on a vector ψ^* in the conjugate space as

$$\psi^* \cdot \psi_\alpha \psi^*_\alpha = (\psi^* \psi_\alpha)\, \psi_{v^*}$$

In Dirac's notation we may write $\psi_\alpha \equiv |\alpha\rangle$, $\quad \psi^*_x \equiv \langle \alpha^*|$, and so

$$\begin{aligned} (\psi'^*_\alpha \psi''_\alpha) &= \langle \alpha'|\alpha''\rangle \\ \psi_\alpha \psi^*_\alpha \cdot \psi \equiv |\alpha\rangle\langle\alpha|\psi\rangle, &\quad \psi^* \psi_{\alpha\alpha^*}\psi \equiv \langle\psi^*|\alpha\rangle\,\langle\alpha| \end{aligned}$$

This way of writing the equations of operators and vectors is very convenient once one gets used to it.

Remember that such a diagonal sum is independent of the choice of the basic orthonormal system used to represent an operator as a matrix.

Expectation value of a dynamical quantity: For a statistical ensemble described by a given density operator ρ, the expectation value or the average of a dynamical quantity A is given by

$$\bar{A} = \sum w_\alpha \langle\alpha|A|\alpha\rangle = \mathrm{Tr}\,\rho A \tag{2.39}$$

where $\mathrm{Tr}\,\rho A$ is the trace of the product of ρ and A, namely the diagonal sum of the product matrix of the matrices representing ρ and A in a certain representation.

The density matrix to represent a micro-canonical distribution has the form

$$\begin{aligned} \rho_E &= \sum_{E<E'<E+\delta E} \frac{\phi_{E'}\phi^*_{E'}}{W(E,\delta E)} \\ &\equiv \sum_{E<E'<E+\delta E} \frac{|E'\rangle \cdot \langle E'|}{W(E,\delta E)} \end{aligned} \tag{2.40}$$

where $\phi_{E'} = |E'\rangle$ is the eigenvector corresponding to the eigenvalue E' of the system.

The density matrix to represent a canonical distribution has the form

$$\begin{aligned} \rho &= Z^{-1} \cdot \mathrm{e}^{-\beta\mathscr{H}} \quad (\beta = 1/kT) \\ &\equiv Z^{-1} \cdot \sum_{E'} \mathrm{e}^{-\beta E'} \phi_{E'}\phi^*_{E'} \\ &\equiv Z^{-1} \cdot \sum_{E'} \mathrm{e}^{-\beta E'}\, |E'\rangle\,\langle E'| \end{aligned} \tag{2.41}$$

where $\phi_{E'} = |E'\rangle$ is an eigenvector of the Hamiltonian $\mathscr{H}$, i.e.,

$$\mathscr{H}\phi_{E'} = E'\phi_{E'} \quad (\mathscr{H}\,|E'\rangle = E'\,|E'\rangle)$$

and

$$Z = \mathrm{Tr}\,\mathrm{e}^{-\beta\mathscr{H}} \equiv \sum_{E'} \mathrm{e}^{-\beta E'} \tag{2.42}$$

[0]† An operator of the form $\psi_\alpha\psi^*$ operates on a vector ψ in Hilbert space in such a way that

$$\psi_\alpha \psi^*_\alpha \cdot \psi = \psi_\alpha\,(\psi^*_x \psi)$$

is the partition function of the system.
Note: In a canonical distribution, the average value of a dynamical variable A may be written as

$$\bar{A} = \frac{\mathrm{Tr}\, A \exp(-\beta \mathscr{H})}{\mathrm{Tr} \exp(-\beta \mathscr{H})} \tag{2.43}$$

This corresponds to

$$\bar{A} = \frac{\int \mathrm{e}^{-\beta \mathscr{H}} A(p,q) \mathrm{d}\Gamma}{\int \mathrm{e}^{-\bar{*}}\, \mathrm{d}\Gamma} \tag{2.44}$$

in classical statistical mechanics. In fact, one can prove that the trace operation goes into an integral in phase space over in the limit of $h \to 0$ (see: problem 33).

The expression (2.43) is very important in applications of quantum statistical mechanics. The traces may be calculated in some cases using explicit matrix representation by choosing a certain basis in Hilbert space of the system, or may be, under certain circumstances, more conveniently calculated by direct operational calculation without referring to a particular representation.

How exactly the density matrix look like?

(???)

смешанное представление в квантовой механике

(???? a strange, useless theory, which I haven't used yet, but I'll look at Raygorodsky's book later about it)

Переход к смешанному представлению осуществляется следующим образом. В матрице плотности, взятой в координатном представлении, совершается переход к новым пространственным переменным, равным полусумме и разности старых переменных. Для одночастичной матрицы плотности такому переходу соответствуют соотношения:

$$\mathbf{R} = \tfrac{1}{2}\left(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2\right), \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$$
$$\langle \mathbf{r}_1, \sigma_1 | \rho | \mathbf{r}_2, \sigma_2 \rangle \to \left\langle \mathbf{R} + \tfrac{\mathbf{r}}{2}, \sigma_1 | \rho | \mathbf{R} - \tfrac{\mathbf{r}}{2}, \sigma_2 \right\rangle$$

Здесь σ_1 и σ_2 - спиновые переменные. Далее совершается преобразование Фурье по переменной r

$$f_{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{p}, \mathbf{R}) = \int d\mathbf{r} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right) \left\langle \mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}, \sigma_1 | \rho | \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}, \sigma_2 \right\rangle$$

Функция $f_{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{p}, \mathbf{R})$ называется равновесной квантовой функцией распределения Вигнера. Формула обратного преобразования имеет вид

$$\langle \mathbf{r}_1, \sigma_1 | \rho | \mathbf{r}_2, \sigma_2 \rangle = \int \frac{dp}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left[\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\left(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\right)\right] f_{\sigma_1\sigma_2}\left(\mathbf{p}, \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}\right)$$

В общем случае квантовая функция распределения Вигнера не является положительно определенной и поэтому не может рассматриваться как вероятность реализации определенных состояний. Однако проинтегрированная по импульсной переменной функция распределения Вигнера дает распределение по пространственным координатам. Проинтегрированная по пространственной переменной, она дает распределение по импульсу.

Функция распределения Вигнера позволяет записать основные соотношения квантовой статистической механики в виде, формально аналогичном соотношениям классической статистики. Это не относится к спиновым переменным, для которых нет классического аналога.

Все фигурирующие величины в смешанном представлении остаются матрицами в спиновом пространстве. Спиновые индексы при использовании функции распределения Вигнера обычно в явном виде не выписываются.

применения

пока что я не знаю.
райгора решать нужно

3.5.6 Density of States

Обсудим подробно плотность состояний.

Когда может быть не сферически симметричный слой?

3.6 Methods for Typical Mathematical Transformations

(see section of problems with it for now)

Why do I write it in the section of fundamentals? Because I introduced here general formulas, but to use them, some also typical methods are assumed. These methods are not specific for some type of models, and without them general formulas will not give much understandable, only some big expressions. So, this is the continuation of the basic concepts of SP introduced before.

3.6.1 Averaging, Wick's Theorem

(here, there will be the main section about it with several proofs and examples of applications in SF. now it is written in some other sections)

3.6.2 Methods for Evaluation of Traces

(!!!write them)

Evaluation of the trace

(??? I'll discuss in detail, how it works???)

3.6.3 Methods of Numerical Derivative of Complex SP Expressions

(write what to do if we have some derivatives, see section of problems for now)

3.6.4 Methods of Analytical Approximation of Integrals

(I have no idea how to do these analytically, but later I'll collect some methods)

3.6.5 Other Useful Methods for Operators

(!!!write them. there are a lot of them)

3.7 Temperature

3.7.1 Definition of a Temperature

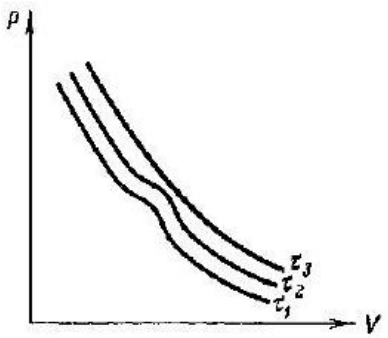
Теория

В предыдущем параграфе мы уже пользовались понятием температуры, считая его интуитивно ясным. Введем температуру теперь более логичным, аксиоматическим путем.

Исходиым пуиктом для введения понятия температуры является весьма субъективный и расплывчатый терыин - степень нагретости тела. Мы можем придать ему, однако, более объективный смысл, пюльзуясь тем, что существует целый ряд легко измеримых физических параметров, зависящих от степени нагретости. Примерами таких параметров могут служить: длина столбика жидкой ртутн в стеклянной трубке, давление газа в сосуде с неизменным объемом, сопротивление проводника, излучательная способность накаленного тела и т. д. Измерение любого такого параметра может служить осиовой для создания эмпирического термометра. При этом шкала измерения условной или эмпирической температуры может быть выбрана пронзвольно. Например, при пользовании ртутным термометром мы можем назвать условной температурой длиiу столбика ртути, нзмеренную в любых единицах, или любую монотонно возрастающую функцию этой длины. Заметим также, что каждый эмпирический термометр имеет ограниченную (хотя бы с одной стороны) область пригодности. Так, нижняя граннца пригодности ртутного термометра определяется точкой затвердевания ртути, ннжняя граница пригодности газового термометра - точкой конденсации газа, верхняя граница применимости термометра сопротивления - точкой плавления (или кипения) металла и Т, д. Благодаря тому, что эти облтасти пригодности частично перекрываются, мы можем, выбрав за основу какой-то один эмпирический термометр, определить условную температуру по некоторой произвольной шкале в весьма шнроких пределах.

Введем теперь понятие термостата. Мы будем обозначать этим термином тело, масса которого велнка по сравнению с любыми пробными телами, с которыми мы будем приводить его в контакт. Это значит, что, с одной стороны, при соприкосновении с пробными телами условная температура термостата не меняется и, с другой стороны, по истечении небольшого времени релаксации любое пробное тело, приведенное в контакт с термостатом, принимает его температуру.

Поместим в термостат сосуд с газом и будем с помощью поршня изменять его объем, измеряя одновременно давление. Если мы буден наносить полученные результаты в виде точек на (P, V) плоскости, то мы получим кривую (нзотерму), вид которой существенно завнсит и от сорта газа и от условной температуры термостата, Меняя условную температуру термостата и повторяя каждый раз описанную выше процедуру, мы получим систему изотерм, соответствующих разным условным температурам газа (рис. 1).



Рнс. 1.

Запишем уравнения изотерм с номерами $1, 2, \ldots$ в виде $\varphi_1(P,V) = 0, \varphi_2(P,V) = 0, \ldots$ Условимся при этом нумеровать изотермы так, чтобы увеличение номера n соответствовало повышению условной температуры.

Перейдем теперь к бесконечно густой сетке изотерм, считая, что при переходе от одной изотермы к соседней условная температура термостата (а, следовательно, и газа) меняется бесконечно мало. Тогда номер изотермы следует заменить непрерывно меняющимся паранетром τ, в качестве которого мы и будем брать условную (эмпирическую) температуру.

Пусть изотерма, соответствующая условной температуре τ, описывается уравнегием $\Phi(\tau|P,V) = 0$. Решая это неявное уравнение относительно τ, получим $\tau = \tau(P,V)$. Опыт показывает, что изатермы одного и того же газа никогда не пересекаются и, следовательно, условная температура является однозначной функцией состояния.

Заметим, что условная температура может быть введена не еднистенным образом. Наряду с условной температурой τ с такнм же правом мы можем ввести в качестве условной температуры любую монотонно возрастающую и непрерывную функцию $\tau' = f(\tau)$. Это соответствует изменению (в общем случае нелниейному) температурной шкалы.

Опыт показывает также, что вдали от точек сжнжения газа (при высоких температурах и низких давлениях), т. е. в области, где газ может считаться идеальным, изотермы представляют собой равнобоцные гиперболы с уравнением $PV = \text{const}$, и следовательно, условная температура есть функция от пронзведения PV, т. е. $\tau = \tau(PV)$

Итак, обобщая данные опыта, мы вводим следующий постулат принцип memпературь: сущеетоует (не единственная) функция состолния системо, которая остается постоянной при любон процессе, протекаюиеен в термостате, называемая условной memпepamypoй.

Для газов условная температура может рассматриваться как функция P и $V, \tau = \tau(P,V)$. Для идеальных газов τ зависит только от пронзведения PV, т. е. $\tau = \tau(PV)$.

Как догадаться, что есть температура?

(очень важныей вопрос)

3.7.2 Temperature in Molecular Kinetic Theory

(discuss that it is a kinetic energy. but here, the experiment is required to relate two definitions of pressure, so it is not very fundamental)

3.7.3 Absolute Temperature and Ansolute Entropy

Теория

В предыдущих параграфах мы определили условную температуру и условную энтропию с точностью до преобразований $\tau' = f_1(\tau)$ и $\sigma' = f_2(\sigma)$, где f_1 и f_2 - монотонно возрастающие и непрерывные функции своих аргументов.

Произвол в выборе условной температуры и условной энтропии может быть, однако, устранен следующим образом.

Условием взаимной однозначности соответствия пар значений (P,V) и (τ,σ) (для двух бескоиечно малых областей (P,V) и (τ,σ) плоскостей) является, как известно, отличие якобиана преобразования $J = \partial(P,V)\cdot(\tau,\sigma)$ от нуля и от бесконечности: $J \neq 0$, $1/d \neq 0$ (см. «Математическое приложение», п. А).

Геометрический смысл якобиана заключается в том, что его модуль дает коэффициент изменения элемеитарной площади при переходе от $(P,V)\cdot$ К(τ,σ)-плоскости

$$dPdV \to |J| d\tau d\sigma.$$

Если мы потребуем полного равноправия (P, V) - и (τ, σ)-плоскостей, то естественно наложить требование, чтобы якобиан J равнялся единице. Такая нормнровка якобиана приводит к определениому выбору (с точностью до начала отсчета и масштаба) температурной и энтропийной шкал. Температуру и энтропию, отсчитанные по этим шкалам, мы будем называть абсолютной температурой T и абсолютной энтропцей S (в последующих параграфах мы будем для краткости слово «абсолютная» опускать).

Заметнм, забегая вперед, что существуют термодинамические системы, для которых калибровка абсолютной температуры и абсолютной энтропии с помощью соотношения $J = \partial(T, S)/\partial(P, V) - 1$ возможна не на всей (P, V)-плоскости. Примером такой системы является жидкая вода (см. \$ 17) и некоторые другие жидкости, представляющие, однако, весьма немногочисленные исключения.

Условне $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ нозволяет определить температуру и энтропию как фунини давления и объема для любой термодинамической системы, для которой нзвестны уравнения изотерм и адиабат. Мы используем в качестве рабочего вещества для калибровкн абсолютной температуры и абсолютной энтропии совершенный газ. Так как для него температура зависит только от PV, а энтропия от PV^γ, то, обозначая $PV = x, PV^\gamma = y$, имеем $T = T(x)$, $S = S(y)$ и

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = T'S'(\gamma - 1)y = 1, \quad T' = \frac{1}{S'(\gamma - 1)y}.$$

Здесь символами T' и S' обозначеиы производные $T(x)$ и $S(y)$ по их аргументам. Так как в (4.1) правая часть завнсит только от у. а левая только от x, то каждая из них равна одной и той же постоянной l/R. Тогда получаем уравнения

$$T'(x) = \frac{1}{R'}, \quad S'(y) = \frac{R}{(\gamma - 1)y},$$

интегрируя которые находим

$$T = \frac{x}{R} + \theta = \frac{PV}{R} + \theta,$$
$$S = \frac{P}{\gamma - 1} \ln y + C = \frac{R}{\gamma - 1} \mathrm{lu}(PVv) + C,$$

где θ и C - постоянные ннтегрирования.

Поскольку удобно в качестве аргумента у логарифма иметь безразмерное число, выберем постоянную C равной $S_0 - \frac{R}{\gamma - 1} \ln (P_0 V_0^\gamma)$. Тогда

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left(\frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma} \right) = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left[\frac{(T - \theta) V^{\gamma - 1}}{(T_0 - \theta)\, V_0^{\gamma - 1}} \right] = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left[\frac{(T - \theta)^\gamma P^{1 - \gamma}}{(T_0 - \theta)^\gamma\, P_v^{1 - \gamma}} \right],$$

где S_0, P_0, V_0, T_0 - параметры некоторого произвольного состояния.

Таким образом, мы определили абсолютную температуру и абсолютную энтропюю с точностью до начала отсчета (постоянные θ и S_0). Постоянная энтропии в термодинамике остается произвольной и может быть найдена только в статистической физнке (см. §40).

В противоположность этому постоянная θ, как мы убедимся в §8, однозначно определяется требованием постоянства теплоемкости C_V и оказывается равной нулю: $0 = 0$.

В дальнейшем вплоть до \$8, в котором это утверждение будет доказано, мы будем пользоваться этим выбором начала отсчета температуры. В частности, формулы для S, $S - S_0$ примут вид

$$PV = RT, \quad S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{PV^\gamma}{P_0 V \gamma} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{TV^{\gamma-1}}{T_0 V \gamma - 1} = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T^\gamma P^{\mathrm{I}-\gamma}}{T_0^\gamma P_\theta^{1-\gamma}}.$$

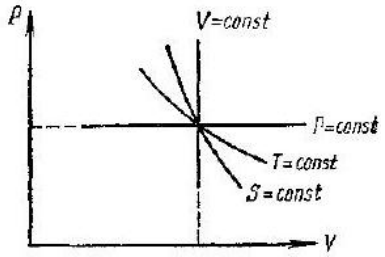
Постоянная R определяет пишь масштаб шкал темлературы и энтропии, и если выбрать $R = 8,31 \cdot 10^7$ зра/град $\cdot$ моль, шкала температуры совпадет со шкалой Кельвина.

Мы определили, таким образом, абсолютную температуру и абсолютную энтропию для ндеальных газов.

Растространение понятия температуры на любые термодинамичсские системы может быть теперь проведено трнвиальным способом. Пусть имеется термостат, рабочим веществом которого является идеальный газ. Приводя в контакт с ним любое тело, мы, по определению, сообщае этому телу температуру термостата. По существу это означает, что мы уславливаемся измерять температуру любой системы!газовым термометром (с идеальным газом в качестве рабочего тела) или, что то же самое, любым эмпирическим термометром, но проградуированным с пюмощью газового.

Вопрос о том, как распространить понятие абсолютной энтропии на любые термодинамические системы, мы рассмотрим в \$ 10.

Найдем вид изохор, изобар, нзотерм и изоэнтроп (адиабат) на (P, V) - и (T, S)-плоскостях для частного случая совершенного газа.



Рнс, 3.

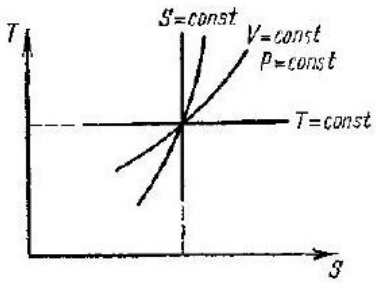


Рис. 4.

На (P, V) плоскости линии $V = \text{const}$, $P = \text{const}$, $T = \text{const}$, $S = \text{const}$ изображень на рис. 3 (уравнение изотермы: $PV = \text{const}$, уравнение изоэнтропы $PV^Y = \text{const}$)

У равнения изохоры и изобары на (T, S)-плоскости получим, выразив P ин V через T и S с помощью уравнений

$$PV = RT, \quad PV^\gamma = \text{ const } e^{(\gamma-1)S/R}.$$

Исключая из этих уравнений давление или объем, получим сеМейства изохор и изобар на (T, S)-плоскости:

при
при

$$V = \text{ const}$$

$$T = T_1(V)e^{(\gamma-1)S/R}$$
$$P = \text{ const } T = T_2(P)e^{(\gamma-1)S/\gamma R}$$

где $T_1(V)$ и $T_2(P)$ имеют размерность температуры ($T_1(V) \sim V^{1-}$, $T_2(P) \sim P^{r-1/y}$)
На (T, S)-плоскости мы имеем две системы экспонент (рис. 4). Так как $\gamma > 1$, изохоры круче наклонены к оси S, чем изобары.

3.7.4 Limiting Temperatures

(нужно будет или будет время - продумаю это лучше!ну вот есть приколы и что, ничего больше, можно и не тратить время.)

Суть

Limiting and Negative Temperatures are exotic situations.
(??? Don't understand them yet)

Теория по Румеру Рывкину

Подавляющее большинство физических систем, с которыми приходится иметь дело в статистической физике, - мы будем в дальнейшем их называть нормальными системами - обладают следующими двумя свойствами: 1) они имеют неограниченный сверху спектр энергий (хотя бы потому, что кинетическая энергия неограничена по величине, а любая система состоит из движущихся частиц), 2) плотность числа состояний с данной энергией $g(E_i)$ возрастает с ростом энергии по степенному закону (например, для идеального газа, как мы видели в par. 46, $g(E) \sim d\Gamma/dE \sim E^{(3N/2)-1}$). Для таких систем температура обязана быть положительной и может принимать любые значения в интервале $0 \leqslant T < \infty$. Действительно, сходимость ряда для статистической суммы $Z = \sum_i g(E_i)\, e^{-E_i/kT}$, во-первых, требует выполнения неравенства $T \geqslant 0$ и, во-вторых, при выполнении этого условия, допускает любые положительные значения температуры T, так как степенной рост функции $g(E_i)$ при любой T более чем компенсируется экспоненциальным убыванием множителя $e^{-E_i/hT}$. Можно, однако, представить себе «особые» физические системы, для которых условня 1) и 2) нарушаются.

Рассмотрим несколько возможных «аномальных» систем:

Anomalous system A.

Пусть $g(E_i)$ растет при большнх энергнях не по степенному, а по показательному закону: $g(E_i) \sim e^{aE_i} (a > 0)$. В этом случае общнй член ряда в выражении для Z ведет себя при больших E_i как $e^{(a-1/kT)}E_i$ и для сходимости этого ряда необходимо выполнение условия $0 \leqslant T < 1/ak$. Таким образом, температура является положительной, но существует предельная температура $T_{\text{пр}} = 1/ak$, выше которой система не может быть нагрета.

Рассмотрим теперь систему, в которой плотность числа состояний $g(E_i)$ не растет, а убывает с ростом энергии. Если $g(E_i)$ убывает по степенному закону, то свойства

такой системы, как нетрудно видеть, совпадают со свойствами нормальной системы, и для интервала изменения температуры по-прежнему имеем $0 \leqslant T < \infty$.

Anomalous system Б.

Если $g(E_i)$ при больших значениях E_i убывает по показательному закону $g(E_i) \sim e^{-\alpha E_i}$, то общий член ряда для статистической суммы Z ведет себя при больших E_i как $e^{-(a+1/kT)E_i}$. Тогда условием сходимости этого ряда является выполнение неравенства

$$a + \frac{1}{T} = \frac{kTa + 1}{kT} \geqslant 0.$$

Отсюда имеем либо $T \geqslant 0$, лнбо $T < -1/ak$, т. е. для такой системы температура может быть как положительной ($0 \leqslant T < \infty$), так и отрицательной, причем в последнем случае существует отрицательная предельная температура $T_{np} = -1/ak$, выше которой система не может быть нагрета ($-\infty < T < T_{\text{mp}}$).

Anomalous system B.

Мы можем представить себе систему, у которой спектр энергий ограничен сверху и сущеетвует максимальная энергия $E_{\max}$. Такую систему можно рассматривать как предельный случай системы Е, когда параметр а обращается в ∞, а $g(E_i)$ обращается в нуль, начиная с $E_i = E_{\max}.M$ Мы увидим, что этот случай представляется наиболее интересным с точки зрения практичсских приложений. В этом случае ряд для Z превращается в конечную сумму и Z имеет конечное значение при любых T, как положительных, так и отрицательных, и для диапазона изменения температуры имеем устовне $-\infty < T < \infty$.

Для того чтобы выяснить физическнй смысл предельных и отрицательных температур, проследим, как меняетея с изменеинем температуры статистическая сумма Z, вероятность значения энергии E_i и средняя энергня $\bar{E}$, определяемые соответствению формуламн

$$Z = \sum_i g(E_i)\, e^{-E_i/kT},$$

$$W(E_i) = \frac{g(E_i)\, e^{-E_i/kT}}{Z},$$

$$\bar{E} = \frac{\sum\limits_i g(E_i)\, E_i e^{-E_i/kT}}{Z},$$

как дляя нормальных систем, так и в случаях А, В, В.

Нормальная система.

В этом случае имеем при $T \to 0°\text{K}$

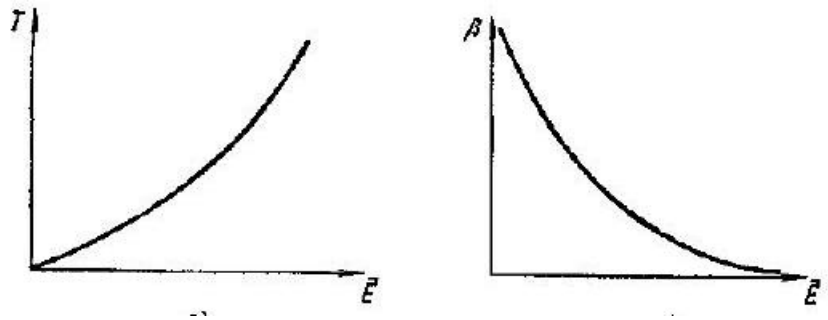
$$Z \to g(0), W(E_i) = \delta_{t,i}, \quad \bar{E} \to 0$$

(так как при $T \to +0°\text{K}$ все экспоиенты $e^{-E_i/kT} \to 0$, кроме экспоненты с $E_i = E_1 = 0$, которая равна еднннце). Это значит, что при $T \to 0°\text{K}$ система с достоверностью имеет нулевую энергию. При $T > 0°\text{K}$ экспоненты $e^{-i'/kT}$ являются убывающими, т. е. вероятность более высоких значений энергии меньше, чем вероятность более низких значений. Наконец, при $T \to \infty$ имеем $e^{-E_i/kT} \to 1$, т. е. все состояния системы становятся

равновероятнымн (независнмымн от энергнн) и ряд для статнетической суммы становнтся расходящнмся. Имеем при $T \to \infty$

$$Z \to \sum_i g(E_i), \qquad W(E_i) \to \frac{g(E_i)}{\sum\limits_i g(E_i)}, \qquad \bar{E} \to \frac{\sum\limits_i E_i g(E_i)}{\sum\limits_i g(E_i)} = \infty$$

(так как ряд, стоящий в числителе, расходится сильиее, чем ряд, стоящий в знаменателе).



Рнс, 68.

На рнс. 68 нзображено поведение средией энергии, как функнии температуры (рнс. 68, a) и температурной переменной $\beta = 1/kT$ (рис. 68,6).

Случай А.

Будем для простоты считать, что формула $g(E_i) = e^{aE_i}$ имеет место для всех энергнй (и большнх и малых) и, следовательно, $Z = \sum\limits_i e^{(a-1/kT)E_i}, W(E_i) = \frac{e^{(a-1/kT)E_i}}{2}, \bar{E} = \frac{\sum\limits_i E_i e^{(a-1/kT)E_i}}{Z}$.

При $T \to +0°\text{K}$ возникает то же положение, что и в случае нормаль. ной системы, т. е.

$$e^{(a-1/kT)E_i} \to \delta_{i,\hat{i}}$$

и, следовательно,

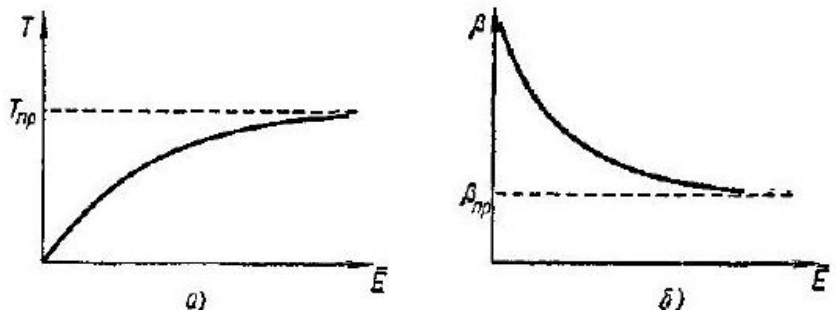
$$Z \to 1, \quad W(E_l) \to \delta_{i,\hat{1}}, \quad \bar{E} \to 0.$$

система с достоверностью имеет нулевую энергню.

при $T > 0°\text{K}$ вероятность различных состоянй падает с ростом E_i, но в отличие or нормальных систем равновероятность всех состоянй достнгается уже при $T \to T_{\text{пр}} = 1/ak$ (при этом все экспоненты $e^{(a-1/kT)E_{i\to 1}}$ и статистическая сумма при $T = T_{\text{пр}}$ становится расходящейся

$$\mathcal{Z} \to \sum_i 1, \quad W(E_i) \to \frac{1}{\sum\limits_i 1}, \quad \bar{E} \to \frac{\sum\limits_i E_i}{\sum\limits_i 1} = \infty.$$

Зависнмость $\vec{E}$ от T и от β нлююстрируется рнс. 69.



Рнс. 69,

Случай Б.

Имеем $g(E_i) = e^{-aE_l}$, следовательно,

$Z = \sum_l e^{-(a+1/kT)E_i}, W(E_i) = \frac{e^{-(a+1/kT)E_i}}{Z}, \quad \bar{E} = \frac{\sum_i E_l e^{-(a+1/kT)E_i}}{Z}$. ГПри $T \to +0°\text{K}$ по-прежнему $e^{-(a+1/k\Gamma)E_i} \to \delta_{i,L}$ и, следовательно, система заведомо имеет нулевую энергию

$$Z \to 1, \quad W(E_i) \to \delta_{i,i}, \quad \bar{E} \to 0.$$

При $T > 0°\text{K}$ высокие значения энергии менее вероятны, чем низкие. При $T \to +\infty$ получаем из (59.9)

$$Z \to \sum_i e_m^{-aE_i}, W(E_i) \to \frac{e^{-aE_i}}{\sum_i e^{-aE_t}}, \bar{E} \to \frac{\sum_i E_i e^{-aE_i}}{\sum_i e^{-aE_i}} = E_{\text{ср, ар}}\,.$$

Мы видим, что все эти выражения конечны и вероягности всех микрососгояпий стаиовятся одинаковыми $\left(W(E_i) \sim e^{2E_i} \sim g(E_i)\right.$. Формула для E^-показывает, что в этом предельном случае E имеет среднее арифметическое значение. Эта ситуация сохраняется и в том случае, если температура системы скачком становится равной $-\infty$. При $T < 0°\text{K}$ имеет место инверсня вероятностей - вероятность системе иметь энергию E_i уе падает, а растет с ростом E_i, а $\bar{E}$ становится больше $\dot{E}_{\text{ср.ар.}}$ Наконец, при $T \to T_{\text{пр}} = -1/ak$ получаем

$$Z \to \sum_i 1, W(E_i) \to \frac{1}{\sum_i 1}, \bar{E} \to \frac{\sum_i E_i}{\sum_i 1} = \infty.$$

Зависимость $\widetilde{E}$ от T и от β изображена на рис. 70.

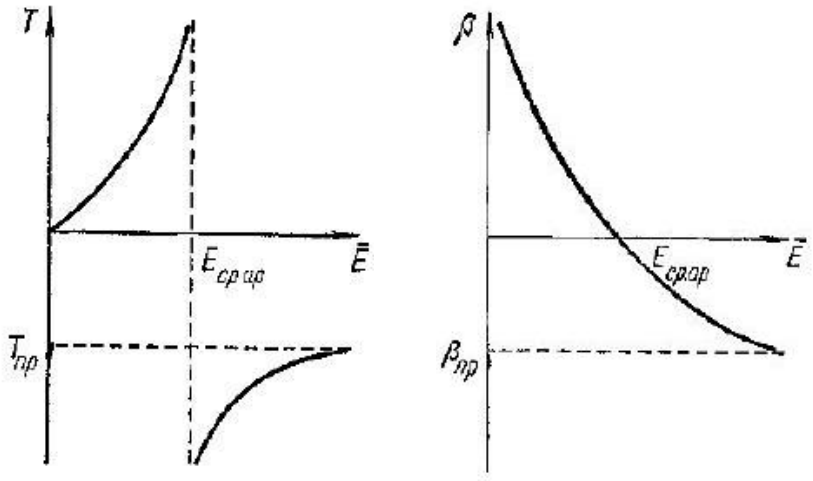


Рис. 70.

Случай В.

Повторяя такие же рассуждения, что и в предыдущих случаях, находим:
при $T \to 0^{\S}\mathrm{K}$

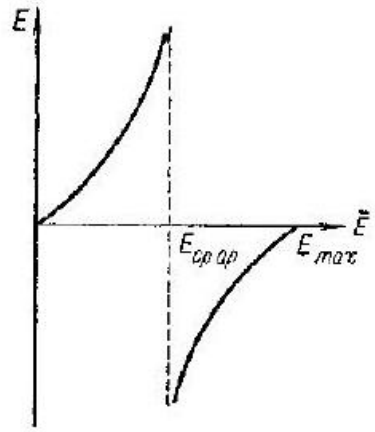
$$Z \to g(0), \quad W(E_i) \to \delta_{i,1}, \quad \widetilde{E} \to 0;$$

$$\mathrm{mpH}_{Z\to 1}\, T \to \sum_i g(E_i), \quad W(E_i) \to \frac{g(E_i)}{\sum\limits_i g(E_i)}, \quad E \to \frac{\sum\limits_i E_{ig}(E_i)}{\sum\limits_i g(E_i)} = E_{\text{ср.}ap}$$

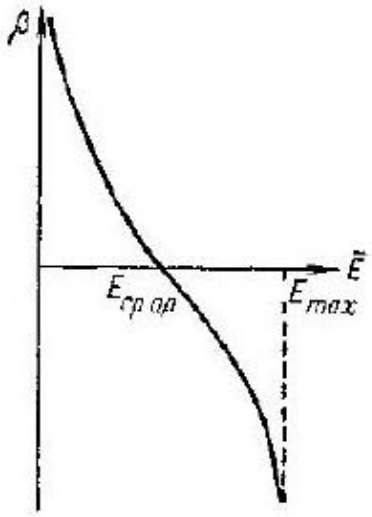
при $T \to \ldots - 0°\mathrm{K}$ главный вкладд в статистическую сумму вносит сгагаемое с $E_i = E_{\max,}$ в то вреня как осталыгые слагаемые экспоненциально малы По сравнению с ним, поэтому при $T \to -0°\mathrm{K}$

$$Z \approx g(E_{\text{miax}})\, e^{-E_{\max\, ax}/kT}, \quad W(E_i) \approx \delta_{i_1 i_{\max},}, \bar{E} \approx E_{\max}$$

Система с достоверностью имеет максимально возможную энергню. Завнснмость $\bar{E}$ от T и от β изображена на рнс. 71.



а)



8.
РИС, 71.

Обратим внимание читателя на то, что для систем Б и В (систем с отрицательными температурами) переменная $\beta = 1/kT$ является гораздо более удобной и адекватной физике явлений мерой средней энергии, чем температура. С увеличением средней энергии от нуля до бесконечности (в случае G) или от пуля до $E_{\max}$ (в случае В) переменная β непрерывно уменьшается от ∞ до $\beta_n = 1/kT_{\text{пр}} = -a$ (в случае В) или до $-\infty$ (в случае В), в то время как температура T увеличнвается от 0 до ∞, затем испытывает скачок до $-\infty$ и вновь растет до $T_{\text{пр}}$ (в случае В) или до нуля (в случае В).

Из рассмотренных примеров Б и В следует, что отрицательные температуры являются «более высокими», чем положительные, средняя энергия системы с $T < 0°\text{K}$ больше, чем при любой $T > 0°\text{K}$.

Physical Realization of Limit Temperature Systems

В настоящее время неизвестны реалистические примеры систем с предельными температурами. Можно, однако, указать некую формальную модель, обладающую положительной предельной температурой. Пусть между двумя плоскостями $z = 0$ и $z = H$ помещен идеальный газ, состоящий из N частиц массы m, находящийся в осесимметричном поле с потенциалом (z, r, φ - цилиндрические координаты)

$$u(r) = \begin{cases} 0 & \text{при } r \leqslant a, \\ 2u_0 \ln(r/a) & \text{при } r \geqslant a. \end{cases}$$

Нетрудно видеть, что в этом случае функция a (E) при больших E растет по показательному закону e^{E/u_0}. Действительно, имеем для числа состояний одной частицы с энергией, меньшей чем E, выражение

$$\Omega(E) = \int \frac{d\Gamma}{h^3} = \frac{8\pi^2 H}{h^3} \int_0^{\sqrt{2mE}} dpp^2 \int_0^b rdr,$$

где $b = a \exp\left[\left(E - p^2/2m\right)/2u_0\right]$; интегрируя по r (граница области интегрирования в плоскости (p, r) определяется уравнением $p^2/2m + 2u_0 \operatorname{tn}(r/a) = E$), получаем

$$\Omega(E) = \frac{4\pi^2 H a^2}{h^8} e^{E/u_0} \int_0^{\sqrt{2mE}} p^2 e^{-p^2/2m} u_0 dp.$$

При больших значениях E последний интеграл стремится к значению

$$\int_0^\infty p^2 e^{-\frac{p^*}{2mu_0}} dp = \frac{\sqrt{\pi}}{4} (2mu_0)^{\frac{0}{2}} \text{ и } g(E) \sim \frac{d\Omega}{dE} \sim e^{\frac{E}{u_0}}.$$

Согласно изложенному выше система должна обладать предельной температурой $T_{\text{пр}} = u_0/k$.

3.7.5 Negative Temperatures

Physical Realization of Negative Temperature Systems

Рассмотрим теперь вопрос о возможности физической реализации систем с ограниченным сверху спектром энергии, т. е. с отрицательными температурами.

Заметим прежде всего, что иитерпретация состояиий с отрицательными температурами стаиовится особенно наглядной для системы слабо взаимодействующнх частиц, когда можно говорить об энергетических уровиях для отдельных частиц и обоих «заселенностях». В этом случае «заселенность» уровней (число частиц на данном уровне) пропорциональна максвеллбольцмановскому множнтелю $e^{-\varepsilon_i/kT}$ и при $T > 0°\mathrm{K}$ заселенность уровией падает с увеличением энергии - на верхних уровиях меньше частиц, чем на нижних. При $T \to \infty e^{-8/kT} \to 1$ и все уровни оказываются равномерно заселенными. Наконец, после того, как температура скачком становится равной $-\infty$ и вновь возрастает, уже будучи отрнцательной, миожнтель $e^{-\varepsilon_i/kT}$ становится возрастающей функцией ε_i и имеет место так называемая инверсия заселенностей - иа верхних энергетицеских уровиях частнц больше, чем на нижннх.

Физическая причина возникновения предельных и отрицательных температур заключается в следующем. «Заселенность» i-го уровня пропорциональна произведению двух множителей, зависящих от энергии: $g(\varepsilon_i)$ и $e^{-\varepsilon_i/kT}$. Если это произведение, начиная с некоторой температуры $T_{\text{кр}}$ (положительной или отрицательной), становится возрастающей функцией ε_1 (случаи А и Б), то конечным чистом частиц N невозможно заселить бесконечную последовательность уровней. Математически это и проявляется в расходимости статистической суммы Z. Наоборот, если $g(\varepsilon_i)$ достаточно быстро убывает с ростом ε_t (случан b и В), то конечное число достаточнодля того, чтобы заселить все уровни, даже при $T < 0$.

Обратимся теперь к вопросу о реальном существовании систем с отрицательными температурамн. Как мы уже говорили в иачале параграфа, все макроскопическне системы, с которыми приходится иметь дело в статистической физике, имеют неограниченные сверху энергетическне спектры. Ограниченные энергетические спектры могут, однако, иметь некоторые степени свободы системы. Например, пусть частнцы, образуюпщие кристаллтичскую решетку, имеют спин s и решетка находится в магн нтном поле с напряжеиностью $\mathscr{K}$. Проекцня момеита импульса на иаправление магнитного поля может иметь $(2s+1)$ разных значеннй от - sh 2π до $+sh/2\pi$, и каждому значению проекции момента импульса соответствует свое значение энергии магнитного диполя в магнитном поле $-\mu\%\%$, где $\mu = \mu_{\text{B}}\boldsymbol{s}/\text{s}$ - магнитный момент частнцы. Таким образом, спектр спиновых степеней свободы ограннчен сннзу и сверху. Минимальное значение энергнн соответствует магнитному моменту, орнентированному вдоль поля, максимальное - против поля.

Мы можем поэтому ввести представление об отрицательных температурах. В простейшем случае $s = 1/2$ температуре, равной $0°\mathrm{K}$, соответствует упорядоченное расположение магнитных момеитов, параллельное полю (магнитное спиновое число для всех нонов равно $m_s = 1/2$), положительным T - частичио упорядоченное (у большей части ионов $m_s = 1/2$); температуре, равной $\pm\infty$, соответствует неупорядоченное состояние (число нонов с $m_s = 1/2$ и $m_s = -1/2$ одинаково).

Отрнцательным температурам соответствует частично упорядоченное состояние с преимущественным направлением момента против псля (у большей части нонов $m_s = -1/2$) и, наконец, температуре $-0°\mathrm{K}$ соответствует полностыл упорядоченное состояние с магнитными моментами частиц, направлениыми навстречу полю (у всех нонов $m_s = -1/2$).

Практическн состояния с отрицательными температурами могут быть осуществлены с помощью быстрого изменения направления магнитного поля на противоцоложное - предварительно ориентированные этим полем магнитные моменты сохраняют в течение некоторого времени прежнюю орнеитацию. Следует также отдать себе ясный отчет в том, что для всех реально существующих систем состояния с отрицательными температурамн не являются, строго говоря, равновесными, а лишь метастабильными. В самом деле, состояние системы спинов с магнитными моментами, ориентироваинныи против поля, неустойчиво (обладает избытком энергии), и за характерное время передачи энергии от спиновых степеней свободы к вращательным и колебательным степеиям свободы оно разрушится и перейдет в состояние с преимущественной ориеитацией спииов по полю - в терминах температуры это значит, что система с отрицательной температурой остынет и перейдет в состоянне с положительной температурой, передав избыток энергии другим степеиям свободы.

Вследствие этого, вообще, говорить об отрицательной кспиновой» температуре можно только в некотором условном смысле в случае, когда время установления полного термодннамического равновесия (время перераспределения энергии между всеми степеиями своболы) существнно больше, чем время спин-спнновой релаксации (время установления термодинамического равновесия для ориентацнн спиновых моментов).

Еще более условный смысл имеет понятие отрицательной температуры в теории квантовых генераторов и усилителей электромагнитных волн (см, пар 66). Пусть в некоторой физической задаче существенную роль играет только ограиичеиное число энергетических уровней атома или молекулы (обычно два нлн три у ровня) и по отношению к этнм уровиям создана инверсия заселенностей (число частиц на верхнем уровне больше, чем на нижнем), причем эта перенаселеиность верхних уровней стацнонарно поддерживается путем «подкачки» частиц на верхний уровень. Тогда в некотором весьма условном смысле можно говорить об «отрицательной температуреж по отношению к этим уровиям. Следует подчеркнуть, что, строго говоря, поиятие температуры есть понятие термодинамики равновесных процессов и оно применимо в рассмотренных выше процессах с такнми же оговоркамн, как, например, при рассмотрении стержня, один конец которого поддерживается более горячим, ґем другой.

Other about negative temperatures

What will thermometer show, when we put it close to the system with negative temperature

(?? will it show just zero?? I am not sure)

3.7.6 What is a Non-termal state?

(general overview of it)

Why in nonequilibrium there is no temperature?

Microscopic particles are moving and heating one another in thermal and in nonthermal cases. How do they understand that they are in the nonthermal case?

What is a stable nonthermal state?

(def of this state, in steady state)

Experimental nonthermal states

(collect experiments about it)

Other about nonthermal states

Usage of nonthermal state

(I think, it is useless, but I'll try to find some usage later)

3.7.7 Temperature of a moving body

What is the temperature of a moving body? by Farías, Pinto, Moya (2017)

The construction of a relativistic thermodynamics theory is still controversial after more than 110 years. To the date there is no agreement on which set of relativistic transformations of thermodynamic quantities is the correct one, or if the problem even has a solution. Starting from Planck and Einstein, several authors have proposed their own reasoning, concluding that a moving body could appear cooler, hotter or at the same temperature as measured by a local observer. In this article we present a review of the main theories of relativistic thermodynamics, with an special emphasis on the physical assumptions adopted by each one. We also present a set of relativistic transformations that we have derived by assuming the laws of Thermodynamics to be covariant. We found that under such assumptions a moving body appears to be hotter. Since relativistic thermodynamics is a topic that can be treated as part of an undergraduate course of classical thermodynamics or modern physics, the review and our own derivations presented here aim to encourage undergraduate physics students to open a discussion on the fundamental assumptions in thermodynamics and to engage in research activities early in their scientific career.

Constructing a theory of thermodynamics that is consistent with the principles of special relativity has been a long standing problem that can be traced back more than a hundred years ago. Shortly after Einstein started a revolution in physics with his famous work on special relativity, a problem was proposed: consider a system A in thermodynamic equilibrium, and two inertial frames, I and I'. Frame I is at rest with respect to A and I' is moving with speed $\mathbf{w}$ with respect to I. Is it possible to find a relativistic transformation to express the thermodynamic quantities (such as temperature, pressure, heat transfer, entropy, etc.) of A in the system I'?

While the question is relatively simple, the answer is still up for discussion and the problem itself has led to a long-standing controversy in physics. Early attempts to solve the problem were proposed by Planck [1,2] and Einstein [3,4]. They both proposed the same set of relativistic transformations:

$$T' = \frac{T}{\gamma}, \quad S' = S, \quad p' = p \tag{1}$$

where $\gamma = (1-(w/c))^{-1/2}$ is the Lorentz factor, c is the speed of light, and primed quantities correspond to the thermodynamic measurements in I. These results mean that a body should appear cooler for a moving observer, but both entropy and pressure are relativistic invariants. This set of transformations was accepted by the scientific community for almost 50 years, however, Ott[5] revisited the subject and suggested a different approach that resulted in another temperature transformation. Ott's set of transformations are:

$$T' = \gamma T, \quad S' = S, \quad p' = p \tag{2}$$

These transformations mean that a moving body appears hotter, the opposite of what Einstein and Planck had suggested more than 50 years before.

Ott's view on the temperature transformation gained support from other authors in the years that followed his first article [6,7], but the controversy around who was right was only starting. Just a few years later, Landsberg [8] proposed that the temperature should be a Lorentz invariant. His set of transformations are:

$$T' = T, \quad S' = S, \quad p' = p. \tag{3}$$

These three main views led to a number of articles each one supporting one view or another. Three years after Landsberg, a fourth point of view was proposed by Cavalleri and Salgarelli [9]. They suggested that it only makes sense to define temperature in the rest frame I, and therefore, their conclusion is that no general Lorentz transformation for temperature and other thermodynamic quantities exist. This last view has also been supported by an important number of authors [10–13]. It is interesting to note that Einstein himself supported each one of these four theories at the latter stages of his life [14].

As the focus of research has been to obtain a set of Lorentz transformations for thermodynamic quantities by using thermodynamical arguments, followed by the application of physical and mathematical tools proper of special relativity, most of the controversy comes from the initial assumptions and focus on the basic definitions of thermodynamic quantities chosen by each author, (e.g. temperature and heat transfer). Because of the many choices available and the difficulty to test the hypothesis with real experiments, the problem remains open, as to this day there is no agreement on which set of relativistic transformation of the thermodynamic quantities is correct, and why.

The problem itself is of easy formulation and very controversial in its resolution, therefore we think it is interesting as a teaching tool for students at the undergraduate level as they have the required level to understand the concept, and at the same time can greatly benefit by learning what science is at its core: an open discussion for different theories and ideas, where the focus are the fundamental ideas, definitions, and assumptions. Engaging the students in science discussions has been proved helpful in the development of critical thinking and communication skills [15], which is important in the formation of future scientists [16] and desirable for any professional.

This article is organized as follows: In section 2 we present a detailed review of the main ideas that have been proposed in relativistic thermodynamics. In section 3 we discuss an alternative formulation of relativistic thermodynamics, which is based on the treatment of Callen [17], and that assumes that all the Laws of Thermodynamics are covariant. We focus the discussion in terms of the main thermodynamic definitions of each relevant physical quantity (e.g. temperature, pressure). Finally, we present our main takeaways in section 4.

Transformations of Thermodynamic Quantities

Planck-Einstein Transformations. In 1907 Einstein published the first theory of relativistic thermodynamics [3]. It considered a physical system surrounded by a case that was impenetrable to radiation. Einstein argued that, since the thermodynamic system is at rest in the I' frame and moving with speed $w\hat{x}$ with respect to I, the Cartesian components of a given force $\mathbf{K}$ transform as

$$K_{x'} = K_x, \quad K_{y'} = K_y/\gamma, \quad K_{z'} = K_z/\gamma. \tag{4}$$

Then, if the forces are pressure-produced, they can be written as

$$K_{x'} = p's'_x, \quad K'_y = p's'_y, \quad K'_z = p's'_z, \tag{5}$$

where $\hat{n}' = ({s'}_x, {s'}_y, {s'}_z)$ is the vector normal to the surface where the pressure is applied, and is pointing towards the body's interior. He also considered transformations of the components $\hat{n}'$ as

$$s_{x'} = s_{x'}, \quad s_{y'} = s_y/\gamma, \quad s_{z'} = s_z/\gamma \tag{6}$$

and then the forces in the I frame are

$$K_x = p's_x, \quad K_y = p's_y, \quad K_z = p's_z, \tag{7}$$

from where is concluded that the pressure is a Lorentz invariant. Namely,

$$p' = p. \tag{8}$$

Einstein repeated Planck's argument that entropy does not depend on the choice of the reference system. In his argument, Planck [1] considered a thought experiment in which a physical system A is moved by a reversible and adiabatic process from being at rest with respect to the I frame to being at rest with respect to a moving frame I'. Due to the reversibility of such a process, entropy does not change, and its value must be the same in both reference frames. i.e., entropy is a Lorentz invariant [1]. Einstein also proposed that in the I' frame the heat transfer dQ' can be written as an exact differential as

$$dQ' = dE' + p'dV' - \mathbf{w} \cdot d\mathbf{G}', \tag{9}$$

where E is the total energy of the system, not just the internal energy U, and $\mathbf{G}$ is the momentum vector. Then, using the set of transformations

$$E' = \gamma \left[mc^2 + E + \left(\frac{w}{c}\right)^2 pV \right], \tag{10}$$

$$\mathbf{G} = \gamma \left[m + \left(\frac{E + pV}{c^2} \right) \right] \cdot \mathbf{w} \tag{11}$$

along with the standard Lorentz transformation of a volume V, and using Eq. (8),

$$dE' = \gamma \left[dE + \left(\frac{w}{c}\right)^2 (V dp + p dV) \right] \tag{12}$$

$$d\mathbf{G} = \gamma \frac{\mathbf{w}}{c^2} (dE + pdV + vdP) \Big) \tag{13}$$

Using these results on Eq. (9), he obtained the heat transfer transformation as

$$dQ' = dQ/\gamma \tag{14}$$

Then, assuming that the thermodynamic relationship between heat transfer, temperature and entropy change given by

$$dQ = TdS \tag{15}$$

is valid in all inertial frames for a reversible process, Eqs (14) and (15) can be combined to derive a temperature transformation given by

$$T' = \frac{T}{\gamma} \tag{16}$$

which means that a moving body appears cooler for a non local observer. This temperature transformation was strongly supported by Planck [2] and accepted by several authors [18–20] for more than fifty years.

Ott: half a century later. In 1963, Ott revisited the problem, but started from the assumption that heat transfer should transform as an energy, meaning that

$$dQ' = \gamma dQ, \tag{17}$$

the opposite of Eq. (14) [5]. He also considered that entropy should be a Lorentz invariant, and that Eq. (15) holds true for all inertial frames, and with those assumptions, derived the following temperature transformation:

$$T' = \gamma T \tag{18}$$

Ott's result means that a moving body appears hotter, opposite to the Einstein-Planck temperature transformation. However, Ott adhered to Einstein's argument on the invariance of pressure [see Eq. (8)]. His results were supported by Arzeliès, who also formulated the problem using four-vectors [6,21] and reached the same conclusion. This transformation was supported by a number of authors [7,22]. In particular, Sutcliffe [7] noted that from the Ott-Arzeliès transformations can be concluded that the expressions for the equation of state of an ideal gas and the variation of entropy in the Ott-Arzeliès theory

$$\gamma^2 pV = nRT \quad dS = \frac{1}{T}\left(dU + \gamma^2 p dV\right) \tag{19}$$

are not covariant. This result is in contradiction with Einstein's arguments that the mathematical expressions for the first and second law of thermodynamics have to be covariant. Additionally, the equation of state of an ideal gas does not have the same form in all reference frames. This is because the derivation of this particular equation takes into consideration the average of velocities of a high number of particles without inter-atomic forces, and thus does not depend on the velocity of the center of mass of the system.

Sutcliffe [7] also used the statistical definition of entropy, which is a measure of the number of possible microscopic states of a given system, involving the probabilities P_i of the system to be in a microstate N_i. Under this definition, entropy must be Lorentz invariant. Later on, he assumed that the classical thermodynamic definitions for temperature and pressure given by

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_S \tag{20}$$

are valid in all reference frames. He found the result given by (18), and also a different transformation for pressure, given by

$$p' = \gamma^2 p \tag{21}$$

Sutcliffe noticed that this transformation is crucial to ensure that the equation of state of and ideal gas, and the entropy variation

$$pV = nRT \quad dS = \frac{1}{T}(dU + pdV) \tag{22}$$

are covariant; i.e. both expressions hold for all reference frames. To explain the discrepancy between his pressure transformation [see Eq. (21)] and the one by Ott [5] and Arzelies [6] [see Eq. (20)], he argued that the definition of pressure given by Eq. (20) is the thermodynamic pressure, whilst the one used by previous authors (e. $g^{1,3,5,6}$.) was the so called mechanical pressure.

Of note, Einstein, while revisiting the issue of relativistic thermodynamics in his correspondence with Von Laue in 1952, concluded that the correct temperature transformation should be the one proposed in Ott-Arzeliès theory [14]. His argument to support Ott's transformation consisted on the analysis of the heat exchange between two heat reservoirs, L and L', both having the same rest temperature T. One of the two reservoirs, (L'), was moved by a "machine" in an adiabatic and reversible process, with the "machine" being an auxiliary reservoir, also with temperature T, which is at rest respect to L'. Einstein considered that there was a cyclic process where L transfers an amount of heat ΔQ to the machine, which is moving with a velocity $\mathbf{w}$. Then the machine releases an amount of heat $\Delta Q'$ to L', recovering its initial rest-heat. Since heat transfer is an energy, Einstein argued that $\Delta Q' = \gamma \Delta Q$. Then, the amount of mechanical work done during this process was

$$\Delta W = \Delta Q' - \Delta Q = \Delta Q(\gamma - 1), \tag{23}$$

from where he concluded that the temperature transformation was the one given by Eq. (18). Einstein's conclusions came over a decade before the publication of the original article by Ott, but his results were not published.

Temperature as an invariant. The existence of two opposite solutions to the same problem created a controversy on the correct temperature transformation that led to a significant number of publications during the decades of 1960 and 1970, [7,9,10,22–26]. Among those studies a new interesting theory appeared on 1966 and 1967 when Landsberg published two articles questioning the results of Einstein and Planck on the temperature transformation, and proposing that the temperature is a Lorentz invariant [8,25]. He pointed out to unconvincing physical implications with the generalization of the thermodynamic definition of temperature given by Einstein, which is written as

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,P} \tag{24}$$

in all inertial reference frames. Here, E is the total energy of the physical system, and not only his internal energy U. Landsberg stated that, while this definition is mathematically correct, it contradicts the statistical definition of temperature, which comes from the study of the relative motion of a large number of particles with respect to their center of mass. Therefore, all statistical definitions can not depend on the velocity of the center of mass of the system, and must remain invariant [8]. This is

$$T' = T. \tag{25}$$

Landsberg then proposed a new definition of temperature that ensures relativistic invariance and a different generalization of the definition of temperature in relativistic thermodynamics given by

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,P}. \tag{26}$$

This result imply that the internal energy is a Lorentz invariant, and since TdS is also an invariant, then we can define the temperature as

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,P} \tag{27}$$

in all frames of reference. This view was supported by a number of authors (see for example refs [23,27]), all of which put special emphasis in the definition of temperature. Cavalleri and Salgarelli [9] in particular stated that temperature is a concept that only makes sense if it can

be locally measured. Since this can only happen on the rest frame of the physical system, then temperature has to be Lorentz invariant. This is in agreement with the statistical definition of temperature.

It is also very interesting to note that Einstein, in his correspondence with von Laue in 1952-1953, once again changed his mind on the issue of the temperature transformation, this time supporting the notion of considering temperature as a Lorentz invariant [14,28]. Unfortunately, these results were never published, and we know them now only because the disclosure of his personal correspondence with von Laue [28].

No general temperature transformation. Not long after Landsberg proposed that temperature is Lorentz invariant, he focused on the the problem of defining temperature, first by noticing issues with a kinematic definition in the scope of special relativity [25], and later by studying its implications on the obtention of the "right" relativistic transformation [29]. He also designed a thought experiment which would serve to find the right relativistic temperature transformation, understanding that it is only through experimental observations that a theoretical controversy can be settled [30]. Nevertheless, he did acknowledge that the experimental difficulties of this design may be prohibitive, but concluded that a temperature transformation must exist. Later, Krizan studied
the possibility that observations in microwave radiation can provide a way to decide which temperature transformation is the right one between the proposals of Einstein [3], Ott[5] and Landsberg [8]. However, he concluded that this is impossible because these transformations violate the first and zeroth law of thermodynamics in a statistical distribution of black body radiation [24]. More recently, Kaniadakis mentioned that cosmic rays observations may be useful to test different relativistic theories, and therefore could be relevant to study in the future [31,32].

Given the impossibility to obtain experimental evidence supporting a particular theory of relativistic transformations of the thermodynamic quantities, the majority of the discussion has been based on theoretical arguments and thought experiments. After the developments of Einstein [3], Ott [5] and Landsberg [8] several authors began to study the basic assumptions of the different relativistic thermodynamics theories, in order to determine which one is correct. Cavalleri and Salgarelli [9] and Newburgh [10] noticed that different definitions of temperature lead to different relativistic transformations of it. In particular, Newburgh differentiates between a kinematic and a dynamic problem. In the kinematic problem, the physical system is at rest with a reference frame I, which also contains all the instruments measuring its thermodynamic quantities. The second frame, I', is moving with a velocity $\boldsymbol{w}$. Then the question is how the observer of I' measures the thermodynamic quantities of the physical system in I. Both observers I and I' take measurements of the same physical system, without changing its properties in the process. On the other hand, in the dynamical problem, the physical system is originally at rest respect to a reference frame I', and then starts to move. The question is how the observer in I' measures the thermodynamic quantities of the physical system while the system is in motion. The problem here is that setting the system in motion changes its thermodynamic state, and therefore each different mechanism that set the thermodynamic body in motion will lead to a different relativistic transformation of its thermodynamic quantities. Newburgh showed that the relativistic invariance of radiated power in a purely kinematic problem leads to the Ott temperature transformation [10].

Since Newburgh [10], several authors came to the conclusion that different definitions of a thermometer lead to different temperature transformations, and hence all these works have supported the position that it is not possible to find a general relativistic transformation for temperature [11–13,33]. In particular, Landsberg and Matsas concluded that an observer that is moving inside a heat reservoir cannot detect a black body radiation pattern, and therefore can not find a parameter which can be identified as temperature [11]. Later, Montakhab et al. [12] carried out an analysis of a two dimensional relativistic gas using molecular dynamics

simulations and concluded that, while thermal equilibrium can be detected in both I and I' reference frames, statistical methods to define temperature can not provide an answer of which transformation is the right one for temperature. Moreover, Bíró and Ván [13] studied the energy-momentum density of a one-component fluid in order to obtain the temperature transformation. They argued that relativistic thermodynamics can be obtained by integrating the local energy-momentum conservation on an extended and homogeneous thermodynamic body. They obtained each one of the transformations given by Eqs (16), (18), and (25) after assuming different mechanisms on internal heat transfer. In addition, Nakamura [13] obtained a similar result as Bíró and Ván [13]. He started from the covariant formalism of relativistic thermodynamics proposed by VanKampen [26] and concluded that the three transformations presented in Eqs (16), (18) and (25) are correct depending on the initial assumptions of heat transfer and three-dimensional volume transformations [33].

In recent years, and with the controversy over relativistic transformations for a thermodynamical system still open after more than a century, new tools and computational capabilities have led a to a series of more complex numerical experiments and solutions. For example, the use of molecular dynamics simulations to obtain a statistical definition of temperature e[34,35] and expansions on covariant formalism for relativistic thermodynamics [36,37] have been proposed. In the case of the simulations, Cubero et al. [34] Liu [35] proposed a Jüttner velocity distribution [38] as the correct one for a relativistic gas, but each one of them found different temperature transformations, supporting Landsberg [34] and Planck-Einstein [35] results. On the other hand, Requardt [36] and later Przanowski [37] considered covariant formulations of relativistic thermodynamics, and found that the most likely temperature transformation is the one proposed by Ott. Interestingly, Przanowski and Tosiek [37] uses the same argument of Einstein mentioned at the end of subsection 2.2 to support that a moving body appears hotter, but also acknowledging that different definitions of a "statistical thermometer" lead to different temperature transformations. Recently, Dunkel et al. [39] pointed out that the main reason for the existence of the controversy is the number of different definitions of heat and work, all equally plausible, that lead to different conclusions and transformations of the thermodynamic quantities. In their study they defined the thermodynamic quantities with respect to the backward-lightcone of an observation event, and showed that it is possible to obtain both Planck-Einstein [1,3] and Ott[5] formalisms by taking different choices in their definitions. Dunkel et al. [39] also suggested that, while Ott (and later Van Kampen) results seem to be more reasonable, it is almost impossible to tell which one is the correct one, given the current impossibility to perform an experiment which could shed light into this topic. Within this context, we then conclude that the long-standing controversy on the construction of a theory of relativistic thermodynamics is mainly based on the initial assumptions, which need to be tested in the future in order to discern which set of Lorentz transformations is correct for quantities such as temperature and pressure.

A simpler approach to relativistic thermodynamics. In order to focus on the root of the problem at a level appropriate for undergrad students, we want to suggest a different and simpler approach. We use basic thermodynamic definitions and equations to focus on the discussion of the merits of such assumptions rather than on the final result. We use the treatment of Callen [17], which is closer to Statistical Mechanics, and is standard in a Thermodynamics course at undergraduate level. Therefore, we will focus on compound isolated systems that exchange extensive thermodynamic quantities in order to define the intensive quantities. In a classic, non-relativistic case, this means that quantities such as temperature and pressure can be defined when two isolated subsystems are in thermodynamic equilibrium, after they have exchanged a certain extensive quantity (such as heat or volume). When this happens, we can identify an intensive variable as the parameter that is equal in both
subsystems when they reached equilibrium. Thus, temperature is equal in both subsystems when they exchange heat (but no volume or particles) through a fixed diathermic and imper-

meable wall, pressure is the same in both subsystems when they exchange volume (but no heat or particles) through a movable adiabatic wall, and the chemical potential is equal in both subsystems when they exchange particles (but no heat or volume) through a permeable fixed and adiabatic wall. Callen [17] states that the difference in the internal energy dU of any subsystem can be written as

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \tag{28}$$

where the extensive quantities U, S, V, and N are the internal energy, entropy, volume, and number of particles of the subsystem. The intensive quantities T, p, and μ are the temperature, pressure, and chemical potential, respectively. From Eq. (28) the variation of entropy in the same system can be formulated as

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \tag{29}$$

Since dS given by (29) is a complete differential, Callen defines $1/T, p/T$ and μ/T as

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}, \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}, \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} \tag{30}$$

Callen also showed that, when there is thermodynamic equilibrium between two subsystems after a process, these formal mathematical definitions correspond to the thermodynamic definitions of the intensive quantities. Therefore, it is mandatory to have thermodynamic equilibrium between subsystems in this treatment.

When we have relative motion between two subsystems, we need to extend the classic definitions by Callen [17]. This means that we need to define a way in which both subsystems interact, so all the intensive quantities are defined by the means of a proper thermodynamic process after the systems reach equilibrium. This is possible since macroscopic thermodynamic equilibrium can be achieved even when two systems are in relative motion. However, in such case, besides U, V, and N, the total momentum of the system $\boldsymbol{P}$ has to be taken into account as another relevant extensive quantity (see for example Diu et al. [40]).

Let us consider that the thermodynamic system under study A, which is at rest in the I frame, interacts with a second subsystem A' (at rest in the I' frame) by the means of a bath to which both systems are connected. For example, if we have a thermal bath, the system A can exchange heat (but no particles, work, or another extensive quantity) with it. Then, the heat reservoir will go back to its initial state by transferring the extra heat to the subsystem A'. This will allow us to define a temperature scale in both frames I and I'. This type of process also occurs for exchange of particles and volume (hence work), but we can also allow the exchange of momentum between the subsystems. This means that the entropy variation of the system A during a thermodynamic process, given by Eq. (29) needs to be extended so we can use it in all inertial frames, considering this momentum exchange. Mathematically we can see that if the total rest mass of our thermodynamical system is M, then its total energy must consider the sum of the kinetic and rest energy E_m, namely

$$E_m^2 = \mathbf{P}^2c^2 + M^2c^4 \tag{31}$$

where $\boldsymbol{P}$ is the momentum of the system, given by $\mathbf{P} = \gamma M\mathbf{w}$. Then, the energy variation dE_m in A after it exchanges momentum with another subsystem (but no internal energy, volume, and particles) is

$$dE_m = \frac{\mathbf{P}}{(\mathbf{P}^2c^2 + M^2c^4)^{1/2}} \cdot d\mathbf{P} \tag{32}$$

Considering that $\gamma = (1 + (p/Mc)^2)^{1/2}$ and $\boldsymbol{P} = \gamma M \mathbf{w}$, we can write

$$dE_m = \mathbf{w} \cdot d\mathbf{P} \tag{33}$$

Note that in Eq. (33) we can formally identify the velocity $\mathbf{w}$ as the intensive quantity that is equal in two subsystems when they have stopped their exchange of momentum. Then, we can write the total variation of energy as

$$dE = dU + dE_m \tag{34}$$

where E is the total energy of the system. Therefore, dE is given by

$$dE = TdS - pdV + \mu dN + \mathbf{w} \cdot d\mathbf{P}, \tag{35}$$

from where we can write the entropy element dS as

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN - \frac{\mathbf{w}}{T} \cdot d\mathbf{P} \tag{36}$$

It is important to note that, even when the variation of entropy in the system A now depends on the variation of momentum, entropy itself is Lorentz invariant due to its statistical definition.

While the expression of dE and dS given by Eqs (34) and (36) are formally correct, they need to have a proper thermodynamic meaning now that they have an extra term. In that regard, we can think that the systems A' and A exchange kinetic energy (but not heat, particles, or volume) as the result of an adiabatic transfer of momentum from A to a momentum bath, which in turn transfers kinetic energy to A'. Then, in the I' frame, we can interpret
the intensive variable linked to the transfer of momentum as the velocity of displacement between frames. Note that Eq. (36) is a complete differential, from where we can mathematically define $1/T$ and p/T as

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N,\mathbf{P}}, \frac{p}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N,\mathbf{P}} \tag{37}$$

mathematical expressions that have a proper thermodynamic meaning as they arise from the analysis of a thermodynamic process that involves the exchange of energy between two isolated systems.

For the relativistic case, we consider that the system A exchanges heat (but no particles, volume, or momentum) with a heat reservoir, reaching thermodynamic equilibrium. As already mentioned, this happens when the intensive quantity identified as temperature is the same in both subsystems (system A and the reservoir). After the exchange of heat there is a change in the internal energy of A given by $dE = dU = dQ = TdS$. Then, since $E_m = 0$ in the I frame, we have $\partial S/\,\partial E|_{V,N,P} = \partial S/\,\partial U|_{V,N,P} = 1/T$ as a temperature scale in thermodynamic equilibrium. The A' system, at rest in the I' frame, is also connected to the heat reservoir, which needs to get back to its initial state. Therefore, there is a change of energy dE' from the reservoir to the A' system, which means that we can write $dE' = dQ' = T'dS'$ in the I' frame. Since A' is also in equilibrium with the heat reservoir, this allows us to identify

$$\frac{1}{T'} = \left(\frac{\partial S'}{\partial E'}\right)_{V',N',\mathbf{P}'}, \tag{38}$$

as a temperature scale in I'. Note that we have defined temperature considering the total energy of a system instead of just the internal energy. This is because we identify this intensive quantity as the one that is equal between two subsystems in equilibrium when we allow only the exchange of heat. One consequence of this is that we have a thermodynamic thermometer,

which measures a temperature that depends not only on the internal interactions between the particles that compose the physical system A, but that also contains the motion between inertial frames. Therefore, it makes sense to talk about an apparent temperature instead of a rest temperature in this approach. The rest temperature of a body, in accordance with statistical mechanics, depends on the relative motion of all the composing particles respect to the center of mass of the system, and it should be Lorentz invariant.

We can define pressure in a relativistic environment following a similar approach. We consider the systems A and A' to be connected to a reservoir, and we allow only exchanges of volume (hence work), between A and the reservoir, and then between the reservoir and A'. After reaching equilibrium, the system A has transferred an amount of work $dW = -pdV$ to the reservoir, which in turn transfer an amount of work $dW' = -p'dV'$ to the system in the I' frame. Therefore, we can identify pressure as the intensive quantity that is equal between two subsystems when they have reached thermodynamic equilibrium, just as is done in Callen's approach [17]. This definition does not guarantee that the pressure has the same mechanical meaning of force divided by area in all reference frames. Therefore, in this context the definition of pressure given by Eq. (37) has a physical meaning in all reference frames.

Using the definitions for temperature and pressure given in Eq. (37), the expression for the element dS given by Eq. (36), and assuming that entropy is a Lorentz invariant, we obtain a relativistic transformation for temperature given by

$$T' = \gamma T \tag{39}$$

which is the same result proposed by Ott [5] and Arzelies [6], and means that a moving body appears hotter. We can get the same result by considering that the system A transfers an amount of heat dQ to the reservoir, which in turn transfers an amount of heat $dQ' = \gamma dQ$ to A'. From here we have $T'dS' = \gamma TdS$ and, since entropy is Lorentz invariant, we obtain $T' = \gamma T$ as the comparison between the two temperature scales observed in the different frames for the same system A.

Using Eq. (39) and the invariance of entropy in the definition of pressure given by Eq. (37), we can also find the a transformation for pressure:

$$p' = \gamma^2 p \tag{40}$$

which is the same transformation proposed by Sutcliffe [7] for what he called "thermodynamic pressure". We can again obtain this relativistic transformation for pressure by considering that A transfers an amount of work dW to the reservoir, which in turn transfers an amount of work $dW' = \gamma dW$ to A'. Then, since no exchange of heat, particles, or momentum is allowed, we have $p'dV' = \gamma pdV$, from there we obtain $p' = \gamma^2 p$. On the other hand, if we had followed Einstein's procedure to calculate the pressure transformation in a mechanic way (assuming that $p = F/A$), then we would have concluded that this quantity is a Lorentz invariant. This discrepancy is related to the different definitions of pressure. In our approach, that identifies intensive quantities as the ones that are equal between two subsystems in thermodynamic equilibrium, the set of relativistic transformations we obtain for them is a consequence of a particular thermodynamic process where we find equilibrium by using a reservoir as an auxiliary system. In the case of pressure, it is only equal to force divided by area in the rest frame of the system A. All this shows that we need to rely on external arguments about the definition of each thermodynamic quantity in order to obtain a relativistic transformation for each one of them, regardless of the correctness of our mathematical treatment. Moreover, we can conclude that different definitions will lead to different transformations, in agreement with Nakamura [33].

Our approach to the problem is mathematically simple, and it is focused on how to define the intensive thermodynamic variables in the context of special relativity. Nevertheless, it raises

several questions that can be discussed in the classroom. A crucial issue here is related to the definition of intensive variables such as temperature and pressure. In Callen's approach,(what we are using here), these variables only have meaning when there is a process between two systems in which they exchange an extensive quantity until they reach equilibrium. Therefore, the first important question is how possible is to have thermodynamic equilibrium between two systems when one of them is moving respect to the other? We propose that equilibrium is possible if both systems are connected to a reservoir, and Diu et al. [40] argues that equilibrium is possible even when the two systems are exchanging a certain extensive quantity without the use of a third, auxiliary system. But if A and A' interact via a reservoir, how can we define a temperature (or a pressure) scale? Should we find another set of relativistic transformations in that case? Here we find a limitation of our approach, because we need external arguments to answer these questions.

Another interesting question relates to the compatibility of thermodynamics and special relativity. In thermodynamics we are only concerned about the initial and final states of subsystems that reach macroscopic equilibrium. Since Lorentz transformations mix space and time, can we still find a stationary equilibrium state for A in all (inertial) reference frames? Our approach shows that relativity and thermodynamics are compatible, under the condition that thermodynamic equilibrium is possible between the A' and A subsystems. Since the equilibrium configuration of a system A is reached when entropy is maximized, and entropy is a Lorentz invariant, it should be possible to find a stationary state for A in all frames. But we need to point out that, while our approach allow us to argue that this is possible when A and A' are connected to a reservoir, this might not occur with other processes, and therefore we might not be able to find a thermodynamic definition of temperature and pressure, for instance.

All the definitions of thermodynamic quantities reviewed in this article are based on elemental thermodynamics and statistical mechanics. The main source of the discussion is based on the definitions rather than on mathematical treatment. Therefore, the study of the controversies that surround relativistic thermodynamics has an enormous benefit potential to undergraduate students. They will be able to engage in discussions that are often not present in the classroom, where most of the teaching process has traditionally been based on the transmission of basic concepts that students have to use to solve problems [41,42]. Since only basic knowledge in thermodynamics and special relativity is enough to understand most of the treatments of each one of the views presented in this article, the study of relativistic thermodynamics can be explored by any second or third year student of an undergraduate career in Physics. We encourage professors to introduce it as part of the program in a Classical Thermodynamics course, or maybe as a side project in the class.

Concluding Remarks

A review of the main views on a long-standing controversy in theoretical physics, which is the construction of a relativistic thermodynamics theory has been presented. We discussed the main physical ideas behind the different proposed transformations for thermodynamic quantities, with an emphasis on the temperature transformation, which has been the most controversial issue in the past, as four main different results have been proposed. We also looked at the current state of the discussion, and notice that this research topic is far from being closed. More ideas are needed, and in particular we need to obtain experimental evidence that can shed any light about the correct answer.

We have presented an alternative treatment of the problem, where by considering the variation of entropy dS as an exact differential, we obtained thermodynamic definitions for temperature and pressure, that led us to the set of transformations previously reported by Sutcliffe [7]. These transformations are mathematically correct, but are based on definitions whose physical

validity can be disputed. The discussion around the definitions we propose here, and the definitions and choices reviewed in this article is of significant value within the context of a Classical Thermodynamics course. The professor in charge of the classroom can propose a wide range of views, engaging the students to do their own research, and pursue answers for a question that appears to be simple in its formulation, but that is still open. We concur with the view that in the current state of increasing professionalization of science, undergraduate students need the right incentives to pursue a career as a researcher, particularly at an early age. We believe that this is one of the research problems that can give students some of their firsts hints in the worklife of a researcher.

Examples of temperatures of moving bodies

(I'll give examples, like "a brick starts moving with 5 km/h, how its temperature was changed? neglect interaction with the gas? (by the way, the second problem - include interaction with the gas. all they will be also in the section of problems)")

3.7.8 Other about Temperature

(I'll discuss some other facts)

What is the maximal temperature that can ever be?

People say that it is a Plank's temperature, which was in the beginning of the Universe. But what is it and why it is the biggest?

(??????????)

What is temperature of the Universe?

Some people say that it is a temperature of the CMB. Does it make sense? And what is the temperature of CMB?

Can one define a temperature of the Universe?

(?????????? I'll discuss it here)

3.8 Entropy: Basics

Обсудим подробно энтропию.

3.8.1 Ddefinition of Entorpy S

Определение энтропии по Клаузиусу

Определение

Почему именно так определяем?

Производство энтропии

(такое есть, когда-то напишу подробнее, пока итак тем на доработку хватает.)

$$\dot{S} = \frac{h}{T} \int_0^t F_{ext}(x_s)\dot{x_s}$$

Как догадаться?

Определение энтропии по фон Нейману

Определение

Почему именно так определяем?

Как догадаться?

Определение энтропии по Больцману

Определение

Почему именно так определяем?

Как догадаться?

Эквивалентность 3-х определений энтропии (????)

(хз, мб когда-то докажу это)

Об энтропии для запутанных систем (??)

(заново изучу это потом)

Как энтропия связана с хаосом?

3.8.2 Meaning of the Entropy

Обсудим подробно смысл энтропии.
(I'll write it when I'm a professor)

Энтропия - это мера хаоса (????)

почему это так?

распространенное объяснение состоит в том, что это мера хаоса вселенной, и второе начало термодинамики утверждает, что энтропия неживых систем не может уменьшаться.

Энтропия зависит от информации, которую мы имеем о системе (????)

Допустим есть шарики двух цветов и между ними перегородка. Если отпустить перегородку, то шарики смешаются и энтропия увеличится.

А если не можем различать цвета, то она не увеличиться.

(остановился на том, что такой прикол есть, ну и ничего не следует из этого.)

аксиоматическое определение

(выделить нужно про составление системы из двух частей, что с энтропией?)

Введем энтропию акиоматически.

Энтропией тела, находящегося в термодинамическом равновесии, называется аддитивная термодинамическая величина, равная

$$S(E) = \int_0^E \frac{dE}{T(E)}$$

Из этого определения следуют три важных свойства энтропии:

(a) $S|_{E=0} = S|_{T=0} = 0$

(b) $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} > 0$

(c) $\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0$

Другими словами, энтропия монотонная выпуклая функция энергии.

Неравновесной энтропией замкнутой системы, образованной из двух равновесных подсистем, называется сумма

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

Найдем максима.тьное значение этой суммы при условии постоя нст ва пол ной энергии $E = E_1 + E_2$:

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{d(E - E_1)}{dE_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0$$

$$\frac{d^2 S}{dE^2} = -\left(\frac{1}{T^2 C_V}\right)_1 - \left(\frac{1}{T^2 C_V}\right)_2 < 0$$

Отсюда следует, что энтропия максимальна, когда обе подсистемы имеют оди- наковую темнературу.

Анал огич но, варьируя энтропию системы по объему и числу част иц одной из подсистем при условии постоя нст ва полного объема и полного числа част иц (испольЗуя $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{1}{T}(-p)$, $\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial S}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial N} = \frac{1}{T}\mu\big)$, находим, что Энтропия максимальна, когда равны друг другу давлен ия и химические потенциалы под- систем.

Таким образом, три условия термодинамического равновесия - условия постоя нст ва температуры, давл ения и химического потенциал а - являются следствием одного условия максиматьности энтропии в равновесном состоя ни и.

энтропия через второе начало термодинамики

Добавим одно важное свойство к определенной выше энтропии.

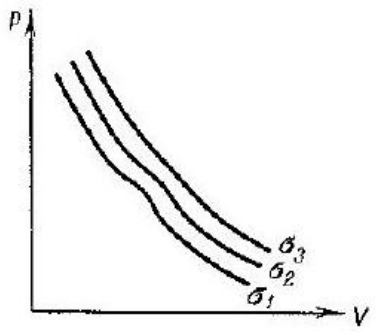
Энтропия неравновесной замкнутой системы с течением времени растет и принимает максимальное значение при наступлении термодинамического равновесия.

Процессы, в которых энтропия возрастает, называют необратимыми процессами, а где она постоянна - называют адиабатическими.

Теория по Румеру Рывкину

Будем называть сосуд с идеально теплонепроницаемымн стенками и поршнем адиабатом. Помещая газ в адиабат, мы можем следить за протеканием в нем равновесного процесса в условиях теплонзоляции (адиабатическнй процесс).

Меняя с помощью поршня объем газа и измеряя давление, получим вновь кривую на плоскости (P, V), носящую название адиабаты. Если теперь нарушить теплонзоляцию аднабата, привсдя его на время в контакт с телюм с большей или меньшей условной температурой, затем восстаповить теплоизоляцию и вновь осуществить описанную выше продедуру, мы получим другую адиабату. Продолжая этот процесс, мы придем к сетке аднабат иа (P, V)-плоскости (рис. 2), подобно тому, как, осуществляя процессы в термостате, мы пришли к сетке изотерм.



Рнс, 2.

Запишем уравнения адиабат с номерами $1, 2, \ldots$ в виде $\psi_1(P,V) = 0$ $\psi_2(P,V) = 0, \ldots$ Условнмся при этом нумеровать адиабаты так, что для перехода от адиабаты с номером nk адиабате с номером $n+1$, мы приводим адиабат в контакт с телом, имеющим более высокую условную температуру, чем адиабат.

Перейдем к бесконечно густой сетке адиабат (для этого следует устранять тепловую изоляцию адиабата каждый раз на весьма малое время и приводить адиабат в контакт с телом, имеющим лншь немного более или немного менее высокую температуру). Тогда номер адиабаты n следует заменить непрерывно меняющимся параметром σ, который мы будем иазывать условной энтропией. Реная уравнение $\psi(\sigma P, V) = 0$ относительно σ, найдсм $\sigma = \sigma(P,V)$.

Опыт показывает, что адиабаты одного и того же газа не пересекаются друг с другом и, следовательно, условная энтропия является однозначной функцией состояния.

Так же, как и условная температура, условная энтропия может быть введена не единственным образом. Любая монотонно возрастаюцая и непрерывная функцця $\sigma' = f(\sigma)$ также может рассматрнваться как условная энтропия.

Опыт такле с достоверностью говорит об еще одном важнейшем свойстве сетки аднабат и изотерм - каждая адиабата пересекается с каждой изотермой в одной и только одной точке (P,V)-плтоскости.

Из эгого следует, что соотношение между парами переменных (P,V) и (τ,σ) является взанмно однозначным. Каждой точке (P,V)-Плоскости соответствует одна и только одна пара чисел (τ,σ), так как через эту точку проходит только одна изотерма (τ) и одна адиабата (σ) (изотермы не пересекаются друг с другом и адиабаты не пересекаются друг с другом). Наоборот, если мы введем для изображения состояния газа (τ,σ)-плоскость, то каждой точке этой плоскости соответствует одна и только одна пара чисел (P,V), так как изотерма (τ) и адиабата (σ) пересекаются друг с другом, причем голько в одной точке (P,V)-плоскостн. Отсюда следует, что состояние газа столь же хорошо может быть охарактеризовано заданием пары чисел (τ,σ), как и заданием пары чисел (P,V), и для изображения состоянй газа одиаково хорошо пригодны (P,V)-плоскость и (τ,σ)-Плоскость.

Для идеальных газов в некотором интервале температур адиабаты описываются уравнением

$$PV^\gamma = \text{ const},$$

гле величина $\gamma > 1$ называется показателем адыабаты и для данного газа является постоянной величнной. (Закон (3.1) выполняется для одноатомных газов при любых температурах, а для многоатомных - в довольно тнироком диапазоне температур.) В \$8 мы убедимся в том, что представияет собой отношение теплоемкости при постоянном давлении C_ρ к теплоемкости при постоянном объеме C_V.

Введем в связи с этим понятие совериенного газа, понимая под этим идеальный газ (изотермы которого описываются уравнением $PV = \text{const}$) с постоянными теплоемкостями

C_V и C_P (мы увидим, вирочем, что достаточно потребовать постоянства только одной из этих теплоемкостей). Адиабаты совершенного газа описываются уравнением $PV^v = \text{const}$.

В силу того, что $\gamma > 1$, адиабаты круче наклонены к оси V, чем изотермы $PV = \text{const}$. Поэтому тот важнейший факт, что каждая адиабата пересекается с каждой изотермой в одной и только одной точке, для совершенного газа становится тривиальным, так как система уравнений $PV = a, PV^\vee = b$ имеет одно решение

$$V = \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}, \quad P = \left(\frac{a}{b}\right)^{\gamma-1}.$$

очевидно, для совершенного газа условная энтропия зависит только от произведения PV^ν.

Мы можем теперь, обобщая данные опыта, сформулировать следующий постулат термодинамики - принци эжтропии: сущетвует (не единственная) однозначная функция состояния, остаюияаяся постоянной при любых процессах в адиабате, называемая условной энтропией. Mesду параяи переменных $(P, V)u(\tau, \sigma)$ сущеетвует взаинно однозначное соответствие. Для газов условная энтропия Может рассматриваться как функция давления и объема $\sigma = \sigma(P, V)$. Для совершенного газа она зависит только от пронзведения PV^γ, г. е. $\sigma = \sigma\left(PV^r\right)$

3.8.3 Illustrative Examples of Entropies

(this is more done in the section of soleved problems, this is the intro to that section)

Примеры энтропий

(вкартце, какая по какой формуле для какого случая считается)

О применениях энтропии

(укажу тут их)

принцип максимума энтропии

(скорее всего где-то про это уже писал.)

3.8.4 Nernst Theorem: Basics

(пара слов про нее, тоже у максимычева есть)

Statement of Nernst Theorem

Она утверждает, что теплоемкости должны стремиться к нулю при стремелении к нулю температуры.

количественно:

???

доказательство:

??

Gap in spectrum as a reason of $C \to 0$

(?? write how this are related, maybe it is exactly the reason of Nernst theorem?)

Термодинамический предел и логарифмическая точность

(у Пухова глава, мб понадобится)

О негэнтропии (?)

(укажу немного и все. внизу мб подробнее, но не факт.)

Негэнтропия — философский и физический термин, образованный добавлением отрицательной приставки нег- (от лат. negativus — отрицательный) к понятию энтропия, и обозначающий его противоположность. В самом общем смысле противоположен по смыслу энтропии и означает меру упорядоченности и организованности системы или качество имеющейся в системе энергии. Термин иногда используется в физике и математике (теории информации, математической статистике) для обозначения величины, математически противоположной к величине энтропии.

неравновесная энтропия идеальных газов

(подробно про нее)
где она нужна?

Теория по Румеру Рывкину

В этом и в следующих параграфах мы рассмотрим, какие изменения приносит в аппарат статистической физики учет требований квапнтовомеханической термин. Отметим прежде всего, что введенная нами в $32 из соображений правдоподобия гипотеза о неразличимости тождественных частиц является на самом деле следствием квантовой механики. Действительно, как устанавливается в квантовой механике, для микрочастиц, классическое понятие траектории становится неприменимым, и движение частицы описывается как распространение более или менее протяженных волновых пакетов, которые (в общем случае) расплываются в пространстве с течением времени. Это лишает нас возможности следить за движением избранной частицы и отличать ее от других (тождественных ей) частиц. Поэтому постулат неразличимости является неотъемлемой составной частью квантовомеханической теории.

Другое важнейшее положение квантовой механики, весьма существенное для статистической физнки, заключается в том, что энергия любой системы частиц, совершающей финитное движение, может принимать только квантованные значения $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ В общем случае эти значения энергии являются вырожденными, т. е. каждому значению ε_i соответствует не одно, а g_i различных состояний. В связи с этим переход от квантовомеханической теории к теории классической имеет в статистической физике два аспекта, которые иллюстрируются рис. 50:

1) Мы можем при малых числах заполнения приближенио считать частицы различимыми и перейти от формул распределений Бозе - Эйнштейна и Ферми - Дирака к формулам статистики Максвелла-Больцмана.

Критерий возможности такого перехода был рассмотрен нами в $35.

2) Мы можем пренебречь дискретностью спектра энергий реальных систем и считать энергию непрерывно меняющейся величиной.

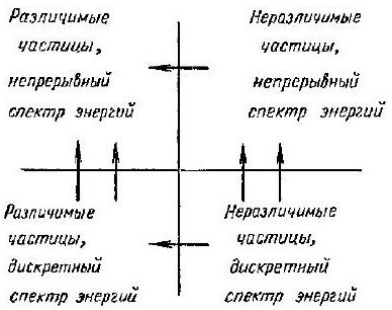


Рис. 50.

Заметим, что во всех предыдущих параграфах мы фактически и пользовались этим приближением.

Выясним теперь, при каких условиях такое приближение допустимо. Пусть энергия частицы газа зависит от квантового числа n. Смысл этого числа и характер зависимости $\varepsilon(n)$ зависит от конкретно поставленной задачи, мы увидим в дальнейшем, что для поступательного, вращательного и колебательного движений и физический смысл числа n, и характер зависимости $\varepsilon(n)$ различны, Очевидно, квантованием энергии можно пренебречь, если расстояния между соседними энергетическими уровнями малы по сравнению с самой энергией.

При больших квантовых числах во всех практически интересных случаях $\boldsymbol{\varepsilon}(n)$ есть однородная степенная функция квантового числа: $\varepsilon(n) = An^x$, тогда

$$\Delta\varepsilon(n) = A\left[(n+1)^\alpha - n^\alpha\right] \approx A\alpha n^{\alpha-1} = \alpha\frac{e(n)}{n}.$$

Поэтому условие $\Delta\varepsilon/\varepsilon \ll 1$ приводит к неравенству $n \geqslant 1$. Таким образом, высокие уровни всегда расположены густо и энергию здесь можно считать непрерывно меняюмейся величиной. Так как при высоких температурах большинство частиц находится на высоких энергетических уровиях, то преиебрежение квантованием энергии в этнх условиях законно.

Однако при низких температурах значителыная доля частиц расположена на уровиях с $n \gtrsim 1$, которые отделены друг от друга большими интервалами, сравнимыми с величиной энергии, и квантование энергии становится существенным. Точный смысл терминов «высокие» и «низкие» температуры устанавливается при этом следующим образом. Большинство частиц газа имеет энергии, близкие к $\overline{\boldsymbol{\varepsilon}} \sim kT$. Отсюда находим существенные при данной температуре значения квантового числа n_{eff}

$$\varepsilon\left(n_{\text{eff}}\right) = An_{\text{eff}}^\alpha \sim kT,$$

$$n_{\text{eff}\Phi} \sim \left(\frac{kT}{A}\right)^{1/a}.$$

$$\varepsilon\left(n_{eff}\right) = An_{eff}^\alpha \sim kT, \quad n_{eff} \sim \left(\frac{kT}{A}\right)^{1/\alpha}.$$

Тогда условие $n_\partial 1$ и приведет к установлению характеристической температуры T_c, выше которой квантование энергий нес ущественно:

Заметим, что критерий

$$T_\epsilon = \frac{A}{k}.$$

$$n_{\text{эфф}} \geqslant 1$$

в общем случае отличается от условия невырожденности газа

$$\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/s} \leqslant 1$$

(хотя и то и другое условие выполняется при высоких температурах), и поэтому и газ с дискретными уровнями энергий и газ с непрерывно меняющейся энергией частиц может быть как вырожденным, так и невырожденным.

В $$5 – 57 мы рассмотрим ряд задач, в которых квантование энергии следует учитывать.

Заметим, что вывод распределений Бозе-Эйнштейна и ФермиДнрака (а, следовательно, и вывод распределения Больцмаиа как их предельного случая) может быть повторен без всяких изменений и приведет нас к прежним результатам, однако понятия «ящики» и «ячейки» приобретут в этом случае иной смысл.

Под «ящиком» теперь следует понимать энергетический уровень, т. е. всю совокупность состояний частицы с данным значением энергии, а под «ячейками» - отдельные состояния с данным значением энергии. Если уровень не вырожден (данному значению энергии соответствует только одно состояние), то ячейка совпадает с ящиком, если имеется вырождение, то энергетическому уровню (ящику) соответствует большее или меньшее количество ячеек. В квантовой механике доказывается, что основной энергетический уровень (уровень с наименьцей энергией), как правило, не вырожден. (Заметим, что в теории, учитывающей квантование энергии, числа g_i отнюдь не обязаны удовлетворять условию $g_i \geqslant 1$, необходимому для применения формулы Стирлинга. Поэтому метод ящиков и ячеек, с помощью которого были получены распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака, становнтся здесь явно некорректным. Однако, как уже упоминалось в §34, сами эти распределения остаются верными и они будут получены вторично в 44 другим, вполне корректным методом.)

Докажем теперь важную теорему - теорему Нернста, согласно которой энтропия газа при $T = 0°\mathrm{K}$ является величиной постоянной, не зависящей ни от каких переменных параметров (давление, объем и т. д.). Как мы убедимся ниже в ходе доказательства, во многих случаях эта постоянная равна нулю, и поэтому часто теорема Нернста так и формулируется:

$$S\,|_{T=0°\mathrm{K}} = 0$$

(хотя эта формулировка не является универсальной). Теорема Нернста справедлива как для бозонов, так и для фермионов. Более того, мы убедимся в том, что если бы при $T \to 0°\mathrm{K}$ для каких-то частиц имело смысл распределение Максвелла-Больцмана, то и для таких (не существующих в действительности) частиц эта теорема выполнялась бы. Так как фактически при достаточно низких температурах газ всегда является вырожденным, это обстоятельство не имеет практического значения.

Proof of the Nernst theorem

Перейдем к доказательству теоремы Нернста. Будем исходить из формулы Больцмана для энтропии равновесного состояния

$$S = k \ln W_{\mathrm{tnax}} .$$

Запишем формулы для числа способов размещения частицы по энергетическим уровням ε_i с кратностями вырождения g_i для фермионов, бозонов и классических, различимых частиц:

$$W_{\text{Ф.–.}} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!\,(g_t - N_i)!},$$
$$W_{\text{Б. –З.}} = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!\,(g_i - 1)!},$$
$$W_{M_0\text{–Е}} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!},$$

При температуре абсолютного нуля энергия газа должна быть минимальной, и поэтому в системе бозонов, а также в системе классических частиц все частицы занимают наинизший энергетический уровень $(N_i = 0, i \neq 1, N_1 = N)$, а в системе фермионов частнцы занимают n низших энергетических уровней в соответствии с принципом Паули ($N_i = g_i$ при $i < n, N_i = 0$ при $i > n$, где $\sum_{i=1}^{n} N_i = N$; уровень $i = n$ может быть при этом заполнен как частично, так и полностью, $0 < N_n \leqslant g_n$). Это распределение частиц по энергетическим уровням изображено на рис. 51, где дляя определенности принято, что все g_i равны единице.



Рис. 51.

Так как множители в формулах (39.4), (39.5), (39.6), относящиеся к i-му уровню, обращаются в единицу при $N_i = 0$ и (в случае системы фермионов) при $N_i = g_i$, мы получим при $T \to 0°\text{K}$

$$W_{\text{Ф. - д.}} = \frac{g_n \mid}{N_n!\,(g_n - N_n)!},$$
$$W_{\text{В.-Э.}} = \frac{(N + g_1 - 1)!}{N!\,(g_1 - 1)!},$$
$$W_{M\text{–G}} = g_{\text{i}}^N.$$

Допустим, что в случае системы бозонов или классических частиц основной уровень не вырожден ($g_1 = 1$), а в случае системы фермионов не вырожден уровень с $i = n\,(g_n = 1)$. Тогда нетрудно видеть, что во всех трех случаях мы имеем $W = 1$. Физический смысл этого результата совершенно очевиден: при указанных условиях состоянне газа определено совершенно однозначно, так как никакие перестановки частиц в пределах одной ячейки не приводят к новому состоянию газа (даже для различимых частиц). Следовательно, согласно формуле Больцмана имеем

$$S|_{T=0}\,°\text{K} = 0.$$

Если кратности g_1 и g_a не равны единице (это может иметь место, например, для частиц со спином, когда кратности любых состояний равны $2s + 1$), то энтропия при абсолютном нуле хотя и не равна нулю, однако, как видно из формул (39.7) – (39.9), представляет собой константу. Например, в случае бозонов, имеем, используя формулу Стирлинга,

$$S|_{T=0°\text{K}} = k\,\text{l}_\Pi\,\frac{(N + g_1 - 1)!}{N!\,(g_1 - 1)!} \approx k\,(g_1 - 1)\ln N - k\ln(g_1 - 1)! = k\,(g_1 - 1)\ln N,$$

а в случае классических частиц

$$S = Nk \ln_{\Pi} g_1.$$

Все следствия теоремы Нернста (см. ниже) сохраняют свою силу и в этом случае, так как они основаны исключительно на том факте, что энтропия при абсолютном нуле не зависит от давления, объема или иных переменных параметров.

Заметим, наконец, что хотя теорема Нернста доказана нами только для идеальных газов, она иа самом деле справедлнва ии для систем взаимодействующих частиц. (Доказательство этого может быть проведено в рамках метода Гиббса (см. гл. IV), однако мы не будем его приводить.)

Следствия т. Нернста

Из теоремы Нернста вытекает ряд важных результатов:

1. Теплоемкость (любая) системы при $T = 0°\mathrm{K}$ обращается в нуль. Действительно, энтропия при температуре, близкой к $0°\mathrm{K}$, может быть представлена в виде

$$S(T) = S(0) + A(x)T^n,$$

где $S(0)$ - постоянная, не зависящая ни от каких переменных параметров, x - параметр, считающийся постоянным при вычислении теплоемкости (V, P и т. д). Согласно формуле $C_x \leftrightharpoons T(\partial S/\partial T)_x$ имеем
и, следовательно,

$$C_x(T) = nA(x)T^n$$
$$C|_T = 0°\mathrm{K} = 0.$$

2. Коэффнциент объемного расширения $(\partial V/\partial T)_p$ обращается в нуль при $T = 0°\mathrm{K}$. Действительно, учитывал основное термодинамическое тождество $\partial(T,S)/\partial(P,V) = 1$, получаем $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(T,P)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \to 0$ при $T \to 0°\mathrm{K}$

так как при $T = 0°\mathrm{K}$ энтропия не зависит от давления.

3. Термический коэффнциент давления $(\partial P/\partial T)_V$ обращается в нуль при $T = 0$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,V)} = \left(\frac{S}{V}\right)_T \to 0 \text{ при } T \to 0°\mathrm{K}.$$

4. Недостижимость абсолютного нуля.

Теорему Нернста часто называют принципом недостижимости абсолютного нуля по следующей причине. Представим себе цикл Карно, у которого холодильник имеет температуру $T = 0°\mathrm{K}$. Для такой обратимой машины полное изменение эігропнн в цикле равнялось бы изменению ее на участке изотермического нагревания $T = T_1$:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1},$$

так как участок изотермического охлаждения $T = T_2 = 0°\mathrm{K}$ представляет собой изоэнтропу $S = 0$ и остальные два процесса изоэнтропические. Но, с другой стороиы, полное изменение энтропии в цикле

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Возникающее противоречие ($Q_1 \neq 0$) доказывает недостижимость нулевой изотермы (адиабаты) $T = 0°\mathrm{K}$. Заметим, что цикл Карно с температурой $T_2 = 0°\mathrm{K}$ и конечной ппощадью вообще не может быть изображен на (T, S)-диаграмме. Действнтельно, изотерма изоэнтропа $T = 0°\mathrm{K}, S = 0$ вырождается на (T, S)-плоскости в точку (начало координат), и вместе с тем и прямоугсльник, изображающнй цикл Карно, также вырождается в точку.

Доказанное следствие, конечно, ие запрещает приближаться k точке $T = 0°\mathrm{K}$ сколь угодно близко.

3.8.5 Nernst Theorem: Features

О важности теоремы Нернста (?????)

(?? зачем она вообще нужна?)

Special Systems that seems to violate the Nernst Theorem

(I thought about it, I'll add them later)

3.9 Entropy: Well-known Fundamental Features

3.9.1 Information Entropy: Basics

Информационная энтропия

(вот это важно кст!)

Усредним теперь логарифм функции распределения. Это позволит нам получить ещё одно определение энтропии. Действительно,

$$\langle \ln \rho_n \rangle = \frac{F - \langle E_n \rangle}{T} = -S$$

Таким образом, информационная энтропия Гиббса есть

$$S = -\sum_n \rho_n \ln \rho_n$$

Это определение в равновесном случае, разумеется, эквивалентно термодинамическому (1.1) и больцмановскому (3.4). Но, в отличие от последних, легко допускает обобщение на неравновесные состояния. Свое название она получила в связи с тем, что только знаком отличается от информации, содержашейся в распределении.

В недиагональном представлении получаем выражение $S = -\operatorname{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$, которое также часто называют энтропией фон Неймана (см. лекцию 2). Таким образом, в квантовой статистике обобщение принципа Больцмана приводит к новому, необычному пониманию физического смысла энтропии. Энтропия является не физической наблюдаемой, а функцией квантово-механического состояния. Это связано с тем, что матрица плотности $\hat{\rho}$ является не оператором, а состоянием.

(??????)

Энтропия макроскопической системы

Главной характеристикой статистического разброса в ансамбле, его хаотичности распределения является энтропия.

Пусть сначала матрица плотности состояния $\hat{\rho}$ будет неравновесной.

Рассмотрим так называемую информационную энтропию энтропией фон Неймана для произвольного неравновесного состояния системы:

$$S = -\operatorname{tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho}$$

Она является функционалом, которому можно придать форму среднего $S = -\langle \ln \rho \rangle$.

Из определения (2.15) видно, что энтропия обладает тремя фундаментальными свойствами.

• Энтропия ансамбля с заданной энергией принимает максимальное значение в наиболее хаотическом ансамбле с равновероятным распределением.

• Энтропия принимает минимальное значение в наиболее упорядоченном ансамбле, в котором с достоверностью встречается только одно состояние системы. Это чистое состояние, энтропия которого равна нулю.

• Энтропия аддитивна, т. е. энтропия системы, состоящей из двух статистически независимых подсистем, равна сумме энтропий подсистем по отдельности.

Система в заданном макроскопическом состоянии (ансамбле) находится с определенными вероятностями в огромном количестве микросостояний. Как в этой ситуации найти равновесную матрицу плотности системы? В равновесном состоянии квантовое уравнение Лиувилля (фон Неймана) сводится к коммутационному соотношению $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$.

Равенство нулю этого коммутатора означает, что матрица плотности $\hat{\rho}$ зависит только от интегралов движения системы. Поскольку речь идет о макроскопической термодинамической системе, то эти интегралы движения должны быть однозначны и аддитивны. Таковых существует всего четыре: гамильтониан $\hat{H}$, полный импульс $\hat{\mathbf{P}}$, полный момент импульса $\hat{\mathbf{L}}$ и полное число частиц $\hat{N}$. Если система находится в неподвижном, невращающемся сосуде, то их остается всего два, и, таким образом, $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H}, \hat{N})$.

Приведенные выше аргументы основаны на чисто механическом уравнении Лиувилля и не определяют однозначно равновесную матрицу плотности. Для нахождения конкретных распределений требуются дополнительные постулаты чисто термодинамического характера, которые не могут быть доказаны средствами механики. Во всяком случае, до настоящего времени все такие попытки были безрезультатны.

3.9.2 Extremality of Entropy

(??? maybe I'll make several sections about it)

Theory

Итак, главной характеристикой статистического разброса любого ансамбля является энтропия. Рассмотрим теперь экстремальные свойства энтропии (2.15). Энтропия замкнутой системы по аксиоме энтропии должна в равновесии достигать максимума, это есть $\delta S = 0, \delta^2 S < 0$. Запишем первую и вторую вариации функционала (2.15) при произвольных малых приращениях $\delta\hat{\rho}$ матрицы плотности системы:

$$\delta S = -\operatorname{tr}(\hat{1} + \ln\hat{\rho})\delta\hat{\rho}$$
$$\delta^2 S = -\operatorname{tr}\hat{\rho}^{-1}(\delta\hat{\rho})^2$$

Из (2.17) видно, что $\delta^2 S < 0$ при любой вариации $\delta\hat{\rho}$. Это означает важное свойство выпуклости функционала энтропии (2.15).

Попробуем найти такое распределение вероятностей, при котором эта энтропия (2.15) максимальна. Это будет тогда, когда вариация энтропии (2.16) обращается в ноль. При произвольных вариациях $\delta\hat{\rho}$ отсюда следует, что $\ln\hat{\rho} + \hat{1} = 0$. Мы получили абсурдный результат: ненормированную диагональную матрицу плотности $\hat{\rho} = \exp(-\hat{1})$ с одинаковыми матричными элементами. В чём же дело, где мы допустили ошибку?

Дело в том, что экстремум (2.16) является условным. Мы уже отмечали, что у микроскопической системы есть интегралы движения, и при варьировании нужно учитывать их постоянство. Интегралами движения являются нормировка вероятности, внутренняя энергия, полное число частиц:

$$\operatorname{tr}\hat{\rho} = 1$$
$$\operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{H} = E$$
$$\operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{N} = N$$

Таким образом, варьировать (2.15) нужно с учетом дополнительных условий (2.18) - (2.20). С этим легко справляется метод множителей Лагранжа

3.9.3 Maxwell's demon: Basics

Историческо-популярный обзор

[this should be rewritten!!!!]

В 1867 году шотландский физик Джеймс Кларк Максвелл придумал мысленный эксперимент, в котором энтропия может уменьшаться. и второе начало термодинамики может нарушаться.

это нарушило бы второе начало термодинамики.

Лорд Кельвин позже назвал его "демоном максвелла".

и это был парадокс, который никто не мог решить сотнями лет.

однако компьютерные исследователи из IBM показали, что энтропия может быть связана с чем-то еще более фундаментальным.

и это информация.

как это возможно? какая связь между энтропией, информацией и временем?

ответ будет написан ниже.

итак, эксперимент состоит в том, что у нас есть сосуд с газом, разделенным перегородками ровно пополам с малой дверцей, которая не выделяет энергии при открытии и закрытии.

и эта дверца контролируется демоном.

и демон открывает ее так, чтобы молекулы вылетали в одном только одну перегородку, но никогда не вылетали обратно.

можно представить, что с течением времени все молекулы соберутся только в левой стороне.

при этом работа не затрачена.

и температура осталась такой же, получается, энтропия уменьшилась.

и это кажется, напрямую нарушает второе начало термодинамики.

в 1982 году два ученых из IBM Рольф Ландовер и Чарльз Беннетт нашли решение этой загадке. Они связали энтропию с более фундаментальной концепцией - информацией. Они сказали, что чтобы демон открывал дверцу, он должен был собирать информацию про движение каждой молекулы, чтобы понять, когда открывать дверцу, а когда нет.

таким образом, у демона увеличился объем информации про систему, тогда как энтропия в системе уменьшилась.

(?????)

они показали (как??), что уменьшение энтропии в системе полностью сбалансировано увеличением информации в голове демона.

таким образом, второе начало термодинамики не нарушено.

(но как посмотреть демону в голову?)

а почему бы не стереть информацию?

то есть можно было бы сказать, что если бы у демона был компьютерный мозг, то можно было бы просто стереть с него все данные, и казалось бы, энтропия уменьшится?

но Ландовер и Беннетт показали, что стирание информации не происходит "бесплатно". Стирание информации производит тепло, которое как раз и увеличит энтропию.

И пусть объема тепла, выделяющегося при стирании мал, он полностью компенсирует энтропию, которая изначально уменьшилась в системе.

и заметив это, можно как раз и сказать, что энтропия это мера информации, которая необходима, чтобы выразить состояние системы.

Системы с большой энтропией требуют много информации, чтобы описывать ее микросостояния.

Когда мы увеличиваем температуру за счет добавления энергии, энтропия возрастает, и требуется больше информации, чтобы описать движение молекул.

и то же самое на примере расширения газа.

таким образом у нас появилось новое определение энтропии, как меры информации.

обратимость и необратимость

(кстати, а вот в мире людей какие аналогии? там тоже есть такое понятие, прошлого часто не вернуть, а часто и вернуть...)

Если посмотреть на движение планет и направить время вспять, то в обратном движении нет ничего необычного.

это было бы возможно с точки зрения физики.

так же, насколько пока что известно, все законы физики обратимы во времени.

и единственный закон, который не обратим во времени, это закон возрастания энтропии, второй закон термодинамики.

размешивание яйца, помещение сахара в чай, разбитие тарелки если это проиграть назад во времени, то сразу же заметить можно, что происходит что-то абсурдное, чего в реальности происходить не может.

но при этом единственный закон, который нарушается, это второе начало термодинамики, потому что если направить время вспять, то энтропия будет уменьшаться.

второе начало утверждает, что в замкнутой системе энтропия не может уменьшаться.

энтропия это... ((?????))

например, если газ зажат в половине сосуда и расширяется во вторую половину, энтропия увеличивается, потому что молекула газа становится способной занимать больше и больше состояний.

это было впервые увидено австрийским физиком Больцманом, что энтропия это способ подсчета числа состояний атомов в системе.

а если бы у нас был поршень, который обратно бы сжимал газ?

уменьшило бы ли это энтропию назад?

нет, потому что сжатием газа совершалась бы работа над системой, что привело бы к возрастанию температуры, так что энтропия был бы больше, чем до вытекания и сжатия.

почему энтропия уменьшается, когда температура уменьшается?

потому что с увеличением температуры увеличивается число способов, с которыми молекула может двигаться.

вопрос, а может ли газ случайно сам себя перераспределить, чтобы газ занял половину объема?

можно сказать, что нет, так как при этом бы уменьшилась энтропия и это противоречило бы второму началу термодинамики. или что давление не позволило бы этому произойти.

но вообще ничего в физике не запрещает такому произойти, хотя это супер супер маловероятно.

вероятность того, что тысяча молекул организуют себя в ящике равна (??? посчитаю потом, это сдуто из интернета) одной к $10^{150000000000000000000000}$ миллионов триллионов.

то есть такое большое число, что это статистически невозможно.

в сравнении общее число объемов Планка (???), самого маленького объема, который только может быть, которое сможет поместиться в известную нам вселенную равно 10^{183}.

ну и это нам говорит, что второе начало термодинамики это не абсолютный закон, а статистический, то есть это событие может быть, на максимально невероятно.

время и энтропия

теперь, как время вписывается в эту картину?

дело в том, что единственный параметр, растущий со временем, это энтропия.

Эддингтон так и постулировал, что за течение времени ответственна как раз энтропия.

однако нельзя сказать, что если энтропия в системе уменьшается, то время идет назад.

например, если поместим продукты в холодильник, то там энтропия уменьшается, при этом время не течет ведь назад.

и то же с планетой Земля, ночью энтропия уменьшается, но это не значит, что время идет вспять.

так что же служит причиной, что время летит только вперед?

потому что свободных состояний в будущем больше, чем в прошлом.

там мб то, что время движется вперед, это тоже статистический закон?

(окей, дальше я просто не тяну, честно, это очень новый материал для меня)

Avrin Ash youtube... link between information and entropy

3.9.4 Maxwell's demon: Examples

(there are many articles about it, so I'll add some of them)

3.9.5 The Gibbs paradox by Jaynes (1996) 1

We point out that an early work of J. Willard Gibbs (1875) contains a correct analysis of the "Gibbs Paradox" about entropy of mixing, free of any elements of mystery and directly connected to experimental facts. However, it appears that this has been lost for 100 years, due to some obscurities in Gibbs' style of writing and his failure to include this explanation in his

later Statistical Mechanics. This "new" understanding is not only of historical and pedagogical interest; it gives both classical and quantum statistical mechanics a different status than that presented in our textbooks, with implications for current research.

1. Introduction

s J. Willard Gibbs' Statistical Mechanics appeared in 1902. Recently, in the course of writing a textbook on the subject, the present writer undertook to read his monumental earlier work on Heterogeneous Equilibrium (1875-78). The original purpose was only to ensure the historical accuracy of certain background remarks; but this was superseded quickly by the much more important unearthing of deep insights into current technical problems.

Some important facts about thermodynamics have not been understood by others to this day, nearly as well as Gibbs understood them over 100 years ago. Other aspects of this "new" development have been reported elsewhere (Jaynes 1986, 1988, 1989). In the present note we consider the "Gibbs Paradox" about entropy of mixing and the logically inseparable topics of reversibility and the extensive property of entropy.

For 80 years it has seemed natural that, to find what Gibbs had to say about this, one should turn to his Statistical Mechanics. For 60 years, textbooks and teachers (including, regrettably, the present writer) have impressed upon students how remarkable it was that Gibbs, already in 1902, had been able to hit upon this paradox which foretold - and had its resolution only in - quantum theory with its lore about indistinguishable particles, Bose and Fermi statistics, etc.

It was therefore a shock to discover that in the first Section of his earlier work (which must have been written by mid-1874 at the latest), Gibbs displays a full understanding of this problem, and disposes of it without a trace of that confusion over the "meaning of entropy" or "operational distinguishability of particles" on which later writers have stumbled. He goes straight to the heart of the matter as a simple technical detail, easily understood as soon as one has grasped the full meanings of the words "state" and "reversible" as they are used in thermodynamics. In short, quantum theory did not resolve any paradox, because there was no paradox.

Why did Gibbs fail to give this explanation in his Statistical Mechanics? We are inclined to see in this further support for our contention (Jaynes, 1967) that this work was never finished. In reading Gibbs, it is important to distinguish between early and late Gibbs. His Heterogeneous Equilibrium of $1875 - 78$ is the work of a man at the absolute peak of his intellectual powers; no logical subtlety escapes him and we can find no statement that appears technically incorrect today. In contrast, his Statistical Mechanics of 1902 is the work of an old man in rapidly failing health, with only one more year to live. Inevitably, some arguments are left imperfect and incomplete toward the end of the work.

In particular, Gibbs failed to point out that an "integration constant" was not an arbitrary constant, but an arbitrary function. But this has, as we shall see, nontrivial physical consequences. What is remarkable is not that Gibbs should have failed to stress a fine mathematical point in almost the last words he wrote; but that for 80 years thereafter all textbook writers (except possibly Pauli) failed to see it.

Today, the universally taught conventional wisdom holds that "Classical mechanics failed to yield an entropy function that was extensive, and so statistical mechanics based on classical theory gives qualitatively wrong predictions of vapor pressures and equilibrium constants, which was cleared up only by quantum theory in which the interchange of identical particles is not a real event". We argue that, on the contrary, phenomenological thermodynamics, classical statistics, and quantum statistics are all in just the same logical position with regard to extensivity of entropy; they are silent on the issue, neither requiring it nor forbidding it.

Indeed, in the phenomenological theory Clausius defined entropy by the integral of dQ/T over a reversible path; but in that path the size of a system was not varied, therefore the depen-

dence of entropy on size was not defined. This was perceived by Pauli (1973), who proceeded to give the correct functional equation analysis of the necessary conditions for extensivity. But if this is required already in the phenomenological theory, the same analysis is required a fortiori in both classical
and quantum statistical mechanics. As a matter of elementary logic, no theory can determine the dependence of entropy on the size N of a system unless it makes some statement about a process where N changes.

In Section 2 below we recall the familiar statement of the mixing paradox, and Sec. 3 presents the explanation from Gibbs' Heterogeneous Equilibrium in more modern language. Sec. 4 discusses some implications of this, while Sections 5 and 6 illustrate the points by a concrete scenario. Sec. 7 then recalls the Pauli analysis and Sec. 8 reexamines the relevant parts of Gibbs' Statistical Mechanics to show how the mixing paradox disappears, and the issue of extensivity of entropy is cleared up, when the aforementioned minor oversight is corrected by a Pauli type analysis. The final result is that entropy is just as much, and just as little, extensive in classical statistics as in quantum statistics. The concluding Sec. 9 points out the relevance of this for current research.

2. The Problem

We repeat the familiar story, already told hundreds of times; but with a new ending. There are n_1 moles of an ideal gas of type $1, n_2$ of another noninteracting type 2 , confined in two volumes V_1, V_2 and separated by a diaphragm. Choosing $V_1/V_2 = n_1/n_2$, we may have them initially at the same temperature $T_1 = T_2$ and pressure $P_1 = P_2 = n_1RT/V_1$. The diaphragm is then removed, allowing the gases to diffuse through each other. Eventually we reach a new equilibrium state with $n = n_1 + n_2$ moles of a gas mixture, occupying the total volume $V = V_1 + V_2$ with uniform composition, the temperature, pressure and total energy remaining unchanged.

If the gases are different, the entropy change due to the diffusion is, by standard thermodynamics,

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} = nR\log V - (n_1R\log V_1 + n_2R\log V_2)$$

or,

$$\Delta S = -nR[f\log f + (1-f)\log(1-f)] \tag{1}$$

where $f = n_1/n = V_1/V$ is the mole fraction of component 1. Gibbs [his Eq. (297)] considers particularly the case $f = 1/2$, whereupon

$$\Delta S = nR\log 2$$

What strikes Gibbs at once is that this is independent of the nature of the gases, "... except that the gases which are mixed must be of different kinds. If we should bring into contact two masses of the same kind of gas, they would also mix, but there would be no increase of entropy." He then proceeds to explain this difference, in a very cogent way that has been lost for 100 years. But to understand it, we must first surmount a difficulty that Gibbs imposes on his readers.

Usually, Gibbs' prose style conveys his meaning in a sufficiently clear way, using no more than twice as many words as Poincaré or Einstein would have used to say the same thing. But occasionally he delivers a sentence with a ponderous unintelligibility that seems to challenge us to make sense out of it. Unfortunately, one of these appears at a crucial point of his argument; and this may explain why the argument has been lost for 100 years. Here is that sentence:

"Again, when such gases have been mixed, there is no more impossibility of the separation of the two kinds of molecules in virtue of their ordinary motions in the gaseous mass without any especial external influence, than there is of the separation of a homogeneous gas into the same two parts into which it has once been divided, after these have once been mixed."
The decipherment of this into plain English required much effort, sustained only by faith in Gibbs; but eventually there was the reward of knowing how Champollion felt when he realized that he had
mastered the Rosetta stone. Suddenly, everything made sense; when put back into the surrounding context there appeared an argument so clear and simple that it seemed astonishing that it has not been rediscovered independently dozens of times. Yet a library search has failed to locate any trace of this understanding in any modern work on thermodynamics or statistical mechanics.

We proceed to our rendering of that explanation, which is about half direct quotation from Gibbs, but with considerable editing, rearrangement, and exegesis. For this reason we call it "the explanation" rather than "Gibbs' explanation". We do not believe that we deviate in any way from Gibbs' intentions, which must be judged partly from other sections of his work; in any event, his original words are readily available for comparison. However, our purpose is not to clarify history, but to explain the technical situation as it appears today in the light of this clarification from history; therefore we carry the explanatory remarks slightly beyond what was actually stated by Gibbs, to take note of the additional contributions of Boltzmann, Planck, and Einstein.

3. The Explanation

When unlike gases mix under the conditions described above, there is an entropy increase $\Delta S = nR \log 2$ independent of the nature of the gases. When the gases are identical they still mix, but there is no entropy increase. But we must bear in mind the following.

When we say that two unlike gases mix and the entropy increases, we mean that the gases could be separated again and brought back to their original states by means that would leave changes in external bodies. These external changes might consist, for example, in the lowering of a weight, or a transfer of heat from a hot body to a cold one.

But by the "original state" we do not mean that every molecule has been returned to its original position, but only a state which is indistinguishable from the original one in the macroscopic properties that we are observing. For this we require only that a molecule originally in V_1 returns to V_1. In other words, we mean that we can recover the original thermodynamic state, defined for example by specifying only the chemical composition, total energy, volume, and number of moles of a gas; and nothing else. It is to the states of a system thus incompletely defined that the propositions of thermodynamics relate.

But when we say that two identical gases mix without change of entropy, we do not mean that the molecules originally in V_1 can be returned to V_1 without external change. The assertion of thermodynamics is that when the net entropy change is zero, then the original thermodynamic state can be recovered without external change. Indeed, we have only to reinsert the diaphragm; since all the observed macroscopic properties of the mixed and unmixed gases are identical, there has been no change in the thermodynamic state. It follows that there can be no change in the entropy or in any other thermodynamic function.

Trying to interpret the phenomenon as a discontinuous change in the physical nature of the gases (*i.* e., in the behavior of their microstates) when they become exactly the same, misses the point. The principles of thermodynamics refer not to any properties of the hypothesized microstates, but to the observed properties of macrostates; there is no thought of restoring the original microstate. We might put it thus: when the gases become exactly the same, the discontinuity is in what you and I mean by the words "restore" and "reversible".

But if such considerations explain why mixtures of like and unlike gases are on a different footing, they do not reduce the significance of the fact that the entropy change with unlike gases is independent of the nature of the gases. We may, without doing violence to the general principles of thermodynamics, imagine other gases than those presently known, and there does not appear to be any limit to the resemblance which there might be between two of them; but ΔS would be independent of it.

We may even imagine two gases which are absolutely identical in all properties which come into play while they exist as gases in the diffusion cell, but which differ in their behavior in some other environment. In their mixing an increase of entropy would take place, although the process, dynamically considered, might be absolutely identical in its minutest details (even the precise path of each atom) with another process which might take place without any increase of entropy. In such respects, entropy stands strongly contrasted with energy.

A thermodynamic state is defined by specifying a small number of macroscopic quantities such as pressure, volume, temperature, magnetization, stress, etc. - denote them by $\{X_1, X_2, ..., X_n\}$ - which are observed and/or controlled by the experimenter; n is seldom greater than 4 . We may contrast this with the physical state, or microstate, in which we imagine that the positions and velocities of all the individual atoms (perhaps 10^{24} of them) are specified.

All thermodynamic functions - in particular, the entropy - are by definition and construction properties of the thermodynamic state; $S = S(X_1, X_2, ..., X_n)$. A thermodynamic variable may or may not be also a property of the microstate. We consider the total mass and total energy to be "physically real" properties of the microstate; but the above considerations show that entropy cannot be.

To emphasize this, note that a "thermodynamic state" denoted by $X \equiv \{X_1 ... X_n\}$ defines a large class $C(X)$ of microstates compatible with X. Boltzmann, Planck, and Einstein showed that we may interpret the entropy of a macrostate as $S(X) = k \log W(C)$, where $W(C)$ is the phase volume occupied by all the microstates in the chosen reference class C. From this formula, a large mass of correct results may be explained and deduced in a neat, natural way (Jaynes, 1988). In particular, one has a simple explanation of the reason for the second law as an immediate consequence of Liouville's theorem, and a generalization of the second law to nonequilibrium conditions, which has useful applications in biology (Jaynes, 1989).

This has some interesting implications, not generally recognized. The thermodynamic entropy $S(X)$ is, by definition and construction, a property not of any one microstate, but of a certain reference class $C(X)$ of microstates; it is a measure of the size of that reference class. Then if two different microstates are in C, we would ascribe the same entropy to systems in those microstates. But it is also possible that two experimenters assign different entropies S, S' to what is in fact the same microstate (in the sense of the same position and velocity of every atom) without either being in error. That is, they are contemplating a different set of possible macroscopic observations on the same system, embedding that microstate in two different reference classes C, C'.

Two important conclusions follow from this. In the first place, it is necessary to decide at the outset of a problem which macroscopic variables or degrees of freedom we shall measure and/or control; and within the context of the thermodynamic system thus defined, entropy will be some function $S(X_1, ..., X_n)$ of whatever variables we have chosen. We can expect this to obey the second law $TdS \geq dQ$ only as long as all experimental manipulations are confined to that chosen set. If someone, unknown to us, were to vary a macrovariable X_{n+1} outside that set, he could produce what would appear to us as a violation of the second law, since our entropy function $S(X_1, ..., X_n)$ might decrease spontaneously, while his $S(X_1, ..., X_n, X_{n+1})$ increases. [We demonstrate this explicitly below].

Secondly, even within that chosen set, deviations from the second law are at least conceivable. Let us return to the mixing of identical gases. From the fact that they mix without

change of entropy, we must not conclude that they can be separated again without external change. On the contrary, the "separation" of identical gases is entirely impossible with or without external change. If "identical" means anything, it means that there is no way that an "unmixing" apparatus could determine whether a molecule came originally from V_1 or V_2, short of having followed its entire trajectory.

It follows a fortiori that there is no way we could accomplish this separation reproducibly by manipulation of any macrovariables $\{X_i\}$. Nevertheless it might happen without any intervention on our part that in the course of their motion the molecules which came from V_1 all return to it at some later time. Such an event is not impossible; we consider it only improbable.

Now a separation that Nature can accomplish already in the case of identical molecules, she can surely accomplish at least as easily for unlike ones. The spontaneous separation of mixed unlike gases is just as possible as that of like ones. In other words, the impossibility of an uncompensated decrease of entropy seems to be reduced to improbability.

4. Discussion

The last sentence above is the famous one which Boltzmann quoted twenty years later in his reply to Zermelo's Wiederkehreinwand and took as the motto for the second (1898) volume of his Vorlesungen über Gastheorie. Note the superiority of Gibbs' reasoning. There is none of the irrelevancy about whether the interchange of identical particles is or is not a "real physical event", which has troubled so many later writers - including even Schrödinger. As we see, the strong contrast between the "physical" nature of energy and the "anthropomorphic" nature of entropy, was well understood by Gibbs before 1875 .

Nevertheless, we still see attempts to "explain irreversibility" by searching for some entropy function that is supposed to be a property of the microstate, making the second law a theorem of dynamics, a consequence of the equations of motion. Such attempts, dating back to Boltzmann's paper of 1866, have never succeeded and never ceased. But they are quite unnecessary; for the second law that Clausius gave us was not a statement about any property of microstates. The difference in ΔS on mixing of like and unlike gases can seem paradoxical only to one who supposes, erroneously, that entropy is a property of the microstate.

The important constructive point that emerges from this is that thermodynamics has a greater flexibility in useful applications than is generally recognized. The experimenter is at liberty to choose his macrovariables as he wishes; whenever he chooses a set within which there are experimentally reproducible connections like an equation of state, the entropy appropriate to the chosen set will satisfy a second law that correctly accounts for the macroscopic observations that the experimenter can make by manipulating the macrovariables within his set.

We may draw two conclusions about the range of validity of the second law. In the first place, if entropy can depend on the particular way you or I decide to define our thermodynamic states, then obviously, the statement that entropy tends to increase but not decrease can remain valid only as long as, having made our choice of macrovariables, we stick to that choice.

Indeed, as soon as we have Boltzmann's $S = k \log W$, the reason for the second law is seen immediately as a proposition of macroscopic phenomenology, true "almost always" simply from considerations of phase volume. Two thermodynamic states of slightly different entropy $S_1 - S_2 = 10^{-6}/393\text{cal/deg}$, corresponding to one microcalorie at room temperature, exhibit a phase volume ratio

$$W_1/W_2 = \exp\left[(S_1 - S_2)/k\right] = \exp\left[10^{16}\right] \tag{2}$$

Macrostates of higher entropy are sometimes said to 'occupy' overwhelmingly greater phase volumes; put more accurately, macrostates of higher entropy may be realized by an overwhelmingly greater number, or range, of microstates. Because of this, not only all reproducible

changes between equilibrium thermodynamic states, but the overwhelming majority of all the macrostate changes that could possibly occur - equilibrium or nonequilibrium - are to ones of higher entropy, simply because there are overwhelmingly more microstates to go to, by factors like (2). We do not see why any more than this is needed to understand the second law as a fact of macroscopic phenomenology.

However, the argument just given showing how entropy depends, not on the microstate, but on human choice of the reference class in which it is to be embedded, may appear so abstract that it leaves the reader in doubt as to whether we are describing real, concrete facts or only a particular philosophy of interpretation, without physical consequences.

This is so particularly when we recall that after the aforementioned paper of 1866, Boltzmann spent the remaining 40 years of his life in inner turmoil and outward controversy over the second law, repeatedly changing his position. The details are recounted by Klein (1973). In the end this degenerated into nit-picking arguments over the exact conditions under which his H-function did or did not decrease. But none of this was ever settled or related to the real experimental facts about the second law - which make no reference to any velocity distribution!It behooves us to be sure that we are not following a similar course.

Fortunately, the concrete reality and direct experimental relevance of Gibbs' arguments is easily shown. The actual calculation following is probably the most common one found in elementary textbooks, but the full conditions of its validity have never, to the best of our knowledge, been recognized. The scenario in which we set it is only slightly fanciful; the discovery of isotopes was very nearly a realization of it. As examination of several textbooks shows, that discovery prompted a great deal of confusion over whether entropy of mixing of isotopes should or should not be included in thermodynamics.

3.9.6 The Gibbs paradox by Jaynes (1996) 2

5. The Gas Mixing Scenario Revisited.

Presumably, nobody doubts today that the measurable macroscopic properties of argon (i.e. equation of state, heat capacity, vapor pressure, heat of vaporization, etc.) are described correctly by conventional thermodynamics which ascribes zero entropy change to the mixing of two samples of argon at the same temperature and pressure. But suppose that, unknown to us today, there are two different kinds of argon, $A1$ and $A2$, identical in all respects except that $A2$ is soluble in Whifnium, while $A1$ is not (Whifnium is one of the rare superkalic elements; in fact, it is so rare that it has not yet been discovered).

Until the discovery of Whifnium in the next Century, we shall have no way of preparing argon with controllably different proportions of $A1$ and $A2$. And even if, by rare chance, we should happen to get pure $A1$ in volume $V1$, and pure $A2$ in $V2$, we would have no way of knowing this, or of detecting any difference in the resulting diffusion process. Thus all the thermodynamic measurements we can actually make today are accounted for correctly by ascribing zero entropy of mixing to argon.

Now the scene shifts to the next Century, when Whifnium is readily available to experimenters. What could happen before only by rare chance, we can now bring about by design. We may, at will, prepare bottles of pure $A1$ and pure $A2$. Starting our mixing experiment with $n_1 = fn$ moles of $A1$ in the volume $V_1 = fV$, and $n_2 = (1-f)n$ moles of $A2$ in $V_2 = (1-f)V$, the resulting actual diffusion may be identical in every detail, down to the precise path of each atom, with one that could have happened by rare chance before the discovery of Whifnium; but because of our greater knowledge we shall now ascribe to that diffusion an entropy increase ΔS given by Eq (1), which we write as:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \tag{3}$$

where

$$\Delta S_1 = -nRf \log f \tag{4a}$$
$$\Delta S_2 = -nR(1-f)\log(1-f) \tag{4b}$$

But if this entropy increase is more than just a figment of our imagination, it ought to have observable consequences, such as a change in the useful work that we can extract from the process.

There is a school of thought which militantly rejects all attempts to point out the close relation between entropy and information, claiming that such considerations have nothing to do with energy; or even that they would make entropy "subjective" and it could therefore could have nothing to do with experimental facts at all. We would observe, however, that the number of fish that you can catch is an "objective experimental fact"; yet it depends on how much "subjective" information you have about the behavior of fish.

If one is to condemn things that depend on human information, on the grounds that they are "subjective", it seems to us that one must condemn all science and all education; for in those fields, human information is all we have. We should rather condemn this misuse of the terms "subjective" and "objective", which are descriptive adjectives, not epithets. Science does indeed seek to describe what is "objectively real"; but our hypotheses about that will have no testable consequences unless it can also describe what human observers can see and know. It seems to us that this lesson should have been learned rather well from relativity theory.

The amount of useful work that we can extract from any system depends - obviously and necessarily - on how much "subjective" information we have about its microstate, because that tells us which interactions will extract energy and which will not; this is not a paradox, but a platitude. If the entropy we ascribe to a macrostate did not represent some kind of human information about the underlying microstates, it could not perform its thermodynamic function of determining the amount of work that can be extracted reproducibly from that macrostate.

But if this is not obvious, it is easily demonstrated in our present scenario. The diffusion will still take place without any change of temperature, pressure, or internal energy; but because of our greater information we shall now associate it with a free energy decrease $\Delta F = -T\Delta S$. Then, according to the principles of thermodynamics, if instead of allowing the uncontrolled irreversible mixing we could carry out the same change of state reversibly and isothermally, we should be able to obtain from it the work

$$W = -\Delta F = T\Delta S \tag{5}$$

Let us place beside the diaphragm a movable piston of Whifnium. When the diaphragm is removed, the $A2$ will then diffuse through this piston until its partial pressure is the same on both sides, after which we move the piston slowly (to maintain equal $A2$ pressure and to allow heat to flow in to maintain constant temperature), in the direction of increasing V_1. From this expansion of $A1$ we shall obtain the work

$$W_1 = \int_{V_1}^{V} P_1 dV = n_1 RT \log\left(V/V_1\right)$$

or from (4a),

$$W_1 = T\Delta S_1 \tag{6}$$

The term ΔS_1 in the entropy of mixing therefore indicates the work obtainable from reversible isothermal expansion of component $A1$ into the full volume $V = V_1 + V_2$. But the

initial diffusion of $A2$ still represents an irreversible entropy increase ΔS_2 from which we obtain no work.

Spurred by this partial success, the other superkalic element Whafnium is discovered, which has the opposite property that it is permeable to $A1$ but not to $A2$. Then we can make an apparatus with two superkalic pistons; the Whifnium moves to the right, giving the work $W_1 = T\Delta S_1$, while the Whafnium moves to the left, yielding $W_2 = T\Delta S_2$. We have succeeded in extracting just the work $W = T\Delta S$ predicted by thermodynamics. The entropy of mixing does indeed represent human information; just the information needed to predict the work available from the mixing.

In this scenario, our greater knowledge resulting from the discovery of the superkalic elements leads us to assign a different entropy change to what may be in fact the identical physical process, down to the exact path of each atom. But there is nothing "unphysical" about this, since that
greater knowledge corresponds exactly to - because it is due to - our greater capabilities of control over the physical process. Possession of a superkalic piston gives us the ability to control a new thermodynamic degree of freedom X_{n+1}, the position of the piston. It would be astonishing if this new technical capability did not enable us to extract more useful work from the system.

This scenario has illustrated the aforementioned greater versatility of thermodynamics - the wider range of useful applications - that we get from recognizing the strong contrast between the natures of entropy and energy, that Gibbs pointed out so long ago.

To emphasize this, note that even after the discovery of superkalic elements, we still have the option not to use them and stick to the old macrovariables $\{X_1 ... X_n\}$ of the 20 'th Century. Then we may still ascribe zero entropy of mixing to the interdiffusion of $A1$ and $A2$, and we shall predict correctly, just as was done in the 20 'th Century, all the thermodynamic measurements that we can make on Argon without using the new technology. Both before and after discovery of the superkalic elements, the rules of thermodynamics are valid and correctly describe the measurements that it is possible to make by manipulating the macrovariables within the set that we have chosen to use.

This useful versatility - a direct result of, and illustration of, the "anthropomorphic" nature of entropy - would not be apparent to, and perhaps not believed by, someone who thought that entropy was, like energy, a physical property of the microstate.

6. Second Law Trickery.

Our scenario has verified another statement made above; a person who knows about this new degree of freedom and manipulates it, can play tricks on one who does not know about it, and make him think that he is seeing a violation of the second law. Suppose there are two observers, one of whom does not know about $A1, A2$, and superkalic elements and one who does, and we present them with two experiments.

In experiment 1 , mixing of a volume V_1 of $A1$ and V_2 of $A2$ takes place spontaneously, without superkalic pistons, from an initial thermodynamic state X_i to a final one X_f without any change of temperature, pressure, or internal energy and without doing any work; so it causes no heat flow between the diffusion cell and a surrounding heat bath of temperature T. To both observers, the initial and final states of the heat bath are the same, and to the ignorant observer this is also true of the argon; nothing happens at all.

In experiment 2 we insert the superkalic pistons and perform the same mixing reversibly, starting from the same initial state X_i. Again, the final state X_f of the argon has the same temperature, pressure, and internal energy as does X_i. But now work W is done, and so heat $Q = W$ flows into the diffusion cell from the heat bath. Its existence and magnitude could be verified by calorimetry. Therefore, for both observers, the initial and final states of the heat

bath are now different. To the ignorant observer, an amount of heat Q has been extracted from the heat bath and converted entirely into work: $W = Q$, while the total entropy of the system and heat bath has decreased spontaneously by $\Delta S = -Q/T$, in flagrant violation of the second law!

To the informed observer, there has been no violation of the second law in either experiment. In experiment 1 there is an irreversible increase of entropy of the argon, with its concomitant loss of free energy; in experiment 2, the increase in entropy of the argon is exactly compensated by the decrease in entropy of the heat bath. For him, since there has been no change in total entropy, the entire process of experiment 2 is reversible. Indeed, he has only to move the pistons back slowly to their original positions. In this he must give back the work W, whereupon the argon is returned to its original unmixed condition and the heat Q is returned to the heat bath.

Both of these observers can in turn be tricked into thinking that they see a violation of the second law by a third one, still better informed, who knows that $A2$ is actually composed of two components $A2a$ and $A2b$ and there is a subkalic element Whoofnium - and so on ad infinitum.

A physical system always has more macroscopic degrees of freedom beyond what we control or observe, and by manipulating them a trickster can always make us see an apparent violation of the second law.

Therefore the correct statement of the second law is not that an entropy decrease is impossible in principle, or even improbable; rather that it cannot be achieved reproducibly by manipulating the macrovariables $\{X_1, ..., X_n\}$ that we have chosen to define our macrostate. Any attempt to write a stronger law than this will put one at the mercy of a trickster, who can produce a violation of it.

But recognizing this should increase rather than decrease our confidence in the future of the second law, because it means that if an experimenter ever sees an apparent violation, then instead of issuing a sensational announcement, it will be more prudent to search for that unobserved degree of freedom. That is, the connection of entropy with information works both ways; seeing an apparent decrease of entropy signifies ignorance of what were the relevant macrovariables.

7. The Pauli Analysis

Consider now the phenomenological theory. The Clausius definition of entropy determines the difference of entropy of two thermodynamic states of a closed system (no particles enter or leave) that can be connected by a reversible path:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \tag{7}$$

Many are surprised when we claim that this is not necessarily extensive; the first reaction is: "Surely, two bricks have twice the heat capacity of one brick; so how could the Clausius entropy possibly not be extensive?" To see how, note that the entropy difference is indeed proportional to the number N of molecules whenever the heat capacity is proportional to N and the pressure depends only on V/N; but that is not necessarily true, and when it is true it is far from making the entropy itself extensive.

For example, let us evaluate this for the traditional ideal monoatomic gas of N molecules and consider the independent thermodynamic macrovariables to be (T, V, N). This has an equation of state $PV = NkT$ and heat capacity $C_v = (3/2)Nk$, where k is Boltzmann's constant. From this all elementary textbooks find, using the thermodynamic relations $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ and $T(\partial S/\partial T)_V = C_v$:

$$S\left(T_2, V_2, N\right) - S\left(T_1, V_1, N\right) = \int_1^2 \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT\right] \tag{8}$$
$$= Nk \log \frac{V_2}{V_1} + \frac{3}{2} Nk \log \frac{T_2}{T_1}$$

It is evident that this is satisfied by any entropy function of the form

$$S(T, V, N) = k\left[N \log V + \frac{3}{2} N \log T\right] + kf(N) \tag{9}$$

where $f(N)$ is not an arbitrary constant, but an arbitrary function. The point is that in the reversible path (7) we varied only T and V; consequently the definition (7) determines only the dependence of S on T and V. Indeed, if N varied on our reversible path, then (7) would not be correct (an extra 'entropy of convection' term $\int \mu dN/T$ would be needed).

Pauli (1973) noticed this incompleteness of (7) and saw that if we wish entropy to be extensive, then that is logically an additional condition, that we must impose separately. The extra condition is that entropy should satisfy the scaling law

$$S(T, qV, qN) = qS(T, V, N), \quad 0 < q < \infty \tag{10}$$

Then, substituting (9) into (10), we find that $f(N)$ must satisfy the functional equation

$$f(qN) = qf(N) - qN \log q \tag{11}$$

Differentiating with respect to q and setting $q = 1$ yields a differential equation $Nf'(N) = f(N) - N$, whose general solution is

$$f(N) = Nf(1) - N \log N \tag{12}$$

[alternatively, just set $N = 1$ in (11) and we see the general solution]. Thus the most general extensive entropy function for this gas has the form

$$S(T, V, N) = Nk\left[\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log T + f(1)\right] \tag{13}$$

It contains one arbitrary constant, $f(1)$, which is essentially the chemical constant. This is not determined by either the Clausius definition (7) or the condition of extensivity (10); however, one more fact about it can be inferred from (13). Writing $f(1) = \log\left(Ck^{3/2}\right)$, we have

$$S(T, V, N) = Nk \log\left[\frac{CV(kT)^{3/2}}{N}\right] \tag{14}$$

The quantity in the square brackets must be dimensionless, so C must have the physical dimensions of (volume $)^{-1}$(energy $)^{-3/2}$ = (mass $)^{3/2}$(action $)^{-3}$. Thus on dimensional grounds we can rewrite (13) as

$$S(T, V, N) = Nk\left\{\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log\left[\frac{mkT}{\zeta^2}\right]\right\} \tag{15}$$

where m is the molecular mass and ζ is an undetermined quantity of the dimensions of action. It might appear that this is the limit of what can be said about the entropy function from phenomenological considerations; however, there may be further cogent arguments that have escaped our attention.

8. Would Gibbs Have Accepted It?

Note that the Pauli analysis has not demonstrated from the principles of physics that entropy actually should be extensive; it has only indicated the form our equations must take if it is. But this leaves open two possibilities:
(1) All this is a tempest in a teapot; the Clausius definition indicates that only entropy differences are physically meaningful, so we are free to define the arbitrary additive terms in any way we please. This is the view that was taught to the writer, as a student many years ago.
(2) The variation of entropy with N is not arbitrary; it is a substantive matter with experimental consequences. Therefore the Clausius definition of entropy is logically
incomplete, and it needs to be supplemented either by experimental evidence or further theoretical considerations.

The original thermodynamics of Clausius considered only closed systems, and was consistent with conclusion (1). Textbooks for physicists have been astonishingly slow to move beyond it; that of Callen (1960) is almost the only one that recognizes the more complete and fundamental nature of Gibbs' work.

In the thermodynamics of Gibbs, the variation of entropy with N is just the issue that is involved in the prediction of vapor pressures, equilibrium constants, or any conditions of equilibrium with respect to exchange of particles. His invention of the chemical potential μ has, according to all the evidence of physical chemistry, solved the problem of equilibrium with respect to exchange of particles, leading us to conclusion (2); chemical thermodynamics could not exist without it.

Gibbs could predict the final equilibrium state of a heterogeneous system as the one with maximum total entropy subject to fixed total values of energy, mole numbers, and other conserved quantities. All of the results of his Heterogeneous Equilibrium follow from this variational principle. He showed that by a mathematical (Legendre) transformation this could be stated equally well as minimum Gibbs free energy subject to fixed temperature and chemical potentials, which form physical chemists have generally found more convenient (however, it is also less general; in extensions to nonequilibrium phenomena there is no temperature or Gibbs free energy, and one must return to the original maximum entropy principle, from which many more physical predictions may be derived).

This preference for one form of the variational principle over the other is largely a matter of our conditioning from previous training. For example, from our mechanical experience it seems intuitively obvious that a liquid sphere has a lower energy than any other shape with the same entropy; yet to most of us it seems far from obvious that the sphere has higher entropy than any other shape with the same energy.

It is interesting to note how the various classical textbooks deal with the question of extensivity; and then how Gibbs dealt with it. Planck (1926, p. 92), Epstein (1937; p. 136) and Zemansky (1943; p. 311) do not give the scaling law (10), but simply write entropy as extensive from the start, apparently considering this too obvious to be in need of any discussion. Callen (1960; p. 26) does write the scaling law, but does not derive it from anything or derive anything from it; thereafter he proceeds to write entropy as extensive without further discussion.

In other words, all of these works simply assume entropy to be extensive without investigating the question whether that extensivity follows from, or is even consistent with, the Clausius definition of entropy. More recent textbooks tend to be even more careless in the logic; the only exception known to us is that of Pauli. But let us note how much is lost thereby:
(a) The question of extensivity cannot have any universally valid answer; for there are systems, for example some spin systems and systems with electric charge or gravitational forces, for which the scaling law (10) does not hold because of long-range interactions; yet the Clausius definition of entropy is still valid as long as N is held constant. Such systems cannot be treated at all by a formalism that starts by assuming extensivity.

(b) This reminds us that for any system extensivity of entropy is, strictly speaking, only an approximation which can hold only to the extent that the range of molecular forces is small compared to the dimensions of the system. Indeed, for virtually all systems small deviations from exact extensivity are observable in the laboratory; the experimentalist calls them "surface effects" and we note that Gibbs' Heterogeneous Equilibrium gives beautiful treatments of surface tension and electrocapillarity, all following from his single variational principle.

Obviously, then, Gibbs did not assume extensivity as a general property, as did the others noted above. But of course, Gibbs was in agreement with them, that entropy is very nearly extensive for most single homogeneous systems of macroscopic size. But he is careful in saying this, adding the qualification "—, for many substances at least, - - -". Then he gives such relations as $G = \sum \mu_i n_i$ which hold in the cases where entropy can be considered extensive to sufficient accuracy.

But Gibbs never does give an explicit discussion of the circumstances in which entropy is or is not extensive!He appears at first glance to evade the issue by the device of talking only about the total entropy of a heterogeneous system, not the entropies of its separate parts. Movement of particles from one part to another is disposed of by the observation that, if it is reversible, then the total entropy is unchanged; and that is all he needs in order to discuss all his phenomena, including surface effects, fully.

But on further meditation we realize that Gibbs did not evade any issue; rather, his far deeper understanding enabled him to see that there was no issue. He had perceived that, when two systems interact, only the entropy of the whole is meaningful. Today we would say that the interaction induces correlations in their states which makes the entropy of the whole less than the sum of entropies of the parts; and it is the entropy of the whole that contains full thermodynamic information. This reminds us of Gibbs' famous remark, made in a supposedly (but perhaps not really) different context: "The whole is simpler than the sum of its parts." How could Gibbs have perceived this long before the days of quantum theory?

This is one more example where Gibbs had more to say than his contemporaries could absorb from his writings; over 100 years later, we still have a great deal to learn by studying how Gibbs manages to do things. For him, entropy is not a local property of the subsystems; it is a "global" property like the Lagrangian of a mechanical system; i.e. it presides over the whole and determines, by its variational properties, all the conditions of equilibrium - just as the Lagrangian presides over all of mechanics and determines, by its variational properties, all the equations of motion.

Up to this point we have been careful to consider only the phenomenology and experimental facts of thermodynamics, in order to make their independent logical status clear. Most discussions of these matters mix up the statistical and phenomenological aspects from the start, in a way that we think generates and perpetuates confusion. In particular, this has obscured the fact that the fundamental operational definitions of such terms as equilibrium, temperature, and entropy - and the statements of the first and second laws - involve only the macrovariables observed in the laboratory. They make no reference to microstates, much less to any velocity distributions, probability distributions, or correlations. As Helmholtz and Planck stressed, this much of the field has a validity and usefulness quite independent of whether atoms and microstates exist.

9. Gibbs' Statistical Mechanics

Now we turn to the final work of Gibbs, which appeared 27 years after his Heterogeneous Equilibrium, and examine the parts of it which are relevant to these issues. We expect that a statistical theory might supplement the phenomenology in two ways. Firstly, if our present microstate theory is correct, we would get a deeper interpretation of the basic reason for the phenomenology, and a better understanding of its range of validity; if it is not correct, we

might find contradictions that would provide clues to a better theory. Secondly, the theoretical explanation would predict generalizations; the range of possible nonequilibrium conditions is many orders of magnitude greater than that of equilibrium conditions, so if new reproducible connections exist they would be almost impossible to find without the guidance of a theory that tells the experimenter where to look.

It is generally supposed that Gibbs coined the term "Statistical Mechanics" for the title of this book. But in reading Gibbs' Heterogeneous Equilibrium we slowly developed a feeling, from the above handling of entropy and other incidents in it, that his thermodynamic formalism corresponds
so closely to that of Statistical Mechanics - in particular, the grand canonical ensemble - that he must have known the main results of the latter already while writing the former.

This suspicion was confirmed in part by the discovery that the term "Statistical Mechanics" appears already in an Abstract of his dated 1884, of a paper read at a meeting but which, to the best of our knowledge, was never published and is lost. The abstract states that he will be concerned with Liouville's theorem and its applications to astronomy and thermodynamics; presumably, the latter is what appears in the first three Chapters of his Statistical Mechanics, 18 years later.

It seems likely, then, that Gibbs found the main results of his Statistical Mechanics very early; perhaps even as early as his attending Liouville's lectures in 1867. But he delayed finishing the book for many years, probably because of mysteries concerning specific heats that he kept hoping to resolve, but could not before the days of quantum mechanics; his remarks in the preface indicate how much this bothered him. The parts that seemed unsatisfactory would have been left unwritten in final form until the last possible moment; and those parts would be the ones where we are most likely to find small errors or incomplete statements.

Gibbs' concern about specific heats is no longer an issue for us today, but we want to understand why classical statistical mechanics appeared (at least to readers of the book) to fail badly in the matter of extensivity of entropy. He introduces the canonical ensemble in Chapter IV, as a probability density $P\,(p_1 ... q_n)$ in phase space, and writes (his Eq. 90; hereafter denoted by SM.90, etc.):

$$\eta = \frac{\psi - \epsilon}{\Theta} = \log P \tag{SM.90}$$

where $\epsilon = \epsilon\,(p_1 ... q_n)$ is the Hamiltonian (same as the total energy, since he considers only conservative forces), Θ is the "modulus" of the distribution, and ψ is a normalization constant chosen so that $\int P dp_1, ..., dq_n = 1$. He notes that Θ has properties analogous to those of temperature, and strengthens the analogy by introducing externally variable coordinates a_1, a_2 with the meaning of volume, strain tensor components, height in a gravitational field, etc. with their conjugate forces $A_i = -\partial\epsilon/\partial a_i$. On an infinitesimal change (i.e., comparing two slightly different canonical distributions) he finds the identity

$$d\bar{\epsilon} = -\Theta d\bar{\eta} - \sum \bar{A}_i da_i \tag{SM.114}$$

where the bars denote canonical ensemble averages. He notes that this is identical in form with a thermodynamic equation if we neglect the bars and consider $(-\bar{\eta})$ as the analog of entropy, which he denotes, incredibly, by η.

Here Gibbs anticipates - and even surpasses - the confusion caused 46 years later when Claude Shannon used H for what Boltzmann had called $(-H)$. In addition, the prospective reader is warned that from p. 44 on, Gibbs uses the same symbol η to denote both the "index of probability" as in (SM.90), and the thermodynamic entropy, as in (SM.116); his meaning can be judged only from the context. In the following we deviate from Gibbs' notation by using Clausius' symbol S for thermodynamic entropy.

Note that Gibbs, writing before the introduction of Boltzmann's constant k, uses Θ, with the dimensions of energy, for what we should today call kT; consequently his thermodynamic analog of entropy is what we should today call S/k, and is dimensionless.*

The thermodynamic equation analogous to (SM.114) is then

$$d\epsilon = TdS - \sum A_i da_i \tag{SM.116}$$

Now Gibbs notes that in the thermodynamic equation, the entropy S "is a quantity which is only defined by the equation itself, and incompletely defined in that the equation only determines its differential, and the constant of integration is arbitrary. On the other hand, the $\bar{\eta}$ in the statistical equation has been completely defined." Then interpreting $(-\bar{\eta})$ as entropy leads to the familiar conclusion, stressed by later writers, that entropy is not extensive in classical statistical mechanics.

Right here, we suggest, two fine points were missed, but the Pauli analysis conditions us to recognize them at once. The first is that normalization requires that P has the physical dimensions (action) $^{-n}$, while the argument of a logarithm should be dimensionless. To obtain a truly dimensionless $\bar{\eta}$, we should rewrite (SM.90) as $\eta = \log(\xi^n P)$ where ξ is some quantity of the dimensions of action. This point has, of course, been noted before many times.

The second fine point is more serious and does not seem to have been noted before, even by Pauli; the question whether $-\bar{\eta}$ is the proper statistical analog of thermodynamic entropy cannot be answered merely by examination of (SM.114). Let us denote by σ the correct (dimensionless) statistical analog of entropy that Gibbs was seeking. The trouble is again that in (SM.114) we are varying only ϵ and the a_i; consequently it determines only how σ varies with ϵ and the a_i. As in (9), from Gibbs' (SM.114) we can infer only that the correct statistical analog of entropy must have the form

$$\sigma = -\bar{\eta} + g(N), \tag{16}$$

where $N = n/3$ denotes as before the number of particles. Again, the "constant of integration" is not an arbitrary constant, but an arbitrary function $g(N)$. Clearly, no definite "statistical analog" of entropy has been defined until the function $g(N)$ is specified.

However, in defense of Gibbs, we should note that at this point he is not discussing extensivity of entropy at all, and so he could reply that he is considering only fixed values of N, and so is in fact concerned only with an arbitrary constant. Thus one can argue whether it was Gibbs or his readers who missed this fine point (it is only 160 pages later, in the final two paragraphs of the book, that Gibbs turns at last to the question of extensivity).

In any event, a point that has been missed for so long deserves to be stressed. For 60 years, all scientists have been taught that in the issue of extensivity of entropy we have a fundamental failure, not just of classical statistics, but of classical mechanics, and a triumph of quantum mechanics. The present writer was caught in this error just as badly as anybody else, throughout most of his teaching career. But now it is clear that the trouble was not in any failure of classical mechanics, but in our own failure to perceive all the freedom that Gibbs' (SM.114) allows. If we wish entropy to be extensive in classical statistical mechanics, we have only to choose $g(N)$ accordingly, as was necessary already in the phenomenological theory.

0

- In this respect Gibbs' notation is really neater formally - and more cogent physically - than ours; for Boltzmann's constant is only a correction factor necessitated by our custom of measuring temperature in arbitrary units derived from the properties of water. A really fundamental system of units would have $k \equiv 1$ by definition.

But curiously, nobody seems to have noticed, much less complained, that Clausius' definition $S \equiv \int dQ/T$ also failed in the matter of extensivity.

But exactly the same argument will apply in quantum statistical mechanics; in making the connection between the canonical ensemble and the phenomenological relations, if we follow Gibbs and use the Clausius definition of entropy as our sole guide in identifying the statistical analog of entropy, it will also allow an arbitrary additive function $h(N)$ and so it will not require entropy to be extensive any more than does classical theory. Therefore the whole question of in what way - or indeed, whether - classical mechanics failed in comparison with quantum mechanics in the matter of entropy, now seems to be re-opened.

Recognizing this, it is not surprising that entropy has been a matter of unceasing confusion and controversy from the day Clausius discovered it. Different people, looking at different aspects of it, continue to see different things because there is still unfinished business in the fundamental definition of entropy, in both the phenomenological and statistical theories.

In the case of the canonical ensemble, the oversight about extensivity is easily corrected, in a way exactly parallel to that indicated by Pauli. In the classical case, considering a gas defined by the thermodynamic variables $A_1 = p =$ pressure, $a_1 = V =$ volume, Gibbs' statistical analog equation (SM.114) may be written

$$d\bar{\epsilon} = -\Theta d\bar{\eta} - \bar{p}dV \tag{17}$$

The statistical analog of entropy must have the form (16); and if we want it to be extensive, it must also satisfy the scaling law (10). Now from the canonical ensemble for an ideal gas, with phase space probability density

$$P = \frac{1}{(2\pi m\Theta)^{3N/2}V^N} \exp\left[-\sum \frac{p_i^2}{2m\Theta}\right] \tag{18}$$

(which we note is dimensionally correct and normalized, although it does not contain Planck's constant), we have from the dimensionally corrected (SM.90),

$$-\bar{\eta} = N \log V + \frac{3N}{2}[\log(2\pi m\Theta) + 1] - 3N \log \xi \tag{19}$$

Then, substituting (19) and (16) into (10), we find that $g(N)$ must satisfy the same functional equation (11), with the same solution (13). The Gibbs statistical analog of entropy (16) is now

$$\sigma = N\left[\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2}\log \frac{2\pi m\Theta}{\xi^2} + \frac{3}{2} + g(1)\right]. \tag{20}$$

The extensive property (9) now holds, and the constants $g(1)$ and ξ combine to form essentially the chemical constant. This is not determined by the above arguments, just as it was not determined in the phenomenological arguments.

Therefore it might appear that the shortcoming of classical statistical mechanics was not any failure to yield an extensive entropy function, but only its failure to determine the numerical value of the chemical constant. But even this criticism is not justified at present; the mere fact that it is believed to involve Planck's constant is not conclusive, since e and c are classical quantities and Planck's constant is only a numerical multiple of e^2/c. We see no reason why the particular number 137.036 should be forbidden to appear in a classical calculation. Since the problem has not been looked at in this way before, and nobody has tried to determine that constant from classical physics, we see no grounds for confident claims either that it can or cannot be done.

But the apparent involvement of e and c suggests, as Gibbs himself noted in the preface to his Statistical Mechanics, that electromagnetic considerations may be important even in

the thermodynamics of electrically neutral systems. Of course, from our modern knowledge of the electromagnetic structure of atoms, the origin of the van der Waals forces, etc., such a conclusion is in no way surprising. Electromagnetic radiation is surely one of the mechanisms by which thermal equilibrium is maintained in any system whose molecules have dipole or quadrupole moments, rotational/vibrational spectrum lines, etc. and no system is in true thermal equilibrium until it is bathed in black-body radiation of the same temperature.

At this point the reader may wonder: Why do we not turn to the grand canonical ensemble, in which all possible values of N are represented simultaneously? Would this enable us to determine
by physical principles how entropy varies with N? Unfortunately, it cannot do so as long as we try to set up entropy in statistical mechanics by finding a mere analogy with the Clausius definition of entropy, $S = \int dQ/T$. For the Clausius definition was itself logically incomplete in just this respect; the information needed is not in it.

The Pauli correction was an important step in the direction of getting "the bulk of things" right pragmatically; but it ignores the small deviations from extensivity that are essential for treatment of some effects; and in any event it is not a fundamental theoretical principle. A truly general and quantitatively accurate definition of entropy must appeal to a deeper principle which is hardly recognized in the current literature, although we think that a cogent special case of it is contained in some early work of Boltzmann, Einstein, and Planck.

10. Summary and Unfinished Business.

We have shown here that the Clausius definition of entropy was incomplete already in the phenomenological theory; therefore it was inadequate to determine the proper analog of entropy in the statistical theory. The phenomenological theory, classical statistical mechanics, and quantum statistical mechanics, were all silent on the question of extensivity of entropy as long as one tried to identify the theoretical entropy merely by analogy with the Clausius empirical definition. The Pauli type analysis is a partial corrective, which applies equally well and is equally necessary in all three cases, if we wish entropy to be extensive.

It is curious that Gibbs, who surely recognized the incompleteness of Clausius' definition, did not undertake to give a better one in his Heterogeneous Equilibrium; he merely proceeded to use entropy in processes where N changes and never tried to interpret it in such terms as phase volume, as Boltzmann, Planck, and Einstein did later. In view of Gibbs' performance in other matters, we cannot suppose that this was a mere oversight or failure to understand the logic. More likely, it indicates some further deep insight on his part about the difficulty of such a definition.

A consequence of the above observations is that the question whether quantum theory really gave an extensive entropy function and determined the value of the chemical constant, also needs to be re-examined. Before a quantum theory analog of entropy has been defined, one must consider processes in which N changes. If we merely apply the scaling law as we did above, the quantum analog of entropy will have the form (20) in which ξ is set equal to Planck's constant; but a new arbitrary constant $\alpha \equiv f_q(1)$ is introduced that has not been considered heretofore in quantum statistics. If we continue to define entropy by the Clausius definition (7), quantum statistics does not determine α.

This suggests that, contrary to common belief, the value of the chemical constant is not determined by quantum statistics as currently taught, any better than it was by classical theory. It seems to be a fact of phenomenology that quantum statistics with $\alpha = 0$ accounts fairly well for a number of measurements; but it gives no theoretical reason why α should be zero. The Nernst Third Law of Thermodynamics does not answer this question; we are concerned rather with the experimental accuracy of such relations as the Sackur-Tetrode formula for vapor pressure. Experimental vapor pressures enable us to determine the difference $\alpha_{gas} - \alpha_{liquid}$.

Therefore we wonder how good is the experimental evidence that α is not needed, and for how many substances we have such evidence.

For some 60 years this has not seemed an issue because one thought that it was all settled in favor of quantum theory; any small discrepancies were ascribed to experimental difficulties and held to be without significance. Now it appears that the issue is reopened; it may turn out that α is really zero for all systems; or it may be that giving it nonzero values may improve the accuracy of our predictions. In either case, further theoretical work will be needed before we can claim to understand entropy.

There is a conceivable simple resolution of this. Let us conjecture that the present common teaching is correct; i.e., that new precise experiments will confirm that present quantum statistics does, after all give the correct chemical constants for all systems. If this conjecture proves to be wrong, then some of the following speculations will be wrong also.

We should not really expect that a phenomenological theory, based necessarily on a finite number of observations that happened to feasible in the time of Clausius - or in our time - could provide a full definition of entropy in the greatest possible generality. The question is not an empirical one, but a conceptual one; and only a definite theoretical principle, that rises above all temporary empirical limitations, can answer it. In other words, it is a mistake to try to define entropy in statistical mechanics merely by analogy with the phenomenological theory. The only truly fundamental definition of entropy must be provided directly by the statistical theory itself; and comparison with observed phenomenology takes place only afterward.

This is how relativity theory was constituted: empirical results like the Michelson-Morley experiment might well suggest the principle of relativity; but the deduction of the theory from this principle was made without appeal to experiment. After the theory was developed, one could test its predictions on such matters as abberation, time dilatation, and the orbits of fast charged particles.

The answer is rather clear; for both Clausius and Gibbs the theoretical principles that were missing did not lie in quantum theory (that was only a quantitative detail). The fundamental principles were the principles of probability theory itself; how does one set up a probability distribution over microstates - classical or quantum - that represents correctly our information about a macrostate? If that information includes all the conditions needed in the laboratory to determine a reproducible result - equilibrium or nonequilibrium - then the theory should be able to predict that result.

We suggest that the answer is the following. For any system the entropy is a property of the macrostate (more precisely, it is a function of the macrovariables that we use to define the macrostate), and it is defined by a variational property: it is the upper bound of $-k\,\mathrm{Tr}(\rho\log\rho)$ over all density matrices that agree with those macrovariables. This will agree with the Clausius and Pauli prescriptions in those cases where they were valid; but it automatically provides the extra terms that Gibbs needed to analyze surface effects, if we apply it to the finite sized systems that actually exist in the laboratory.

When thermodynamic entropy is defined by this variational property, the long confusion about order and disorder (which still clutters up our textbooks) is replaced by a remarkable simplicity and generality. The conventional Second Law follows a fortiori: since entropy is defined as a constrained maximum, whenever a constraint is removed, the entropy will tend to increase, thus paralleling in our mathematics what is observed in the laboratory. But it provides generalizations far beyond that, to many nonequilibrium phenomena not yet analyzed by any theory.

And, just as the variational formalism of Gibbs' Heterogeneous Equilibrium could be used to derive useful rules of thumb like the Gibbs phase rule, which were easier to apply than the full formalism, so this generalization leads to simple rules of thumb like the phase volume interpretation $S = k\log W$ of Boltzmann, Einstein, and Planck, which are not limited to equi-

librium conditions and can be applied directly for very simple applications like the calculation of muscle efficiency in biology (Jaynes, 1989).

3.9.7 Properties of Entropy in Spin Chains?

(I'll discuss it later, I don't know, there are a lot of articles that compute also this)

3.9.8 Generalization and Other Types of Entropies (??)

(?? see Suskind's lectures, have no idea what is it)

Overview of generalizations

(?? there are a lot of them, I don't know yet, but I'll write later)

Reny entropy

Complexity

3.9.9 Other about Entropy

Другие свойства энтропии

Обсудим менее актуальные свойства энтропии.

Все минимумы термодинамических потенциалов при максимальной энтропии (???).

(потом напишу вывод, по идее проблем не будет, если просто усвою теорию. пока не могу это доказать.)

Why there are so many entropies in quantum information and mathematics?

(I'll discuss this here. there are so many of them!!!!)

Примеры и применения энтропии

Раскроем сполна тему применения энтропии.

О применении энтропии в жизни людей

(?? так можно ли этим понятием вообще пользоваться или нет?? идеи там моои есть, но я еще не отработал ее)

Смысл энтропии для Вселенной

то есть вселенная так развивается, что создается все больше и больше хаоса и беспорядка.

Связь энтропии и времени

(вот это я вообще не знаю)

также многие ученые считают, что именно за счет этого свойства энтропии время течет только в одну сторону - вперед.

Есть ли что-то более фундаментальное, чем энтропия?

Есть ли что-то более фундаментальное?

и если энтропия ответственна за течение времени в одну сторону, неужели это фундаментальное свойство природы, или есть что-то более глубокое, чем энтропия, которое объясняет все, что происходит, какое-то ядро реальности?

хз

3.9.10 On Misconceptions about Entropy

(допишу потом некоторые. see my note on thermodynamics for now)

3.10 Entropy for Specific Cases

3.10.1 What Is an Entropy of a Black Hole?

(I'll answer this question later, I don't know, it is a big topic)

3.11 Gibbs Systems, Microcanonical and Canonical Ensembles

(there will be a lot of theory)

3.11.1 Gibbs Distribution

доказательство основной формулы статистической физики $F = -T \ln Z$

(??)

обзор распределений

есть распределения по состояниям, есть по энергии
они нужны, чтобы считать удобнее суммы по очень многим частицам (?)

У макроскопических систем уровни энергии идут экспоненциально часто, поэтому при вычислении средних мы пользуемся правилом суммирования, в котором удобно от распределения по состояниям перейти к распределению по энергиям:

$$\langle ... \rangle = \sum_n ... \rho_n (E_n) = \int ... \rho (E') \frac{\partial \Gamma}{\partial E'} dE'$$

Значит, распределение по энергиям $w(E)$ связано с распределением по состояниям $\rho(E)$ следующим образом:

$$w (E') = \rho (E') \frac{\partial \Gamma}{\partial E'}$$

(?? не совсем это понял.)
(а например???)

энергия и свободная энергия из распределения Гиббса

Посчитаем средние с помощью распределения Гиббса. Внутренняя энергия системы по определению равна

$$E = \langle E_n \rangle = \frac{\sum\limits_n E_n e^{-\frac{E_n}{T}}}{\sum\limits_n e^{-\frac{E_n}{T}}}$$

Или, удобнее это выражение имеет вид:

$$E = -\frac{d\ln Z}{d\beta}$$

где $\beta = 1/T$ - обратная температура.

Соотношение Гиббса-Гельмгольца

Так как $F = -T\ln Z$ или $\ln Z = -\beta F$, подставив, $E = -\frac{d\ln Z}{d\beta} = +\frac{d}{d\beta}(\beta F) = F + \beta\frac{dF}{d\beta}$ получаем соотношение Гиббса-Гельмгольца:

$$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$$

Это соотношение в экономном виде выражает теорему Карно (??? why???) и показывает, почему F называется свободной энергией.

Соотношение Гиббса-Гельмгольца фактически содержит в себе теорему о максимальном КПД: только часть внутренней энергии E может быть превращена в полезную работу F, а именно: $F = E - TS$.

(???? почему????)

Нормировочная величина F действительно является свободной энергией, а энтропия равна $S = -(\partial F/\partial T)_V$

флуктуации внутренней энергии из распределения Гиббса

Теперь рассмотрим флуктуацию внутренней энергии. По определению она равна

$$\langle \Delta E_n^2 \rangle = \langle E_n^2 \rangle - \langle E_n \rangle^2,$$

поэтому вычислим сначала

$$\langle E_n^2 \rangle = \frac{\sum\limits_n E_n^2 e^{-\beta E_n}}{\sum\limits_n e^{-\beta E_n}} = \frac{1}{Z}\frac{d^2 Z}{d\beta^2}$$

and

$$E = \langle E_n \rangle = \frac{\sum\limits_n E_n e^{-\frac{E_n}{T}}}{\sum\limits_n e^{-\frac{E_n}{T}}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Подставим:

$$\langle \Delta E_n^2 \rangle = \frac{1}{Z}\frac{d^2 Z}{d\beta^2} - \frac{1}{Z^2}\left(\frac{dZ}{d\beta}\right)^2 = \frac{d}{d\beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\beta}\right) = -\frac{d}{d\beta}\langle E_n \rangle = T^2\frac{dE}{dT} = T^2 C_V$$

Поскольку $C_V \sim N$ (?? поч??) то $\langle \Delta E^2 \rangle \sim N$, что напоминает закон больших чисел. (??? write about it)

Пик распределения очень узкий и для молярных количеств вещества его ширина составляет $\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle}/\langle E \rangle \sim 1/\sqrt{N} \sim 10^{-12}$.

Это выше точности большинства лабораторных приборов, то есть распределение по энергиям действительно представляет собой δ-функцию.

Other about Gibbs systems

Real meaning of free energy

(???? why is it called free energy??? explain it also with formulas, how exactly this energy can be used in work???)

Другое про распределения

В каких системах нет термодинамического предела и важно пользоваться точными формулами (?????)

(??? хз, просто мы в вводе в многочастичные системы переходили, а ведь можно там систему 2-10 частиц рассмотреть, что тогда статфиз говорит? пропишу потом.)

3.11.2 Г-space

Теория

(??? μ-пространство, что это такое???)

Введем понятие фазового Г-пространства, являющееся прямым обобщением понятия μ-пространства. Если существует взаимодействие между частицами, то μ-пространства отдельных молекул уже не являются независимыми друг от друга и аппарат, нспользующнй только понятие μ-пространства, неадекватен физической задаче. Назовем Г-пространотвом континуум $2Nf$ измерений, где N - число частиц системы, а f число степеней свободы каждой частицы, координатами которого являются Nf обобщенных координат и Nf обобщенных импульсов всех частиц. Точка в Г-пространстве изображает состоянне всей сістемы, а не одной молекулы, как это было в случае μ-пространства. С течением времени состояние системы эволюционирует и изображагщая точка перемещается по фазовой траектории, которая в случае замкнутой системы лежит на гиперповерхности постоянной энергии:

$$E = \sum_i K_i + \sum_i u\left(q_i\right) + \mathscr{W}\left(q_1, q_2, ...\right)$$

(K_i— кинетическая энергия i-й частицы, $\mathcal{U}\left(q_i\right)$ - ее потенциальная энергия во внешнем поле и $\mathscr{W}$ - потенциальная энергия взаимодействия частиц).

По аналогии с μ-пространством произведение дифференциалов всех координат и импульсов будем называть элементом фазового Г-пространства

$$d\Gamma = \prod_t dq_i dp_i.$$

Так же, как и в спучае идеального газа, будем при квазиклассическом описании (с помощью координат и импульсов) приписывать каждому квантовому состоянию фазовый объем h^{NF}, так что выражение

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{h^{Nf}}$$

представляет собой число квантовых состояний, приходящихся на интервалы $(q_i, q_i + dq_i)$, $(p_i, p_i + dp_i)$ обобщенных координат и импульсов.

основа метода Гиббса

Принципиальная основа метода Гиббса заключается в следующем. Будем рассматривать избранную нами систему, погруженную во внешнюю среду (термостат). Благодаря взаимодействию со средой микрососотояние системы будет с течением времени изменяться по весьма сложному закону. Предвычислить ход этих изменений благодаря огромному числу степеней свободы системы практически невозможно, да и не нужно, так как нас интересует макроскопическое состояние системы, а не состояние каждой ее молекулы. Мы можем только утверждать, что изображающая точка в фазовом пространстве будет двигаться по чрезвычайно запутанной траектории (эта траектория уже не лежит на поверхности постоянной энергии, так как благодаря взаимодействию со средой энергия системы также медленно меняется), проходящей многократно через любой весьма малый объем фазового пространства. Это позволяет ввести вероятность пребывания изображающей точки в любом элементе фазового объема, пропорциональную $d\Gamma$:

$$dW(p,q) = p(p,q)d\Gamma,$$

где $\rho(p,q)$ - плотность вероятности или функция распределения системы (символами p,q мы для краткости будем обозначать всю совокупность обобщенных импульсов и координат). Функция $\rho(p,q)$ должна, очевидно, удовлетворять условию нормировки

$$\int \rho(p,q)d\Gamma = 1.$$

Среднее значение любой функции координат и импульсов может быть вычислено по формуле

$$\bar{F} = \int F(p,q)\rho(p,q)d\Gamma.$$

Если мы будем следить за изображающей точкой в фазовом пространстве и отмечать ее положения на фазовой траектории через малые промежутки времени, то совокупность этих мгновенных положений изображающей точки за достаточно большое время заполнит Г-пространство с плотностью, пропорциональной $\rho(p,q)$.

Прием, предложенный Гиббсом, заключается в том, что вместо того, чтобы следить за движением одной изображающей точки с течением времени, мы представляем себе множество изображающих точек, распределенных в Г-пространстве с плотностью $\rho(p,q)$. Это значит, что мы должны представить себе множество экземпляров одной и той же физической системы, отличающихся только значениями p_i и q_i в некоторый момент времени, который можно выбрать за начало отсчета $t = 0$. Например, если мы изучаем поведение газа в сосуде, мы должны себе представить огромное число сосудов с газом, если мы рассматриваем кристалл, мы должны мыслить, что имеется огромное количество кристаллов и т, д. Все эти экземпляры имеют одинаковый объем, одинаковое число частиц и погружены в один и тот же термостат. Такой коллектив (воображаемых) экземпляров системы носит название канонического ансамбля Гиббса.

Благодаря различию начальных условий и взаимодействию со средой (термостатом) состояние каждого экземпляра меняется с течением времени по-разному. Это значит, что каждая изображающая точка (описывающая состояние одного из экземпляров ансамбля) двигается по своей фазовой траектории.

Совокупность этих точек образует газ (или скорее, как мы увидим, жидкость) с плотностью (в Г-пространстве) $\rho(p,q)$. В стационарном состоянии $\rho(p,q)$ не зависит от

времени явно: $\partial\rho/\partial t = 0$, т. е. плотность изображающих точек в любом месте фазового пространства постоянна. Докажем, что и полная производная $\rho(p, q)$ по времени

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i \right)$$

также равна нуґю, т. е. что воображаемый газ (жидкость) изображающих точек в Г-пространстве является несжимаежым и движется, сохраняя свою плотность. Это утверждение называется теоремой Лиувилля.

Действительно, уравнения механики в форме Гамильтона имеют вид

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

где $H\,(p_i, q_i)$ - функция Гамильтона системы. Запишем уравнение (45.7) в виде

$$\frac{dp}{dt} = \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial q_i}\,(\rho\dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial \rho_i}\,(\rho\dot{p}_i) \right] - \rho \sum_i \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right].$$

Первое слагаемое в правой части (45.9) представляет собой дивергенцию вектора плотности тока вероятности ρu в Г-пространстве (u-вектор 6-мерной скорости) и равно нулю в силу уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho u) = 0.$$

Второе слагаемое правой части также обращается в нуль вследствие уравнений (45.8). Действительно,

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_t}, \qquad \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = -\frac{\partial^2 H}{\partial q_t \partial p_i}, \qquad \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0.$$

Таким образом, функция распределения $\rho(p, q)$ представляет собой интеграл движения.

(????????????? what is below??????)

Более того, нетрудно видеть, что $\rho(p, q)$ есть величина мультипликативная, а ее логарифм есть аддитивный интеграл движения. Действительно, разбивая мысленно рассматриваемую систему на две макроскопические подсистемы I и II, мы можем считать нх статистически независимыми. Благодаря малому радиусу действия молекулярных сил взаимодействуют друг с другом только частицы, находящиеся в тонком слое вблизи границы раздела подсистем, но число таких частиц и энергия взаимодействия пропорциональны l^2, в то время как полное число частиц и внутренняя энергия пропорциональны l^3 (l - порядок линейных размеров подсистем), и поэтому для макроскопических подсистем энергия взаимодействия очень мала по сравнению с внутренней энергией. Поэтому подсистемы являются квазизамкнутыми и мгновенное состояние одной подсистемы не влияет на состояние другой. (Заметим, однако, что за длительные промежутки времени взаимодействие подсистем друг с другом, так же как и взаимодействие системы со средой, проявляется хотя бы в том, чо энергия каждой подсистемы и системы в целом медленно изменяется и изображающая точка переходит с одной гиперповерхности постоянной энергии на другую.) Ввиду статистической независимости подсистем мы можем, согласно теореме умножения вероятностей, записать для вероятности нахождения всей системы в элементе $d\Gamma$ фазового пространства

$$dW(p,q) = \rho(p,q)d\Gamma' = \rho_1 d\Gamma_1 \rho_2 d\Gamma_2.$$

Так как $d\Gamma = d\Gamma_1 d\Gamma_2$, то

$$\rho = \rho_1\rho_2, \quad \ln\rho = \ln\rho_1 + \ln\rho_2.$$

Для больпинства физических систем существует всего 7 независимых адтитивных интегралов движения: энергия, три проекции полного пмпульса системы P и три проекции момента нмпульса системы $\boldsymbol{M}$. Плотность вероятности $\rho(p,q)$ является их функцией. Мы будем в дальнйшем рассматривать системы, которые как целое не движугся поступательно, т. е. $P = 0$, и не вращаются, т. е. $M = 0$. В этом случае мы постулируем, что $\rho(p,q)$ является функцией одной только энергии

$$\rho(p,q) = i(E).$$

What can be and what can't be explained in terms of boxes and balls in them?

(??? I forgot, why people were thinking at all about it?? and why does this not work for interacting systems??)

Метод «ящиков» и «ячеек», решает задачи о термодинамицеских свойствах идеальных газов - систем, состоящих из невзаимодействующих обьектов.

Есть значительно более общим методом решения задач статистической физыки - методом Гиббса, позволяющим исследовать поведение пронзвольных макроскопических систем, частицы которых взаимодействуют друг с другом сколь угодио силино. Ясно, что результаты, которые можно попучить с помощью метода Гиббса, включают в качестве частных случаев и все результаты, полученные нами с помощью метода «ящиков» и «ячеек».

3.11.3 Mechanics of Many Particles, Liouville's Theorem

Обсудим подробно теорему Лиувилля.

1.1. Microscopic States

Microscopic and macroscopic states: A physical system which one observes usually consists of a great number of atoms or molecules and so has an enormously large number of degrees of dynamical freedom. But in the usual case, only a few physical quantities, say the temperature, the pressure and the density, are measured, by means of which the "state" of the system is specified. A state defined in this crude manner is called a macroscopic state (example: a thermodynamic state). On the other hand, from a dynamical point of view, each state of a system can be defined, at least in principle, as precisely as possible by specifying all of the dynamical variables of the system. Such a state is called a microscopic state.

Classical statistical mechanics and quantum statistical mechanics: The statistical mechanics based on classical mechanics is called classical statistical mechanics and that based on quantum mechanics is called quantum statistical mechanics. Since rigorous mechanics in the atomic world is quantum mechanics, rigorous statistical mechanics must be quantum statistical mechanics and so classical statistical mechanics may be said to be useful only as a certain approximation to quantum statistical mechanics. But the classical theory has even today a great value from theoretical and educational points of view because it makes us understand more clearly the basic ways of thinking in statistical mechanics.

Classical phase space: Let $(q_1, q_2, ...q_f)$ be the generalized coordinates of a system with f degrees of freedom and $(p_1, p_2, ...p_f)$ their conjugate momenta. A microscopic state of the

system is defined by specifying the values of $(q_1, q_2, ...q_f, p_1, p_2, ...p_f)$. The $2f$-dimensional space constructed from these $2f$ variables as the coordinates is the phase space of the system. Each point in the phase space (phase point) corresponds to a microscopic state. Therefore the microscopic states in classical statistical mechanics make a continuous set of points in phase space.

If the Hamiltonian of the system is denoted by $\mathscr{H}(q, p)$, the motion of the system is determined by the canonical equation of motion

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_j}, \quad \dot{q}_j = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_j}, \quad (j = 1, 2..., f) \tag{1.1}$$

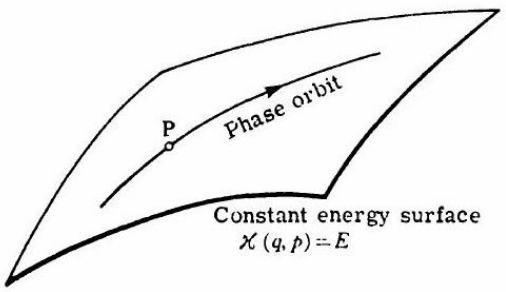


Fig. 1.1.

This determines the motion of the phase point, P_t, defining the state of the system at time t. This motion of P_t will be called the natural motion in the phase space. The trajectory of the phase point occurring during natural motion is called a phase orbit. For a conservative system, the energy is constant, i.e.

$$\mathscr{H}(q, p) = E \tag{1.2}$$

Therefore the phase orbit must lie on a surface of constant energy (ergodic surface).

Quantum states: According to quantum mechanics, p and q cannot be specified simultaneously (the uncertainty principle of Heisenberg), so that classical phase space loses its rigorous meaning. In quantum statistical mechanics, a microscopic state is a state defined in a quantum mechanical sense. In particular, a stationary dynamical state of a system must be one of the quantum states determined by the equation

$$\mathscr{H}\varphi_l = E_l\varphi_l \quad (l = 1, 2, ...) \tag{1.3}$$

Here $\mathscr{H}$ is the Hamiltonian of the system, E_l the energy of the quantum state l and φ_l is the wave function representing the quantum state l.

The set of microscopic states in quantum statistical mechanics is thus a discrete denumerable set of quantum states denoted by the quantum number l. (In statistical mechanics, one usually considers a system confined in a limited space, so that the quantum number l is usually discrete. A system with infinite extension is considered as the limit of one of finite extension.)

3.11.4 Microcanonical Ensemble (E, V, N)

Derivation of the Gibbs distribution

Простейшее статистическое распределение, зависящее только от энергии, мы получим, если предположим, что система является замкнутой, изолированной. В этом случае $\rho(p, q)$ отлична от нуля только на гиперповерхности постоянной энергии. Поскольку интеграл $\iint \rho(p, q)dpdq$ должен равняться единице, а гиперповерхность

постоянной энергии $E(p,q) = \hat{E}$ имеет число измерений на единицу меньше, чем Г-пространство, ясно, что $\rho(p,q)$ должна обращаться в бесконечность при $E(p,q) = \tilde{E}$. Это может быть компактно записано как

$$\rho(p,q) = \Lambda\delta(E(p,q) - \tilde{E}),$$

где Λ - постоянная, определяемая условием нормировки. Последняя формула выражает микроканоническое распределение Гиббса.

Часто бывает полезно указать явно условие того, что число частиц и объем системы фиксированы. В этом случае мы будем записывать микроканоническое распределение в виде

$$\rho(p,q) = \Lambda\delta(E(p,q) - \tilde{E})\delta(V - \tilde{V})\delta_{N,N}.$$

Перейдем к выводу статистического распределения для незамкнутой системы, взаимодействующей со средой.

Мы выведем в этом параграфе такое распределение для произвольной макроскопической системы в следующих предположениях: 1) окружающая систему среда (термостат) представляет собой идеальный газ и 2) система погружена в сосуд с теплопередающими, ио неподвижными и непроницаемыми для частиц стенками, так что имеет место передача энергии от термостата к системе и наоборот, но число частиц в систем: и объем системы фиксированы $N = \text{const}$, $V = \text{const}$. (В следующем параграфе мы откажемся и от первого и ог второго ограничения и выведем более общие распределения.)

Будем обозначать через

$$E\left(p_i, q_i\right), \quad \varepsilon\left(P_i, Q_i\right) = \sum_i \frac{P_i}{2m}, \quad \tilde{E}$$

энергию системы, энергию термостата и полную энергию соответственно (q_i, p_i - обобщенные координаты и импульсы частиц системы, Q_i и P_i - координаты и импульсы частиц термостата) и через N - число частиц в термостате.

Будем считать, что система + термостат представляет собой замкнутый объект, для которого имеет место микроканоническое распределение

$$\rho(p,q,P,Q) = \Lambda\delta(E + \varepsilon - \tilde{E}),$$

где Λ - постоянная, определяемая условием нормировки. Для того чтобы найти функцию распределения сисгемы (она определяет вероятность того, что координаты и импульсь системы лежат в элементе фазового объепа $d\Gamma$, надо проинтегрнровать выражение (46.3) по координатам и импульсам частиц термостата P, Q. Вычислим интеграл

$$\iint d^{3N}Pd^{3N}Q\delta\left(\frac{P_i^2}{2m} + E - \tilde{E}\right).$$

Интегрирование по координатам Q_i, в силу того, что подынтегральное выражение не зависит от Q_i, дает V^N. Для того чтобы выполнить интегрирование в пространстве импульсов частиц термостата, перейдем к сферическим координатам. обозначим объем $3N$-мерного шара через $V_{3N} = C_{3i}R^{3N}$, где C_3 - безразмерная постоянная, значение которой для нас несущественно, и R - радиус шара в пространстве $3N$ измерений, определяемый равенством

$$R = \left[\sum_i P_i^e\right]^{1/2} = (2m\varepsilon)^{1/2}, \quad dR = \left(\frac{m}{2\varepsilon}\right)^{1/2} d\varepsilon.$$

(??????)

Тогда для элемента объема имеем

$$dV_{3N} = 3NC_{3N}R^{3N-1}dR = \frac{3}{2}NC_{3N}(2m)^{\frac{3N}{2}}\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}d\epsilon$$

и, следовательно,

$$\iint d^{3N}Pd^{3N}Q\delta\left(\sum_{t=1}^{3N}\frac{P_i^2}{2m} + E - \dot{E}\right) = \frac{3N}{2}C_{3N}V^N(2m)^{\frac{3.V}{2}}\int \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}\delta(\varepsilon + E - \tilde{E}),$$

где $d\varepsilon = D(N)\left(1 - \frac{E}{\tilde{E}}\right)^{\frac{3N}{2}-1}$ и $D(N)$ обозначает совокупность всех множителей, не зависящих от параметров системы.

Перейдем теперь к пределу $N \to \infty$, считая, что число степеней свободы системы остается большим, но конечным. Так как термостат представляет собой идеальный газ, то при этом $\frac{\hat{E}}{N} \approx \frac{\varepsilon}{N} = \frac{3}{2}kT$ и

$$\left(1 - \frac{E}{\tilde{E}}\right)^{\frac{3N}{2}-1} \approx \left(1 - \frac{E}{kT}\frac{1}{3N_i}\right)^{\frac{3N}{2}} \to e^{-E(p_i,q_i)/kT}.$$

Вводя обозначение $\Lambda D(\infty) = 1/Z$, находим 113 формул (46.3), (46.4), (46. 5)

$$\rho\left(p_i, q_i\right) = \frac{e^{-\Gamma(p_i,q_i)\cdot kT}}{Z}.$$

Полученное распределение носит название канонического распределения Гиббса. Величина Z определяется условием нормировки $\int \rho\left(p_i, q_i\right) d\Gamma = 1$ и называется статистическим интегралом

$$Z = \int \rho\left(p_i, q_i\right) d \text{ K}.$$

Так как плотность вероятности $p\left(p_i, q_i\right)$ зависит согласно (46.6) только от энергии, то веромтiгост того, что эпергiя сигтемы dежит в интервале $(E, E + dE)$, равна

$$dW(E) = \rho(E)dE = \frac{e^{-E(p_i,q_i)/kT}d\Gamma(E)}{Z},$$

где $d\Gamma(E) = (d\Gamma/dE)dE$ - объем фазового пространства между гиперповерхностями $E\left(p_i, q_i\right) = E$ и $E\left(p_i, q_i\right) = E + dE$.

В изложенном выводе мы считали термостат идеальным максвелл-больцмановскнм газом. физически ясно, что результат (капогическое распредсуение Гибббаа) не до.тжен зависеть от выбора термостата и должен оставаться справедливым и в том случае, если термостатом является бозе-газ, ферми-газ, реальный газ и т. д.

Однако интегрирование по Г-пространству термостата в (46.4) легко провести только в том случае, если термостат представляет собой максвелл-больцмановский газ, в котором отсутствуют корреляции между координатами и импульсами частиц. Во всех

остальных случаях, в том числе и для бозе- и ферми-газов, такие корреляции существуют (для фермионов существует «отталкивание» Паули между частицами, близкими друг к другу в Г-пространстве, для бозонов существует тенденция к накоплению частиц в одном состоянии). Это значит, что разные области Г-пространства становятся неэквивалентными, и интегрирование в (46.4) надо вести с некоторым весовым множителем, учитывающим корреляции, что сделало бы решение задачи весьма сложным.

Отметим теперь весьма важное свойство канонического распределения в форме (46.8). Для макроскопических систем функция $d\Gamma/dE$ очень быстро растёт с увеличением E, в то время как экспонента $e^{-E/kT}$ очень быстро убывает с ростом E. Поэтому произведение этих двух функций имеет необычайно резкий максимум при некотором значении энергии $E = E_{\text{тер.}}$.

Это значит, что флуктуации энергии в каноническом ансамбле крайне малы, и $d\Gamma/dE = \rho(E)$ практически ведёт себя как $\delta!\,(E - E_{\text{тер.}})$. Поэтому каноническое распределение Гиббса фактически эквивалентно микроканоническому распределению. В частности, это значит, что наиболее вероятная энергия $E_{\text{вер.}}$ с огромной точностью совпадает со средней энергией $E = U$.

Example: An ideal gas

Проиллюстрируем это на примере идеального газа. В этом случае, как мы видели,

$$\frac{d\Gamma}{dE} \sim E^{\frac{3N}{2}-1},$$

и мы имеем

$$\rho(E) = \text{const}\, E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-E/kT}.$$

Найдем максимум $\rho(E)$. Дифференцируя (46.9) и приравнивая производную нулю, находим

$$E_{\text{нер}} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) kT,$$

и, сравнивая с $\bar{E} = \frac{3N}{2} kT$, мы видим, что

$$\frac{\widetilde{E} - E_{\text{Вер}}}{\widetilde{E}} = \frac{2}{3N},$$

т. е. разность между E и $E_{\text{вер}}$ пренебрежимо мала для макроскопических систем.

Найдем вид функции распределения $\rho(E)$ там, где она заметно отлична от нуля (вблизи $E_{\text{вер}}$). Запишем выражение (46.9) в виде

$$\rho(E) = e^{\varphi(E)},$$

где

$$\varphi(E) = -\frac{E}{kT} + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln E + \ln\ \text{const},$$

и разложим $\varphi(E)$ в ряд по степеням $E - E_{\text{вер.}}$. Имеем

$$\varphi'(E) = -\frac{1}{kT} + \frac{\frac{3N}{2} - 1}{E} = 0 \text{ при } E = E_{\text{Rep}},$$
$$\varphi''(E) = -\frac{\frac{3N}{2} - 1}{E^2}, \qquad \varphi''\left(E_{\text{вер}}\right) = -\frac{\frac{3N}{2} - 1}{E_{\text{вер}}^2} \approx -\frac{3N}{2E_{\text{вер}}^q},$$

откуда

$$\rho(E) = \text{ const } e^{-\frac{3N}{4}\left(\left(E-E_{\text{Вер}}\right)/E_{\text{Ве}}\right)^{\text{a}}}.$$

Таким образом, вблизи максимума каноническое распределение принимает вид распределения Гаусса.

Для численной оценки остроты максимума положим $N \sim 10^{19}$ и $\frac{E-E_{\text{вер}}}{E_{\text{вер}}} \sim 10^{-8}\% = 10^{-5}$. Получим $\rho(E)/\rho\left(E_{\text{вер}}\right) \sim e^{-10^*}$. Следовательно, максимум канонического распределения является настолько острым, что его невозможно изобразить на графике ни в каком реально возможном масштабе, и практически распределение является δ-образным и совпадает с микроканоническим.

Microcanonical ensemble (E, V, N)

Микроканоническое распределение удобно для обоснования статистической физики, так как из всех ансамблей Гиббса замкнутые системы (E, V, N) в наибольшей степени связаны с механикой.

(напишу потом тут все хорошо, раздел мелкий, потому что не так нужен он много.)

появление микроканонического ансамбля

(пока из пухова)

Микроканонический ансамбль соответствует замкнутой системе. Замкнутая макроскопическая система гамильтонова, то есть у нее заданы E, V, N и гамильтониан. Но энергия E задана не в механическом, а в новом, статистическом смысле. А именно энергия E задана для всего ансамбля, каждая же конкретная копия в фазовом пространстве находится в слое изоэнергетических поверхностей от E до $E + \Delta E$. Определенный так ансамбль называется микроканоническим. Сразу бросается в глаза, что при таком определении неясно, из каких соображений выбрать величину ΔE. Ниже мы поговорим о ΔE подробнее. Квантовые состояния макроскопической системы будем весьма условно и сугубо символически представлять себе точками в фазовом пространстве. Таким образом, данное макрососотояние E, V, N реализуют все микросостояния системы, попавшие в слой $E < H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) < E + \Delta E$. Сколько их там, в этом слое? Введём $\Gamma(E)$ - число состояний макроскопической системы с энергией, меньшей E, и $\partial(E)/\partial E$ - плотность числа состояний с энергией E. Тогда в выделенном нами пока произвольном слое будет $\Delta\Gamma = (\partial\Gamma/\partial E)\Delta E$ состояний, где

$$\Delta\Gamma = \int\limits_{E<H(\mathbf{r},\mathbf{p})<E+\Delta E} \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}}$$

Рассмотрим равновесный статистический ансамбль замкнутых систем.

Его макроскопическое состояние определяется сокращенным описанием внешних параметров: энергией E, объемом V и числом частиц N.

Равновесная матрица плотности $\hat{\rho}$ обеспечивает максимум энтропии ансамбля при условии нормировки $\text{Tr}\hat{\rho} = 1$.

Вариация энтропии с учетом дополнительного условия, т. е. условный экстремум функционала:

$$\delta\,\text{tr}(-\hat{\rho}\ln\hat{\rho} + v\hat{\rho}) = 0$$

где v не зависит от квантового состояния, дает равновесную матрицу плотности $\hat{\rho} = \exp(-1 - v)$.

Ее можно записать в виде $\rho_n = 1/\Delta\Gamma$.

Это значит, что ρ_n постоянен для всех микроскопических состояний, доступных системе и расположенных в слое $E < E_n < E + \Delta E$.

Число этих состояний равно по определению статистическому весу ансамбля $\Delta\Gamma$.

Позже (??) мы увидим, что термодинамические средние в этом ансамбле не зависят от ширины слоя ΔE.

В термодинамическом пределе $N, V \to \infty; N/V = \text{const}$ зависимость отΔE выпадает.

Таким образом, микроканоническое распределение Гиббса выражает принцип равной априорной вероятности всех доступных микроскопических состояний изолированной системы в ее заданном макроскопическом состоянии. Фактически, это простейшее предположение о том, что ни одно из $\Delta\Gamma$ разрешенных микросостояний не является выделенным. Естественно, что вывести это распределение из механических предположений

невозможно, его оправданием является только детальное и многостороннее соответствие с опытом. То, что микроканонический ансамбль задан тремя экстенсивными величинами E, V, N означает, что $\Delta\Gamma$ является функцией этих же величин как естественных параметров ансамбля. Из (2.15) получаем выражение для равновесной энтропии:

$$S = \ln \Delta\Gamma$$

представляющее собой принцип Больцмана. Обычно микроканоническое распределение в равновесной статистической физике постулируется. Между тем, предположение о равных априорных вероятностях замкнутой, энергетически изолированной системы отнюдь не очевидно. Это именно гипотеза, оправдываемая тем, что статистические средние, вычисленные в микроканоническом ансамбле, совпадают

с наблюдаемыми физическими величинами. Она тесно связана с эргодиче- ской гипотезой, которая утверждает, что фазовая траектория замкнутой си- стемы по истечении достаточно долгого времени обязательно проходит сколь угодно близко к любой точке на эргодической поверхности.

(?? ничего пока из этого не усвоил.)

Энтропия в микроканоническом ансамбле

у Пухова параграф

Overview of microcanonical ensemble

Is microcanonical ensemble usable?

(??? a detailed answer to it is here)

О случаях применений (????)

вот это я хз.

3.11.5 Microcanonical Ensemble: illustrative examples

Here we will show that microcanonical ensemble is usable.

Microcanonical single-particle distributions for an ideal gas in a gravitational field F L Roman, J A White and S Velasco

(see their article)

3.11.6 Microcanonical Ensemble: Other Features

(I'll formulate everything in terms of density matrix and provide explicit examples)

Microcanonical ensemble in density matrix

3.11.7 Restoring Thermodynamics from Definitions of Microcanonical Ensemble

(here, there will be a justification that we can define all what is defined from statphys and get the well-known thermodynamics. this is the best proof that such definitions make sense. in previous subsections, there will be elements of this proof in different paragraphs)

3.11.8 Canonical Ensemble (T, V, N)

(это пока написано выше, потом сюда пропишу четко только про него)

3.11.9 Basic Principles of Statistical Mechanics by Kubo 1

1.4. The Thermodynamic Weight Of A Macroscopic State And Entropy

Variables defining a macroscopic state: As the variables defining a macroscopic state of a system under consideration, one may choose the energy E (with an allowance δE), the numbers N_A, N_B... of particles of various kinds existing in the system, the volume V of the box which contains the system, and other parameters $x, \ldots$ to specify external forces, such as the electric field strength acting on the system. The Hamiltonian $\mathscr{H}$ of the system involves the variables $N_A, N_B, \ldots V, x, \ldots$

Thermodynamic weight: In quantum statistical mechanics, the total number $W(E, \delta E, N, V, x)$ of the possible quantum states for the set of prescribed values of the variables $E(\delta E), N_A N_B, \ldots V, x, \ldots$ is called the thermodynamic weight of that particular macroscopic state of the system. Namely
(quantum-mechanically):

$$W(E, \delta E, N, V, x) = \sum_{E<E_l(N,V,x)<E+\delta E} 1 \tag{1.17a}$$

The thermodynamical weight in classical statistical mechanics should be defined as the limit of quantum statistical mechanics. It is given by (classically):

$$W(E, \delta E, N, V, x) = \int_{E<\varkappa(N,V,x)<E+\delta E} \frac{\mathrm{d}\Gamma}{h^{-\overline{3}(N_A+N_B+\cdots)} N_A! N_B! \cdots} \tag{1.17 b}$$

The denominator dividing the volume element $\mathrm{d}\Gamma$ of phase space is derived from the correspondence of the classical phase space and quantum states (see 1.5).

Statistical definition of entropy: The entropy defined by the Boltzmann relation

$$S\,(E, N_A, N_B, \ldots, V, x) = k \log W(E, \delta E, N, V, x) \tag{1.18}$$

is called the statistical entropy. Here k is the Boltzmann constant. One has to show the well-known thermodynamic equation

$$\mathrm{d}S\,(E, N_A, N_B, \ldots, V, x) = \frac{1}{T}\Big(\,\mathrm{d}E + p\,\mathrm{d}V - \sum X\,\mathrm{d}x - \sum \mu \mathrm{d}N_i\Big) \tag{1.19}$$

in order to convince oneself that the statistical entropy is identical with the thermodynamic entropy. This will be seen later.

Note: The allowance δE of the energy does not affect the numerical values of the entropy S(§1.6).

1.5. Number Of States And The Density Of States

Number of states: The zero of the energy E is now so chosen that the energy levels of the system under consideration are non-negative:

$$0 \leqq E_1 \leqq E_2 \leqq E_3 \cdots$$

The number of quantum states with energy values between 0 and E is denoted by $\Omega_0(E, N, V, x)$ and is called the number of states of the system:

$$\Omega_0(E, N, V, x) = \sum_{0 \leqq E_l \leqq E} 1 \tag{1.20a}$$

Classically this is redefined by

$$\Omega_0(E, N, V, x) = \frac{1}{h^{3(N_A+N_B+\cdots)} \cdot N_A! N_B! \cdots} \int_{x \leq E} \mathrm{d}\Gamma \tag{1.20b}$$

State density:

$$\Omega(E, N, V, x) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E} \Omega_0(E, N, V, x) \tag{1.21}$$

is called the state density of the system. If δE is small enough, one may write

$$\Omega(E, N, V, x)\delta E = W(E, \delta E, N, V, x) \tag{1.22}$$

Classical number of states (Phase integral) (Correspondence of classical and quantum mechanics): Quantum mechanics reduces to classical mechanics in the limit of $h \to 0$, so that (1.20b) must be derived from (1.20a) by this limiting process. A general proof of this is somewhat too advanced to be given here (see problem 33, Chapter 2). Therefore only some explanation of (1.20b) will be given in the following. There are two elements in the correspondence of classical and quantum mechanics, which give rise to the two factors appearing in (1.20b).
(1) Quantization of phase space: For a system with f degrees of freedom, the set of microscopic states held in a volume element $\Delta\Gamma$ corresponds, in the limit $h \to 0$ (not considering another factor to be stated in (2)), to a set of

$$\Delta\Gamma / h^f \tag{1.23}$$

quantum states (as long as h remains finite, this correspondence is an approximation). This can be understood by means of the uncertainty principle

$$\Delta p \Delta q \sim h$$

since the classical states in a cell of h per degree of freedom, or h^f per f degrees of freedom, merge into a single quantum state which cannot be further distinguished (see problems 7 and 8).
(2) Indistinguishability of identical particles: In quantum mechanics, identical particles are indistinguishable in principle. For instance, the state in which two identical particles have coordinates (p', x') and' (p'', x'') respectively is distinguished classically from another state in

which the second particle has coordinates (p', x') and the first particle has coordinates (p'', x''). However, these are simply the same single state from a quantum-mechanical point of view. This indistinguishability leads to the concept of Fermi and Bose statistics (1.15), but in the limit $h \to 0$ it gives rise to the factor $1/N_A!N_B!\ldots$ in equation (1.20 b). For example, the expression

$$\frac{1}{N!}\int\cdots\int_{x\le E}\frac{\mathrm{d}p_1\ \mathrm{d}x_1\ldots\ \mathrm{d}p_N\ \mathrm{d}x_N}{h^{3N}}$$

gives an approximation to the number of states below E for a system consisting of N identical particles. The indistinguishability of identical particles introduces the denominator N !in the above expression because the N !classical states † arising from a given phase point $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{x}_1, \ldots \boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{x}_N$ must be identified with each other by this principle (see the Note to Chapter 2, problem 33 for a more rigorous discussion).
Note: The denominator N !was very difficult to understand before the principle of the indistinguishability of identical particles was introduced into quantum mechanics. In spite of this, the necessity for this denominator term had long been recognized in order to make the entropy defined by (1.18) an extensive quantity as it should be.

1.6. Normal Systems In Statistical Thermodynamics

(???? what is a normal system????)

Asymptotic forms of the number of states and state density of a macroscopic system: A system consisting of a great number of particles, or of a system with an indefinite number of particles but with a volume of macroscopic extension usually has a number of states $\Omega_0(E)$ which shows the following properties (in which case the system will be called normal in the statisticalthermodynamic sense):
(1) When the number N of particles (or the volume V) is large, the number of states $\Omega_0(E)$ approaches asymptotically to

$$\Omega_0 \sim \exp\left\{N\phi\left(\frac{E}{N}\right)\right\} \quad \text{or} \quad \exp\left\{V\psi\left(\frac{E}{-}\right)\right\}, \tag{1.24a}$$

If E/N(or E/V) is looked upon as a quantity of the order of O(1) † †, ϕ is also O(1) (the same holds for ψ), and

$$\phi > 0, \quad \phi' > 0, \quad \phi'' < 0 \tag{1.25}$$

(2) Therefore

$$\begin{aligned}\Omega &= \mathrm{d}\Omega_0/\mathrm{d}E = \phi' \exp(N\phi) > 0\\ \frac{\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}E} &= \left(\phi'^2 + \frac{\phi''}{N}\right)\mathrm{e}^{N\phi} \sim \phi'^2\mathrm{e}^{N\phi} > 0\end{aligned} \tag{1.26}$$

When N (or V) is large, Ω_0 or Ω increases very rapidly with energy E. No general proof of these properties will be attempted here. If a system existed which did not have these properties, it would show a rather strange macroscopic behavior, very different from ordinary thermodynamic systems (see example 4, Chapter 1).

[0]† When some of $(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{x}_1), (\boldsymbol{p}_2, \boldsymbol{x}_2) \ldots (\boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{x}_N)$ coincide with each other, the number of classical states produced by the permutation of particle states is less than N !. But the chance for such coincidence is negligible in the limit of $h \to 0$.
†† One writes $y = O(x)$ and $z = \mathrm{o}(x)$ if $\lim_{x\to\infty} y/x =$ finite $\neq 0$ and $\lim_{x\to\infty} z/x = 0$.

Entropy of a normal system: For the statistical entropy defined by (1.18), one finds the following from (1.24)-(1.26):

$$S = k \log\{\Omega(E)\delta E\} \simeq k \log \Omega_0(E) = kN\phi \tag{1}$$

The error involved here is $o(N)$ (or $o(V)$), and so is negligible for a macroscopic system (for which N, V, or E is very large).
(2) The statistical temperature $T(E)$ is introduced by means of the definition,

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \tag{1.28}$$

$$T(E) = \frac{1}{k\phi'} > 0 \tag{1.29}$$

By (1.24) and (1.25) it will be shown later that this temperature in fact agrees with the thermodynamic temperature (see 1.9).

The allowance of the energy and the definition of entropy: By (1.24)-(1.26), the function $\Omega_0(E)$ is positive and increases monotonically with E. Therefore one has
thus

$$\Omega(E)\delta E < \Omega_0(E) < \Omega(E)E$$
$$S = k \log \Omega(E)\delta E < k \log \Omega_0(E) < k \log \Omega(E)E.$$

Also by (1.24) and (1.25) and using the fact that $E = O(N)$, one finds:

$$k \{\log \Omega(E)E - \log \Omega_0(E)\} = k \log E \cdot \phi' = O(\log N) = o(N) \text{ (or o } (V))$$

and

$$k\{\log \Omega(E)E - \log \Omega(E)\delta E\} = k \log E/\delta E = o(N)\,\dagger \qquad (\text{or o } (V))$$

Therefore (1.27) is seen to be valid.

1.7. Contact Between Two Systems

There can be various kinds of interactions between two systems in contact.

In phenomenological thermodynamics, these interactions are idealized as thermodynamic contacts, i.e., mechanical, thermal or material-transferring contacts. In statistical mechanics, correspondingly one considers the following types of contact:
(1) Mechanical contact with a work source: If the outside world (environment) is conceived simply as a source which exerts a force on the system under consideration, this mechanical (or electromagnetic) effect can be represented by the Hamiltonian $\mathscr{H}(q, p, x)$, in which x is the coordinate (for instance, the position of a piston in a box containing a gas), to describe the interaction between the system and the environment and is regarded as a variable of the system. Then

$$X = \frac{\partial \mathscr{H}(q, p, x)}{\partial x} \tag{1.30}$$

represents the force which the system exerts on the outside world.
(2) Thermal contact between two systems: When two systems with Hamiltonians $\mathscr{H}_1$ and

[0]† If one supposes that $\log E/\delta E = O(N) = \alpha N$, then $\delta E = E \exp(-\alpha N)$. According to the uncertainty principle (1.16) the time of the observation t is then $t \sim h/\delta E = (h/E) \exp \alpha N$. If $\alpha = O(1)$, this t is astronomically long for a macroscopic system. Therefore, for a t of ordinary length, δE cannot be so small and thus one must have $\log E/\delta E = o(N)$ (namely $\alpha = o(1)$).

$\mathscr{H}_{\mathrm{II}}$ are in contact and are interacting with the interaction Hamiltonian $\mathscr{H}'$, then the total Hamiltonian for the composite system I + II is written as

$$\mathscr{H}_{\mathrm{I+II}} = \mathscr{H}_{\mathrm{I}} + \mathscr{H}_{\mathrm{II}} + \mathscr{H}' \tag{1.31}$$

The two systems are said to be in thermal contact if the interaction $\mathscr{H}'$ satisfies the following two conditions:
a) $\mathscr{H}'$ is so small (the interaction is so weak) that each of the microscopic states of the composite system I + II, say l, is specified by giving the microscopic states l' and l'' of the subsystems I and II, and the energy E_l is to a good approximation the sum of the energies of the subsystems, namely

$$l = (l', l''), \quad E_l = E^{\mathrm{I}}_{l'} + E^{\mathrm{II}}_{l''} \tag{1.32}$$

b) On the other hand, the existence of $\mathscr{H}'$ allows a sufficiently frequent exchange of energy between the systems I and in. As a result, after waiting long enough one can certainly expect that the composite system I + II reaches a final state, whatever the initial state was. In this final state every microscopic state (l', l'') of the composite system is realized with equal probability in accordance with the principle of equal weight. This final state is called the statistical equilibrium of the two systems and corresponds to thermal equilibrium in thermodynamics. The two systems here may be locally separated, or they can be different sets of dynamical degrees of freedom.
(3) Material-transferring contact: In similar fashion to (2), if the interaction $\mathscr{H}$ between two systems allows an exchange of material particles and
still the microscopic states of the composite system can be represented by

$$(N, l) = (N'l', N''l''), \quad E_l(N) = E^{\mathrm{I}}_{l'}(N') + E^{\mathrm{II}}_{l''}(N'')$$

to a good approximation (namely the interaction is weak enough), then the interaction is called a material-transferring contact.

Divertissment 1

Maxwell's demon. Entropy never decreases spontaneously in an isolated system. Who in the world has ever seen water in a kettle boiling by itself taking heat from a block of ice on which the kettle has been placed? Who has ever seen two boxes filled with gas at the same temperature and pressure spontaneously producing an unbalance of temperature, one becoming automatically heated up and the other cooled down, when they are connected by an open window on the wall between the boxes? Of course, nobody. Wouldn't it be possible, however, to find an extremely clever creature who stands by the window watching gas molecules coming by and who opens the window only when hot molecules, namely those molecules having kinetic energy greater than the average, approach the window from one side or when cold molecules come from the opposite side? Maxwell imagined such a clever demon.

The second law of thermodynamics denies the existence of Maxwell's demon. You may be able to find a demon who starts to do an extremely fine job of selecting molecules passing through the window. But he will never be able to continue the work indefinitely. Soon he will become dazzled and get sick and lose his control. Then the whole system, the gas molecules and the demon himself, will again approach a final equilibrium, where the temperature difference the demon once succeeded in building up disappears and the demon will run a fever at a temperature equal to that of the gas. A living organism may look like a Maxwell's demon, but it is not. A living organism is an open system, through which material, energy, and entropy are flowing. But life itself cannot violate thermodynamic laws.

(4) Pressure-transmitting contact: When two systems are separated by a movable wall, then an exchange of volume is possible between the two systems. If the wall allows only volume exchange but not energy or particle exchange, this is an example of a purely mechanical contact, but it may also be regarded as an interaction of two subsystems for which the approximation

$$(V, l) = (V'l', V''l''), \quad E_l(V) = E^{\mathrm{I}}_{l'}(V') + E^{\mathrm{II}}_{l''}(V'') \tag{1.34}$$

is possible.

1.11. The Most Probable State And Fluctuations

Probability and entropy: Let $\alpha(\alpha_1, \alpha_2, \ldots)$ be the parameters besides E, N, and V required to specify the macroscopic state of a system, and let $W(E, N, V, \alpha)$ be the thermodynamic weight of the state (E, N, V, α). Then the probability for the realization of the state (E, N, V, α) is, by the principle of equal weight,

$$P(\alpha) = \frac{W(E, N, V, \alpha)}{\sum_{\alpha} W(E, N, V, \alpha)} = C\mathrm{e}^{S(E,N,V,\alpha)/k} \tag{1.62}$$

where

$$S(E, N, V, \alpha) = k \log W(E, N, V, \alpha) \tag{1.63}$$

is the entropy of the state (E, N, V, α).
Usually the most probable value α^* and the average value $\bar{\alpha}$ of α coincide with each other, because the maximum of the probability $P(\alpha)$ at $\alpha = \alpha^*$ is extremely steep when the system is large. The most probable value α^* is determined by the condition that $P(\alpha)$ is maximum or

$$S(E, N, V, \alpha) = \text{ max. }, \quad \alpha = \alpha^* \tag{1.64}$$

or

$$\frac{\partial S(E, N, V, \alpha_1^*, \alpha_2^*, \ldots)}{\partial \alpha_j^*} = 0, \quad j = 1, 2, \ldots, m \tag{1.65}$$

Determination of most probable values under constraints: When certain constraints,

$$\Phi_n(\alpha_1, \alpha_2, \ldots) = 0, \quad n = 1, 2, \ldots, r \tag{1.66}$$

are imposed on the variables $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_m$, the most probable values of α' s are determined by the condition (1.66) and

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} + \sum_n \lambda_n \frac{\partial \Phi_n}{\partial \alpha_j} = 0, \quad j = 1, 2, \ldots \tag{1.67}$$

where $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_r$ are Lagrange's undetermined multipliers. †
Fluctuations: By (1.62)

$$P(\alpha') = C' \exp\left[\frac{1}{k}\{S(E, N, V, \alpha^* + \alpha') - S(E, N, V, \alpha^*)\}\right] \tag{1.68}$$

gives the probability for a realization of deviations of α 's from their most

† For the maximum probability one must have

[0] † (N', N'') is the partition of N particles to the subsystems I and II. $E_{l'}$ I (N') and $E_{l'}$,II (N'') denote the energies of quantum states of the subsystems containing N' and N'' particles respectively.

$$\delta S = \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial S}{\partial \alpha_j} \delta \alpha_j = 0 \tag{1}$$

subject to the conditions

$$\delta \Phi_k = \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial \Phi_k}{\partial \alpha_j} \delta \alpha_j = 0 \quad k = 1, ..., r \tag{2}$$

With r initially undetermined multipliers $\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_r$, the following equations must probable values. If the α 's are continuous, (1.68) may be written as

$$P\left(\alpha_1', \alpha_2', ...\right) \mathrm{d}\alpha_1' \mathrm{d}\alpha_2' ... = C' \exp\left\{ \frac{1}{2k} \sum \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_i^* \partial \alpha_j^*} \alpha_i \alpha_j \right\} \mathrm{d}\alpha_1' \mathrm{d}\alpha_2' ... \tag{1.69}$$

which can be used for deviations which are not too large †.

3.11.10 Typical Properties of Statistical Mechanics by Kubo 1

1.8. Quasi-static Adiabatic Process

Quasi-static adiabatic process in statistical mechanics †:This is a process involving a very slow change of a parameter x which determines a purely mechanical interaction of a system with an external work source, namely:

$$\mathscr{H}(q, p, x) \to \mathscr{H}(q, p, x + \Delta x), \quad \mathrm{d}x/\mathrm{d}t \to 0 \tag{1.35}$$

Adiabatic theorem in dynamics: Dynamical quantities which are kept invariant in a (quasi-static) adiabatic process are called adiabatic invariants. It can be shown, in particular, that the number of states $\Omega_0(E)$ is an adiabatic invariant. Namely,

$$\Omega_0(E, x) = \Omega_0(E + \mathrm{d}E, x + \mathrm{d}x), \quad (\mathrm{d}x/\mathrm{d}t \to 0) \tag{1.36}$$

where $\mathrm{d}E$ is the increment of energy of the system in the process involving an adiabatic increase $\mathrm{d}x$ of x. For this, it holds that

$$\mathrm{d}E = \langle X \rangle_{\text{time average}} \, \mathrm{d}x = \bar{X} \, \mathrm{d}x \tag{1.37}$$

$\bar{X}$ here means the phase average of X, or the average of X over a microcanonical ensemble.

Adiabatic theorem in statistical mechanics: It is a rather debatable question whether the adiabatic theorem in pure dynamics retains its original significance for systems with enormously large number of degrees of freedom such as treated in statistical mechanics, but (1.36) and (1.37) will be assumed valid here without examining any detailed arguments about this question (see problem 34). Therefore one has, from (1.36) and (1.37),

$$\mathrm{d}S/\mathrm{d}x = 0, \quad (\ \mathrm{d}x/\mathrm{d}t \to 0) \tag{1.38}$$

for a quasi-static adiabatic process. In other words,

$$\mathrm{d}S = \frac{\partial S}{\partial E} \, \mathrm{d}E + \frac{\partial S}{\partial x} \, \mathrm{d}x = 0, \quad \mathrm{d}E = \bar{X} \, \mathrm{d}x \tag{1.39}$$

for an adiabatic reversible process. This equation gives the formulae

$$\bar{X} = \left(\begin{array}{c} \partial E \\ - \\ \partial x \end{array} \right)_S \tag{1.40}$$

$$\bar{X} = -\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_E \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_x = -T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_E \tag{1.41}$$

for the statistical mechanical force or the average of X. Here T is the statistical temperature (1.28). Also one has

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}(\,\mathrm{d}E - \bar{X}\,\mathrm{d}x) \tag{1.42}$$

1.9. Equilibrium Between Two Systems In Contact

Partition of energy between two systems in thermal contact: The principle of equal weight (see §1.3) can be applied to the composite system I + II represented by (1.32), whereby one obtains the probability that the subsystems I and II have the energies E_{I} and E_{II} $(E_{\mathrm{I}} + E_{\mathrm{II}} = E)$ respectively. Let the state densities of I and II be denoted by Ω_{I} and Ω_{II} respectively and that of I + II by Ω, then one has

$$\begin{aligned} \Omega(E)\delta E &= \int\limits_{E<E_{\mathrm{I}}+E_{\mathrm{II}}<E+\delta E} \Omega_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})\,\Omega_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}})\,\mathrm{d}E_{\mathrm{I}}\,\mathrm{d}E_{\mathrm{II}} \\ &= \delta E \int \Omega_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})\,\Omega_{\mathrm{II}}(E - E_{\mathrm{I}})\,\mathrm{d}E_{\mathrm{I}} \end{aligned} \tag{1.43}$$

Therefore the probability that the system I has energy in the range between E_{I} and $E_{\mathrm{I}} + \mathrm{d}E_{\mathrm{I}}$ is given by

$$f(E_{\mathrm{I}})\,\mathrm{d}E_{\mathrm{I}} = \frac{\Omega_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})\,\Omega_{\mathrm{II}}(E - E_{\mathrm{I}})\,\mathrm{d}E_{\mathrm{I}}\delta E}{\Omega(E)\delta E} \quad \left(\int f(E_{\mathrm{I}})\,\mathrm{d}E_{\mathrm{I}} = 1\right) \tag{1.44}$$

[0]† In mechanics, this is often called simply an adiabatic process.

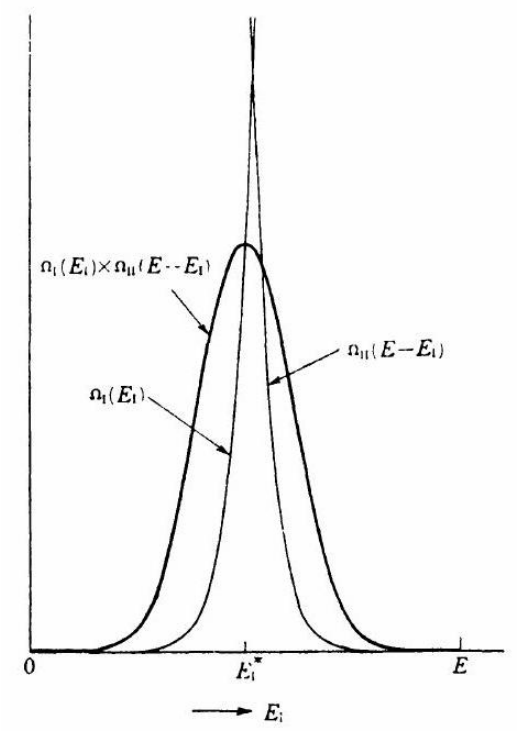


Fig. 1.2.

The most probable partition of energy: (1.44) gives the probability of energy partition when I + II are in statistical equilibrium (thermal equilibrium).

The function $\Omega_{\rm I}(E_{\rm I})$ increases very rapidly with $E_{\rm I}$(see(1.26)) and $\Omega_{\rm II}(E-E_{\rm I})$ decreases very rapidly with $E_{\rm I}$, so that this probability has a very steep maximum at a certain partition $(E_{\rm I}^*, E_{\rm II}^* = E - E_{\rm I}^*)$ (see Fig. 1.2). This is the partition to be expected almost certainly in the equilibrium state of I + II. This is determined by the condition

$$\Omega_{\rm I}(E_{\rm I})\,\Omega_{\rm II}(E-E_{\rm I})\,{\rm d}E_{\rm I}\delta E = \text{ max.} \tag{1.45}$$

which is, by (1.27), equivalent to

$$S_{\rm I}(E_{\rm I}) + S_{\rm II}(E-E_{\rm I}) = \max \tag{1.46a}$$

or to

$$\frac{\partial S_{\rm I}}{\partial E_{\rm I}} = \frac{\partial S_{\rm II}}{\partial E_{\rm II}}, \quad (E_{\rm I}^* + E_{\rm II}^* = E) \tag{1.46b}$$

This may be also expressed as

$$T_{\rm I}(E_{\rm II}^*) = T_{\rm II}(E_{\rm II}^*), \quad E_{\rm I}^* + E_{\rm II}^* = E \tag{1.47}$$

(see (1.28)).

Equilibrium of two systems with a material-transferring contact: When particle exchange is made possible between two systems I and it through a material-transferring contact, the probability of partition $(N_{\rm I}, N_{\rm II})$ of a certain kind of particles (with the total number N) is derived in the same way as (1.44) and is given by

$$f(E_{\rm I}, N_{\rm I})\,{\rm d}E_{\rm I} = \frac{\Omega_{\rm I}(E_{\rm I}, N_{\rm I})\,\Omega_{\rm II}(E-E_{\rm I}, N-N_{\rm I})\,{\rm d}E_{\rm I}\delta E}{\Omega(E,N)\delta E} \tag{1.48}$$

which represents the probability that the subsystem I has an energy $E_{\rm I}$ and $N_{\rm I}$ particles. In this expression

$$\Omega(E,N)\delta E=\delta E\sum_{N_{\rm I}=0}^{N}\int\Omega_{\rm I}\left(E_{\rm I},N_{\rm I}\right)\Omega_{\rm II}\left(E-E_{\rm I},N-N_{\rm I}\right)\mathrm{d}E_{\rm I} \tag{1.49}$$

is the thermodynamic weight for the composite system I +II. The quantities $\Omega_{\rm I}\left(E_{\rm I},N_{\rm I}\right)\mathrm{d}E_{\rm I}$ and $\Omega_{\rm II}\left(E_{\rm II},N_{\rm II}\right)\mathrm{d}E_{\rm II}$ refer, respectively, to system I having $E_{\rm I}$ and $N_{\rm I}$ and to system II having $E_{\rm II}$ and $N_{\rm II}$, the energy allowance being $\mathrm{d}E_{\rm I}$ and $\mathrm{d}E_{\rm II}$ respectively. The most probable partition is obtained in the same way as (1.45), (1.46) and (1.47) from the conditions

$$\begin{aligned}&S_{\rm I}\left(E_{\rm I},N_{\rm I}\right)+S_{\rm II}\left(E_{\rm II},N_{\rm II}\right)=\max\\&E_{\rm I}+E_{\rm II}=E,\quad N_{\rm I}+N_{\rm II}=N\end{aligned} \tag{1.50}$$

or by the conditions that the temperatures of the subsystems must be equal, (1.47), and that

$$\frac{\mu_{\rm I}}{T_{\rm I}}\left(E_{\rm I}^{*},N_{\rm I}^{*}\right)=\frac{\mu_{\rm II}}{T_{\rm II}}\left(E_{\rm II}^{*},N_{\rm II}^{*}\right),\quad N_{\rm I}^{*}+N_{\rm II}^{*}=N \tag{1.51}$$

Here the chemical potential μ is introduced by the definition

$$\frac{\partial}{\partial N}S(E,N)=-\frac{\mu}{T} \tag{1.52}$$

Equilibrium of two systems exerting pressure upon each other: When two systems are in contact through a movable wall, so that an exchange of volume is made possible (§1.7, (4)), the condition to determine the most probable partition of volumes is given by

$$\frac{p_{\rm I}}{T_{\rm I}}\left(E_{\rm I}^{*},N_{\rm I}^{*},V_{\rm I}^{*}\right)=\frac{p_{\rm II}}{T_{\rm II}}\left(E_{\rm II}^{*},N_{\rm II}^{*},V_{\rm II}^{*}\right),\quad V_{\rm I}^{*}+V_{\rm II}^{*}=V \tag{1.53}$$

where p is defined by

$$\frac{\partial}{\partial V}S(E,N,V)=\frac{p}{T} \tag{1.54}$$

This is derived in the same way as before. (If heat exchange is possible, then one has also the condition (1.47).)

Additivity of entropy for systems in equilibrium: If the subsystems I and if are normal in a statistical-thermodynamic sense, the additivity of entropy holds for the composite system I + II, namely,

$$S_{\rm I+II}(E,N,V)=S_{\rm I}\left(E_{\rm I}^{*},N_{\rm I}^{*},V_{\rm I}^{*}\right)+S_{\rm II}\left(E_{\rm II}^{*},N_{\rm II}^{*},V_{\rm II}^{*}\right) \tag{1.55}$$

where $E_{\rm I}^{*}$, etc., represent the most probable partitions (all quantities which are not allowed to be exchanged by virtue of the nature of the contact are fixed). Equation (1.55) means that the entropy of the composite system is the sum of the entropies of the subsystems (example 5).

Increase of entropy by establishment of new equilibrium: Two separate systems I and II are given with the partition $(E_{\rm I}^{0},N_{\rm I}^{0},V_{\rm I}^{0};E_{\rm II}^{0},N_{\rm II}^{0},V_{\rm II}^{0})$ which is different from $(E_{\rm I}^{*},N_{\rm I}^{*},V_{\rm I}^{*};E_{\rm II}^{*},N_{\rm II}^{*},V_{\rm II}^{*})$. Then the two are brought into contact and are made to reach a new equilibrium. In this new equilibrium, the entropy of the total system becomes

$$\begin{aligned}&S_{\rm I+II}(E,N,V)\\&=S_{\rm I}\left(E_{\rm I}^{*},N_{\rm I}^{*},V_{\rm I}^{*}\right)+S_{\rm II}\left(E_{\rm II}^{*},N_{\rm II}^{*},V_{\rm II}^{*}\right)\\&\geqq S_{\rm I}\left(E_{\rm I}^{0},N_{\rm I}^{0},V_{\rm I}^{0}\right)+S_{\rm II}\left(E_{\rm II}^{0},N_{\rm II}^{0},V_{\rm II}^{0}\right)=S_{\rm initial}.\end{aligned} \tag{1.56}$$

If the systems I and II are separated again, they will almost certainly keep the partition $(E_{\mathrm{I}}^*, N_{\mathrm{I}}^*, V_{\mathrm{I}}^*; E_{\mathrm{II}}^*, N_{\mathrm{II}}^*, V_{\mathrm{II}}^*)$. Therefore one has

$$S_{\mathrm{final}} = S_{\mathrm{I}}\left(E_{\mathrm{I}}^*, N_{\mathrm{I}}^*, V_{\mathrm{I}}^*\right) + S_{\mathrm{II}}\left(E_{\mathrm{II}}^*, N_{\mathrm{II}}^*, V_{\mathrm{II}}^*\right) \geqq S_{\mathrm{initial}}$$

In other words, the entropy has been increased as a result of bringing I and II into contact, and remains unchanged only when I and II were originally in equilibrium with each other (namely the initial partition is equal to the most probable partition after contact). When the two systems are separated after contact, the entropy of the two systems is almost certainly found to be greater than before contact, and they are almost certainly in equilibrium.

1.10. Fundamental Laws Of Thermodynamics

The first law of thermodynamics is, so to say, a self-evident consequence of the dynamical laws which satisfy the conservation of energy. The internal energy U is nothing but the energy E of the system, if the mechanical energy is not included, and is therefore a function of the state.

Entropy: By the definitions (1.27), (1.28), (1.52) and (1.54), the entropy S satisfies the relation

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}(\ \mathrm{d}E + p\ \mathrm{d}V - X\ \mathrm{d}x - \mu \mathrm{d}N) \tag{1.57}$$

which gives the difference of entropy in the two neighboring equilibrium states (E, V, x, N) and $(E + \mathrm{d}E, V + \mathrm{d}V, x + \mathrm{d}x, N + \mathrm{d}N)$. When the system suffers a change between these two states in a quasi-static process, (1.57) can be written as

$$\mathrm{d}E = -p\ \mathrm{d}V + X\ \mathrm{d}x + \mu \mathrm{d}N + \mathrm{d}'Q \tag{1.58}$$

with

$$\mathrm{d}'Q = T\ \mathrm{d}S \tag{1.59}$$

which represents the heat introduced into the system from the outside in the course of the process (because the first two terms represent the mechanical work given to the system from the outside, the third term is the energy increase brought about by material transfer, and so the last term must be the energy given from the outside in other forms, namely as heat flow).

Temperature: The temperature $T(E)$ defined by (1.28) coincides with the thermodynamic absolute temperature and accordingly statistical entropy coincides with the thermodynamic entropy (note that, however, statistical entropy has been defined without an arbitrary additive constant), because (i) $T(E)$ gives the condition for thermal equilibrium as shown by (1.47) and (ii) it becomes the integrating denominator for the differential form $\mathrm{d}'Q$. The
first is a characteristic general property for the temperature and the second agrees with the definition of absolute temperature as introduced by the second law of thermodynamics.

The second law of thermodynamics: This law is interpreted by a probabilistic concept in statistical mechanics. When a certain inhibition (which, for instance, prohibits mutual contact of two systems) is removed and two systems are brought into contact, the entropy of the whole system will almost certainly increase (see (1.56′)).

Therefore a spontaneous decrease of entropy against the second law of thermodynamics is extremely improbable.

For any process in which the system under consideration comes into contact with an external environment, it very certainly holds that

$$\mathrm{d}S + \mathrm{d}S_{\mathrm{e}} \geqq 0 \tag{1.60}$$

If the external environment is so large that its own change can be considered as quasi-static and its temperature is equal to the temperature of the system, then one may put $\mathrm{d}S_{\mathrm{e}} = -\mathrm{d}'Q/T$. Therefore the inequality

$$T\ \mathrm{d}S \geqq\ \mathrm{d}'Q \tag{1.61}$$

will be satisfied almost certainly for the entropy increase $\mathrm{d}S$ of the system and the heat $\mathrm{d}'Q$ given to the system in the process.

The third law of thermodynamics: Entropy is defined by (1.18) in an absolute manner. It is always non-negative by definition ($W \geqq 1$). For a real quantummechanical system the existence of the lowest ground state may be usuallyassumed. If the density of the system remains finite, $\log \Omega(E)$ will approach, as $E \to 0$ (the lowest energy value), a value which is independent of the size, N or V, of the system. This means that the statement $S \to 0$ (as $E \to 0$) is a consequence of the quantum-mechanical definition (1.18) for real physical systems. It must be noted, however, that this does not necessarily assure that an actual experimental measurement will give $S \to 0$ as $T \to 0$. It may happen that the lowest state of the system is not attained in the course of the experiment because the motion of particles is extremely slowed down as one goes to $T \to 0$. When such freezing occurs, the observed entropy will approach a value not equal to zero (example: glass).

1.12. Canonical Distributions

Canonical distribution: When a system with volume V and $N_A, N_B \ldots$ particles is in equilibrium with a heat bath at temperature T, the probability of its microscopic states is given by

(classically)

$$\Pr(\mathrm{d}\Gamma) = \frac{1}{\prod_A ! h^{3N}} \frac{\mathrm{e}^{-\beta \varkappa_N}\ \mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{Z}_N} \tag{1.70a}$$

(quantum-mechanically) $\Pr(l) \equiv f(l) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_{N,l}}}{\mathrm{Z}_N}$, where

$$\beta = 1/kT, \quad (k = \text{ Boltzmann constant })$$

and $\mathscr{H}_N$ is the Hamiltonian of the system, $E_{N,l}$ being the energy of the l-th quantum state. This distribution is called a canonical distribution, and an ensemble obviously hold

$$\delta S + \sum_{k=1}^{r} \lambda_k \delta \Phi_k = \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} + \sum_{k=1}^{r} \lambda_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial \alpha_j} \right) \delta \alpha_j = 0. \tag{3}$$

Now $\lambda_1, \ldots \lambda_r$ are supposed to be chosen by the conditions

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} + \sum_{k=1}^{r} \lambda_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial \alpha_j} = 0 \quad j = 1, \ldots, r \tag{4}$$

Then equation (3) is reduced to

$$\sum_{j=r+1}^{m} \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} + \sum_{k=1}^{r} \lambda_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial \alpha_j} \right) \delta \alpha_j = 0$$

Since $m - r$ variables out of $\alpha_1, \ldots \alpha_m$ are independent by the constraints(1.66), $\delta \alpha_{r+1}, \ldots, \delta_m$ can be regarded as independent variations, so that the conditions

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} + \sum_{k=1}^{r} \lambda_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial \alpha_j} = 0 \quad j = r+1, ..., m \tag{5}$$

must also hold.

† Generally speaking there exists a weight function $\omega(\alpha_1', \alpha_2', ...)$. The choice of ω depends on the nature of the variables α. If they are originally expressed in terms of dynamical variables (q, p), the explicit form of ω can be derived from the principle of equal weight.

Equations (4) and (5) together yield equation (1.67). The α 's and λ 's are determined from $r + m$ equations (1.66) and (1.67) defined by this distribution is called a canonical ensemble. The system considered here may be a small system with a rather few degrees of freedom, or it may well be a large macroscopic system. Z_N in (1.70a, b) is defined by (classically)

$$\mathrm{Z}_N = \frac{1}{\prod N_{\boldsymbol{A}}! h^{3N_A}} \int \mathrm{e}^{-\beta \mathscr{H}_N} \, \mathrm{d}\Gamma \tag{1.71a}$$

(quantum-mechanically)

$$\mathrm{Z}_N = \sum \mathrm{e}^{-\beta E_{N,l}} \tag{1.71b}$$

or more generally by

$$\mathrm{Z}_N = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta E} \Omega(E) \mathrm{d}E \tag{1.71c}$$

and is called the partition function.

Note: The factor $1/\left\lceil N_A! h^{3N_A}\right.$ is introduced in (1.71a), as was explained in §1.5, in order to secure the correct correspondence between classical and quantum mechanics.

Derivation of canonical distribution: Let $\Omega(E)$ be the state density of the heat bath, E_t the total energy of the composite system (the system under consideration plus the heat bath), and E_l the energy of l-th quantum state of the system ($E_\mathrm{t} = E + E_l$). According to the principle of equal weight, the probability that the quantum state l is realized is proportional to the number of microscopic states allowed, which is equal to $\Omega(E_\mathrm{t} - E_l)\,\delta E$. Therefore

$$\begin{aligned} f(l) &\propto \Omega(E_\mathrm{t} - E_l)\,\delta E \propto -\frac{\Omega(E_\mathrm{t} - E_l)\,\delta E}{\Omega(E_\mathrm{t})\,\delta E} \\ &= \exp\left\{\frac{S(E_\mathrm{t} - E_l) - S(E_\mathrm{t})}{k}\right\}. \end{aligned} \tag{1.72}$$

Since the heat bath is very large compared to the system considered it may be assumed that $E_\mathrm{t} \gg E_l$, and so the exponent may be expanded as

$$\begin{aligned} S(E_\mathrm{t} - E_l) - S(E_\mathrm{t}) &= -E_l \frac{\partial S}{\partial E} + \frac{1}{2} E_l^2 \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} + ... \Big|_{E=E_\mathrm{t}} \\ &= -\frac{E_l}{T}\left\{1 + \frac{E_l}{2CT} + ...\right\}\Bigg|_{E=E_\mathrm{t}} \end{aligned}$$

where

$$T = (\partial S/\partial E)^{-1}$$

is the temperature of the heat bath and $C = \partial E/\partial T$ is its heat capacity. Because of the assumed large size of the heat bath,

$$E_l \ll CT$$

and the second term in the last brackets is so small that it may be ignored. Then (1.72) reduces to

$$f(l) \propto \mathrm{e}^{-E_l/kT}$$

1.13. Generalized Canonical Distributions

$T-\mu$ distribution (Grand canonical distribution): When a system enclosed in a volume V is in contact with a heat bath at temperature T and with a particle source characterized by the chemical potentials $\mu_A, \mu_B, \ldots$ for particles $A, B, \ldots$, then the number of particles it contains is also indeterminate. The probability that the system has the microscopic state which contains N_A, $N_B, \ldots$ particles is given by

(classical)

$$\Pr(N,\ \mathrm{d}\Gamma) = \frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} \frac{\mathrm{e}^{-\beta(*_N - \Sigma N_A \mu_A)} \mathrm{d}\Gamma}{\Xi} \tag{1.73a}$$

(quantum mechanical) $\Pr(N,l) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\left(E_{N,l} - \Sigma N_\Lambda \mu_\Lambda\right)}}{\Xi}$

where Ξ is called the grand canonical partition function (or may be called the $T-\mu$ partition function) defined by

(classical)

$$\Xi = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \cdots \frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} \int \mathrm{e}^{-\beta(\varkappa_N - \Sigma N_A \mu_A)} \mathrm{d}\Gamma \tag{1.74a}$$

(quantum-mechanical)

$$\Xi = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \cdots \sum \mathrm{e}^{-\beta\left(E_{N,1} - \Sigma N_A \mu_A\right)} \tag{1.74b}$$

or more generally by

$$\begin{aligned} \Xi &= \left(\sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \ldots \right) \mathrm{e}^{\beta \Sigma N_A \mu_A} \cdot \mathrm{e}^{\beta \Sigma N_B \mu_B} \ldots . \mathrm{Z}_N \\ &= \left(\sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \ldots \right) \lambda_A^{N_A} \cdot \lambda_B^{N_B} \ldots . \mathrm{Z}_N . \end{aligned} \tag{1.74c}$$

Instead of the chemical potentials, the absolute activities

$$\lambda_A = \mathrm{e}^{\beta \mu_A}, \ldots$$

are sometimes used.

If one wishes only the probability distribution of particle numbers, it is given by

$$\begin{aligned} \Pr\left(N_A, N_B, \ldots\right) &= \frac{\mathrm{e}^{\beta(N_A \mu_A + N_B \mu_B + \ldots)} \mathrm{Z}_N}{\Xi} \\ &= \frac{\lambda_A^{N_A} \lambda_B^{N_B} \ldots \mathrm{Z}_N}{\Xi} \end{aligned} \tag{1.75}$$

Derivation of T- μ distribution: Let N_{t} be the total number of particles of a given kind in the system considered and in the particle source, then the probability -that the system has a partition of particles and energy (N, E) becomes

$$\begin{aligned}\Pr(N, E) &\propto \Omega\left(N_{\mathrm{t}}-N, E_{\mathrm{t}}-E\right) \\ &\propto \exp \frac{1}{k}\left\{S\left(N_{\mathrm{t}}-N, E_{\mathrm{t}}-E\right)-S\left(N_{\mathrm{t}}, E_{\mathrm{t}}\right)\right\}\end{aligned}$$

The exponent may be expanded in the same way as for (1.72) since we may assume that $N_{\mathrm{t}} \gg N$ and $E_{\mathrm{t}} \gg E$. The higher order terms in the expansion can safely be omitted. Then this reduces to (1.75) with the chemical potentials defined by (1.52) (see example 6).
$T-p$ distribution: When a system with given numbers of particles N_A, $N_B, \ldots$ is in contact with a bath at the temperature T and pressure p through a movable wall, then its volume V is also indeterminate. The probability that the system is found to be in a microscopic state with a volume V is given by (classically)

$$\Pr(\mathrm{d}V,\ \mathrm{d}\Gamma)=\frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} \mathrm{e}^{-\beta(*(V)+pV)} \frac{\mathrm{d}V\ \mathrm{d}\Gamma}{Y} \tag{1.76a}$$

(quantum-mechanically)

$$\Pr(\mathrm{d}V, l)=\frac{\mathrm{e}^{-\beta(E_l(V)+pV)}\mathrm{d}V}{Y} \tag{1.76b}$$

where $\mathscr{H}(V)$ is the Hamiltonian of the system with the volume V specified, $E_l(V)$ is its energy quantum energy and Y is the $T-p$ partition function: (classically)

$$Y=\frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} \int_0^\infty \mathrm{d}V \int\ \mathrm{d}\Gamma \mathrm{e}^{-\beta(\varkappa(V)+pV)} \tag{1.77a}$$

(quantum-mechanically)

$$Y=\int_0^\infty \mathrm{d}V \sum \mathrm{e}^{-\beta(E_l(V)+pV)} \tag{1.77b}$$

These may be written as

$$Y=\int_0^\infty \mathrm{Z}_N(V) \mathrm{e}^{-\beta pV}\ \mathrm{d}V \tag{1.77c}$$

The distribution in volume only is given by

$$\Pr(\mathrm{d}V)=\mathrm{Z}_N(V) \frac{\mathrm{e}^{-\beta pV}\ \mathrm{d}V}{Y} \tag{1.78}$$

This distribution is derived in the same way as the canonical or grand canonical distributions.
Note: The $T-\mu$ distribution and the $T-p$ distribution, like the canonical distribution, can be applied irrespective of the size of the system under consideration.

1.14. Partition Functions And Thermodynamic Functions

The microcanonical, canonical, $T-\mu$ (grand canonical) and $T-p$ distributions are the distributions for given energy (E = constant), given temperature (T = constant), given temperature and chemical potential (T = constant, μ = constant) and given temperature and pressure (T = constant, p = constant), respectively. If the system is macroscopic, then the thermodynamic function (potential) for each of these prescribed conditions is derived from each partition function. This is summarized in the following table:

Distribution	Partition function	Thermodynamic function
Microcanonical	$\Omega(E,V,N)\delta E$ or $\Omega_0(E,V,N)$	$S(E,V,N)=k\log\Omega(E,V,N)\delta E$ or $=k\log\Omega_0(E,V,N)$
Canonical	$Z(T,V,N)=\sum_t \mathrm{e}^{-E_b(V,N)/kT}=\int_0^\infty \mathrm{e}^{-E/kT}\Omega(E,V,N)\mathrm{d}E$	$F(T,V,N)=-kT\log Z(T,V,N)$ $\psi(T,V,N)=k\log Z(T,V,N)$
Grand canonical (T- μ distribution)	$\Xi(T,V,\mu)=\sum_{\mathrm{N}-0}^{\infty}\mathrm{e}^{N\mu/kT}Z(T,V,N)$	$J(T,V,\mu)\equiv -pV=F-G=-kT\log\Xi(T,V,\mu)$
	$=\sum_{N=0}^{\infty}\lambda^N Z(T,V,N)$	$q(T,V,\mu)=k\log\Xi(T,V,\mu)$
T-p distribution	$Y(T,p,N)=\int_0^\infty \mathrm{e}^{-pV/kT}Z(T,V,N)\mathrm{d}V$	$G(T,p,N)=-kT\log Y(T,p,N)$ $\Phi(T,p,N)=k\log Y(T,p,N)$

In statistical mechanics, the thermodynamic relations between thermodynamic functions are derived as the relations between certain average values obtained from probability laws suitable for the description of the given conditions. Well known transformations (Legendre transformations) for the thermodynamic functions are derived by approximating the partition function Z,Ξ, or Y by taking the maximum term in the sum or the integral.

This will be shown by the following argument for the canonical distribution (see also 2.3). Consider the quantum-mechanical case: the generalized force X conjugate to a generalized coordinate x, involved in the Hamiltonian $\mathscr{H}(p,q,x)$ is defined by

$$X=\frac{\partial\mathscr{H}(q,p,x)}{\partial x}$$

The quantum-mechanical expectation value of this force in the quantum state l is given by

$$X_l=\frac{\partial E_l(x)}{\partial x} \tag{1.79}$$

where the energy E_l is regarded as a function of the parameter x. † The averages of energy and force in the canonical distribution are given by

$$\bar{E}=\sum_l E_l\mathrm{e}^{-\beta E_l}/\sum_l \mathrm{e}^{-\beta E_l}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\log\mathrm{Z}(\beta,x) \tag{1.80a}$$

$$\bar{X}=\sum_l X_l\mathrm{e}^{-\beta E_l}/\mathrm{Z}=\sum_l\frac{\partial E_l}{\partial x}\mathrm{e}^{-\beta El}/\sum_l\mathrm{e}^{-\beta El}=-\frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{\beta}\log Z(\beta,x) \tag{1.80b}$$

† The energy $E_l(x)$ is determined by the eigenvalue equation,

$$\mathscr{H}(p,q,x)\varphi_l = E_l\varphi_l$$

where the eigenfunction φ_l depends on the parameter x. When differentiated by x, this becomes

$$\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial x}\varphi_l + \mathscr{H}\frac{\partial \varphi_l}{\partial x} = \frac{\partial E_l}{\partial x}\varphi_l + E_l\frac{\partial \varphi_l}{\partial x}$$

This is multiplied by φ_{c^*} from the left and is integrated over the variables (τ) of the wave function,

$$\int {\varphi_l}^\star \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial x}\varphi_l \,\mathrm{d}\tau + \int {\varphi_l}^\star \mathscr{H}^{\frac{\partial}{\partial}\varphi_l}\,\mathrm{d}\tau - \frac{\partial E_l}{\partial x}\int {\varphi_l}^\star\varphi_l\,\mathrm{d}\tau + E_l\int {\varphi_l}^*\frac{\partial \varphi_l}{\partial x}\,\mathrm{d}\tau$$

or

$$X_l + E_l\int \varphi_l^*\frac{\partial \varphi_l}{\partial x}\,\mathrm{d}\tau = \frac{\partial E_l}{\partial x} + E_l\int \varphi_l^*\frac{\partial \varphi_l}{\partial x}\,\mathrm{d}\tau$$

Therefore,

$$X_l = \frac{\partial E_l}{\partial x}$$

where the relations
are used.

$$\begin{array}{ll} X_l = \int {\varphi_l}^*\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial x}\varphi_l\,\mathrm{d}\tau & \text{(definition of } X_l\text{)} \\ \int {\varphi_l}^*\varphi_l\,\mathrm{d}\tau = 1 & \text{(normalization)} \\ \int \varphi_l\mathscr{H}'\psi\mathrm{d}\tau = E_l\int {\varphi_l}^*\psi\,\mathrm{d}\tau & \text{(Hermitian property)} \end{array}$$

In particular, the average pressure is given by

$$p = \frac{\partial}{\partial V}\frac{1}{\beta}\log Z(\beta,V) \tag{1.80c}$$

If one now writes

$$-kT\log \mathrm{Z} = F(T,V,x,\ldots) \tag{1.81}$$

equations $(1.80\mathrm{a}-\mathrm{c})$ can be written as

$$\frac{\partial}{\partial(1/T)}\frac{F}{T} = E, \quad \frac{\partial F}{\partial x} = \bar{X}, \quad \frac{\partial F}{\partial V} = -p \tag{1.82}$$

This shows that F is nothing but the free energy of the system if $\bar{E}, X$, and p are identified with the thermodynamic energy, force and pressure.

The above can be shown in another way. In the integral

$$\begin{aligned} \mathrm{Z}(T,V,N) &= \int \mathrm{e}^{-E/kT}\Omega(E,V,N)\mathrm{d}E \\ &= \int \exp\left[-\frac{1}{k}\left\{\frac{E}{T} - S(E,V,N)\right\}\right]\mathrm{d}E/\delta E \end{aligned} \tag{1.83}$$

the exponential function varies with E extremely rapidly if E and S $(= k\log\Omega\cdot\delta E)$ are of the order N in magnitude (N is the total number of particles in the system, which is very

large), so that an overwhelming contribution to the integral comes from the neighborhood of E^* which is the most probable value of E in the canonical distribution. E^* is determined by

$$E/T - S = \min, \text{ thus} \quad 1/T = \partial S/\partial E \quad (E = E^*)$$

The exponent in the integral is expanded in this neighborhood as

$$\exp\left[-\frac{1}{k}\left\{E^*/T - S\left(E^*, V, N\right)\right\} - \frac{1}{2kT^2C}\left(E - E^*\right)^2 + \ldots\right] \tag{1.84}$$

where the relations

$$\partial^2 S/\partial E^2 = \partial T^{-1}/\partial E = -1/T^2C \quad (C = \partial E/\partial T, \quad E = E^*)$$

are used (E in these expressions should be put equal to E^*). To the extent that the difference $E - E^*$ is small, or more exactly, of the order $\mathrm{O}\left(N^{\frac{1}{2}}\right)$ in magnitude, the higher order terms in the expansion are of the order of $(E - E^*)^m \cdot \mathrm{O}\left(N^{-m+1}\right) = \left(N^{-\frac{1}{2}m+1}\right)$ and can be ignored as $N \to \infty$. Hence (1.83) is approximated by

$$\mathrm{Z} \sim \left(2\pi kT^2C\right)^{\frac{1}{2}} \delta E^{-1} \exp\left[-k^{-1}\left\{E^*/T - S\left(E^*, V, N\right)\right\}\right]$$

the logarithm of which gives

$$F(T, V, N) = E - TS(E, \dot{V}, N)$$

if the free energy F is introduced by (1.81). The above may be written as

$$-\frac{1}{T}F(T, V, N) = S(E, V, N) - \frac{E}{T} \tag{1.85a}$$

where E^* is written simply as $E.E$ on the right hand side of this equation is regarded as a function of V, T, and N by the relation

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{T} \tag{1.85b}$$

Equations (1.85a) and (1.85b) show that $-F/T$ is the Legendre transform of S by which the independent variables are changed from E to $1/T$. Therefore one finds

$$-\frac{\partial}{\partial(1/T)}\left(\frac{F}{T}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial E} - \frac{1}{T}\right)\frac{\partial E}{\partial(1/T)} - E = -E$$

The second and third equations of (1.82) are easily obtained from (1.85), (1.52) and (1.54).

1.15. Fermi-, Bose-, And Boltzmann-statistics

One-particle states and the states of a system of particles: Let us consider a system consisting of N particles of a certain kind. If the interaction of the particles is weak enough, each particle has its own motion which is independent of all others. † The quantum states allowed for this individual motion - oneparticle states - are determined by the Schrdinger equation

$$\mathscr{H}_1(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{x})\varphi_\tau(\boldsymbol{x}) = \varepsilon_\tau \varphi_\tau(\boldsymbol{x}) \tag{1.86}$$

and are represented by the wave functions φ_τ, the ε_τ 's being the energies of these quantum states.

Since identical particles are indistinguishable in quantum-mechanics, each quantum state of the particle system is completely specified when the number

occupying one-particle states is given precisely. That is, the set of occupation numbers

$$l \equiv \{n_\tau\} = (n_1, n_2, ..., n_\tau, ...) \tag{1.87}$$

gives the quantum numbers of the whole system. The energy of the system is then given by

$$E_l \equiv E_{(n)} = \sum_\tau \varepsilon_\tau n_\tau \tag{1.88}$$

Fermi-statistics (F.D.) and Bose-statistics (B.E.) †:The occupation numbers, or the number of particles in each one-particle state, are strongly restricted by a general principle of quantum mechanics. †† There can be only the following two cases:

$$\begin{array}{ll} \text{for F. D. (Fermi-statistics)} & n = 0 \text{ or } 1 \\ \text{for B. E. (Bose-statistics)} & n = 0, 1, 2, ... \end{array} \tag{1.89}$$

The difference between the two cases is determined by the nature of the particle. Particles which follow Fermi-statistics are called Fermi-particles (Fermions) and those which follow Bose-statistics are called Bose-particles (Bosons).
Electrons(e), positrons (e^+), protons (P), and neutrons (N) are Fermi-particles, whereas photons are Bose-particles.

Generally, a particle consisting of an odd number of Fermi-particles (example: $\mathbf{D} = \mathbf{P} + \mathbf{N} + e$) is a Fermi-particle, and a particle consisting of an even number of Fermi-particles (example: $\mathbf{H} = \mathbf{P} + \mathrm{e}$) is a Bose-particle (a particle consisting of Bose-particles only is a Bose-particle). A Fermiparticle has half-integral spin and a Bose-particle has integral spin.

Fermi distribution and Bose distribution: When the particle system is in equilibrium (the total number of particles N is assumed very large, of course), the average occupation number for each one-particle state is shown to be (example 12, problem 3)

$$\bar{n}_\tau = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} + 1}, \tag{1.90}$$

$$\bar{n}_\tau = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} - 1}, \quad \text{(F.D.)} \tag{1.91}$$

where T is the temperature of the system and μ the chemical potential of the particle. The energy of the total system is given by

$$E = \sum_\tau \varepsilon_\tau \bar{n}_\tau \tag{1.92}$$

while the total number of particles is

$$N = \sum \bar{n}_\tau \tag{1.93}$$

[0]† Even for a system of particles with rather strong interaction, it often happens that the one-particle approximation works surprisingly well when it is properly modified. We shall not discuss such complicated cases here, but it should be recognized that the present approach is also basic for many advanced problems. (1.88) will, however, then cease to be valid.

[0]† These are often called Fermi-Dirac statistics and Bose-Einstein statistics.

†† The wave function of a system of identical particles must be either symmetrical (Bose) or antisymmetrical (Fermi) in permutation of the particle coordinates (including spin) (see, for example, Schiff: Quantum Mechanics).

Meaning of μ and T : μ and T appearing in equation (1.90) and (1.91) may be interpreted in different ways:
(1) If the system is isolated (microcanonical ensemble), equation (1.92) and (1.93) determine T and μ for prescribed E and N.
(2) When the system is in contact with a heat bath at temperature T (canonical ensemble), equation (1.92) gives the average energy and (1.93) determines μ for prescribed T and N.
(3) When the system is in contact with a bath at temperature T and with a particle source characterized by the chemical potential μ (grand canonical), (1.92) and (1.93) give the average E and N.

Thermodynamic functions: The upper sign is for F. D. and the lower sign is for B. E. (see example 12):

$$S = k\sum_{\tau}\left[-\bar{n}_\tau \log \bar{n}_\tau \mp (1 \mp \bar{n}_\tau)\log(1 \mp \bar{n}_\tau)\right] \tag{1.94a}$$

$$F = E - TS, \quad G = N\mu \tag{1.94b}$$

$$\begin{aligned} J \equiv -pV = F - N\mu &= \pm kT\sum_{\tau}\log(1 \mp \bar{n}_\tau) \\ &= \pm kT\sum_{\tau}\log\left(1 \pm \mathrm{e}^{(\mu-\varepsilon_\tau)/kT}\right) \end{aligned} \tag{1.94c}$$

The classical limit (Boltzmann-statistics): When the particle density is so low and the temperature so high that the condition

$$\frac{N}{V} \ll \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{1.95}$$

is satisfied, we have

$$\bar{n}_\tau \ll 1, \quad \varepsilon_\tau - \mu \gg kT. \tag{1.96}$$

Both F. D. and B. E. statistics are reduced to the classical limit, which corresponds to the classical approximation mentioned in §1.5. This limiting law is called Boltzmann-statistics, and its distribution (the Boltzmann-
distribution, sometimes called the Boltzmann-Maxwell distribution) is given by

$$\bar{n}_\tau = \mathrm{e}^{(\mu-\varepsilon_\tau)/kT} \tag{1.97}$$

For Boltzmann statistics, the one-particle partition function can be defined by

$$f = \sum_{\tau}\mathrm{e}^{-\varepsilon_\tau/kT} \equiv \sum \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_\tau} \tag{1.98}$$

With this definition the following formulae are obtained (see problem 19):

$$\begin{aligned} N &= \lambda f, & \lambda &= \mathrm{e}^{\mu/kT} \\ E &= -N\tfrac{\partial \log f}{\partial \beta}, & & \\ \mathrm{Z}_N &= \tfrac{f^N}{N!}, & F &= -NkT - NkT\log\tfrac{f}{N} \\ \Xi &= \mathrm{e}^{\lambda f}, & pV &= NkT \end{aligned} \tag{1.99}$$

The Maxwell velocity distribution: The probability that a molecule (mass m) in an ideal gas at temperature T will be found to have a velocity in a range between (v_x, v_y, v_z) and $(v_x + \mathrm{d}v_x, v_y + \mathrm{d}v_y, v_z + \mathrm{d}v_z)$ is given by

$$f(v_x, v_y, v_z)\,\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z \tag{1.100}$$

This is called the Maxwell (Boltzmann) velocity distribution law.

1.16. Generalized Entropy

It is possible to define the entropy for a statistical ensemble by

$$S = -k\sum_l f(l)\log f(l) \equiv -k\overline{\log f} \tag{1.101}$$

where $f(l)$ is the probability of the realization of the quantum state l. It is recommended that the readers prove for themselves that this definition yields the correct expressions for statistical entropies for microcanonical, canonical, grand canonical and other ensembles. Equation (1.101) is related to general H-theorems which include time explicitly.

Divertissement 2

Statistical method. "And here I wish to point out that, in adopting this statistical method of considering the average number of groups of molecules selected according to their velocities, we have abandoned the strict
kinetic method of tracing the exact circumstances of each individual molecule in all its encounters. It is therefore possible that we may arrive at results which, though they fairly represent the facts as long as we are supposed to deal with a gas in mass, would cease to be applicable if our faculties and instruments were so sharpened that we could detect and lay hold of each molecule and trace it through all its course."
"For the same reason, a theory of the effects of education deduced from a study of the returns of registrars, in which no names of individuals are given, might be found not to be applicable to the experience of a schoolmaster who is able to trace the progress of each individual pupil."
"The distribution of the molecules according to their velocities is found to be of exactly the same mathematical form as the distribution of observations according to the magnitude of their errors, as described in the theory of errors of observation. The distribution of bullet-holes in a target according to their distances from the point aimed at is found to be of the same form, provided a great many shots are fired by persons by the same degree of skill."

3.11.11 Applications Of The Canonical Distribution by Kubo

The canonical distribution is the most frequently used distribution in actual applications of statistical mechanics. The reasons for this are: first, because the canonical distribution represents the condition of constant temperature which is certainly most easily realized in physical experiments and second, because it is the most suited for mathematical manipulations. Some of the basic aspects of the canonical distribution have been stated in the previous chapter, but here they will again be summarized together with certain additional remarks, particularly those on asymptotic evaluations for large systems. These are important for a clear understanding of the relation between thermodynamics and statistical mechanics. Similar methods can be applied to other generalized canonical distributions. Problems A in this chapter require only the knowledge contained in the Fundamental Topics of Chapter 1 and in the elementary parts of Fundamental Topics of the present chapter (in particular, advanced topics such as the Laplace transformation and density matrices are not needed).

2.1. General Properties Of The Partition Function $Z(\beta)$

By definitions (1.71b) and (1.71c), the partition function of a system is given by

$$\mathrm{Z}(\beta) = \sum_l \mathrm{e}^{-\beta E_l} = \int_{E_0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta E} \Omega(E) \mathrm{d}E \tag{2.1}$$

where E_0 is the lowest energy level and $\Omega(E)$ is the state density of the system. The latter satisfies the conditions

$$\Omega \geqq 0, \quad \lim_{E\to\infty} \Omega(E)\mathrm{e}^{-\alpha E} = 0 \quad (\alpha > 0) \tag{2.2}$$

(see 1.6). From (2.1) and (2.2) one can see the following:

1. If β is a real number, then the integral (2.1) converges for $\beta > 0$ and $Z(\beta)$ is finite. If β is a complex number, then the same applies for $\Re\beta > 0$.†

2. For $\beta > 0$, one has

$$\partial^2 \log Z/\partial\beta^2 > 0 \tag{2.3}$$

(see eq. (2) in the solution to problem 1).

3. For a composite system I + II, it holds that

$$Z_{I+\mathrm{II}}(\beta) = Z_{\mathrm{I}}(\beta) Z_{\mathrm{II}}(\beta) \tag{2.4}$$

whereas the state density satisfies (1.43), i.e.

$$\begin{aligned} \Omega_{1+\mathrm{II}}(E) &= \int \Omega_{\mathrm{I}}(E') \, \Omega_{\mathrm{II}}(E - E') \, \mathrm{d}E' \\ &= \int \Omega_{\mathrm{I}}(E - E'') \, \Omega_{\mathrm{II}}(E'') \, \mathrm{d}E'' \end{aligned} \tag{2.5}$$

It is important to remember that the product property of the partition function corresponds to the folding (convolution) property of the state density.

4. The inverse formula to obtain $\Omega(E)$ from the partition function $Z(\beta)$ is

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{1}{2\pi\mathrm{i}} \int_{\beta'}^{\beta'+\mathrm{i}\infty} \mathrm{Z}(\beta)\mathrm{e}^{\beta E} \, \mathrm{d}\beta \quad (\beta' > 0) \\ &\equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{Z}\left(\beta' + 1\beta''\right) \mathrm{e}^{(\beta'+\mathrm{i}\beta'')E} \, \mathrm{d}\beta'' \end{aligned} \tag{2.6}$$

in which the integration path runs in the complex plane of β as shown in Fig. 2.1.

[0]†$\Re\beta$ means the real part of β.

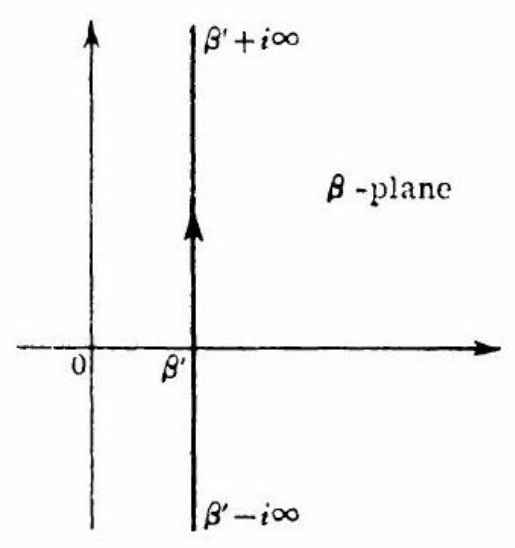


Fig. 2.1.

Note: Generally, for a real function $f(x)$ of x the function $g(s)$ defined by

$$\mathcal{L}(f) \equiv g(s) = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-sx} f(x) \mathrm{d}x$$

is called its Laplace transform. Here, s is a complex number. This integral is convergent over the half plane of s, satisfying $\Re s > s_0$. The convergence limit s_0 is called the convergence abscissa of the Laplace transform. For $\Re s > s_0, g(s)$ is an analytic function of s. It has at least one singular point on the line $\Re s = s_0$. The inverse transform of a Laplace transform is given by

$$f(x) = \frac{1}{2\pi \mathrm{i}} \int_{s'-\mathrm{i}\infty}^{s'+\mathrm{i}\infty} g(s) \mathrm{e}^{sx} \, \mathrm{d}s$$

where the integration path is a straight line parallel to the imaginary axis, but it can be continuously deformed as long as the integral converges. $Z(\beta)$ is the Laplace transform of $\Omega(E)$. Therefore general theorems concerning Laplace transforms can be applied to these function. [Cf. Ian N. Sneddon, Fourier Transforms (McGraw-Hill, New York, 1951).]

2.2$^+$. Asymptotic Evaluations for Large Systems

If the system under consideration is a large system which has a particle number N or a volume V of macroscopic size, its partition function $Z(\beta)$ will generally behave as

$$Z(\beta) = e^{N\phi(\beta)} \quad \text{or} \quad e^{V\psi(\beta)} \tag{2.7}$$

(as $N \to \infty$ or $V \to \infty$). Then an asymptotic evaluation of the state density $\Omega(E)$ (or an approximation which is valid for large N or V) is given as

$$\log \Omega(E) \simeq \log Z(\beta^*) + \beta^* E \tag{2.8}$$

where β^* is determined by the equation

$$\frac{\partial \log Z(\beta^*)}{\partial \beta^*} = -E \tag{2.9}$$

and so is a function of E. This formula is derived as follows:
Method of the steepest descent (Saddle point method) † In calculating $\Omega(E)$ by (2.6) one writes the integrand in the form.

$$Z(\beta)\mathrm{e}^{\beta E} = \exp\{\log Z(\beta) + \beta E\}$$

and chooses as integration path a straight line $(\beta^* - \mathrm{i}\infty \to \beta^* + \mathrm{i}\infty)$ with β^* determined by (2.9). The exponent of the above expression is expanded
in the neighborhood of $\boldsymbol{\beta}^*$. Then the integral (2.6) is approximated as follows:

$$\Omega(E) \simeq \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\log Z\left(\beta^*\right) + \beta^* E - \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \log Z\left(\beta^*\right)}{\partial \beta^{*2}}\beta''^2 + \ldots\right] \mathrm{d}\beta''$$

$$= \exp\left\{\log Z\left(\beta^*\right) + \beta^* E\right\} \times \left[2\pi \frac{\partial^2 \log Z\left(\beta^*\right)}{\partial \beta^{*2}}\right]^{-\frac{1}{2}} \{1 + \ldots\}$$

Since $\partial^2 \log Z\left(\beta^*\right)/\partial\beta^{*2} > 0$ by (2.3), the exponent has a maximum at $\beta'' = 0$. This maximum is extremely steep because N or V in (2.7) is very large. Therefore the most important contribution to the integral (2.6) comes from the neighborhood of $\beta'' \sim 0$. By an approximate integration over β'' one easily obtains the above result. The logarithm of this expression gives

$$\log \Omega \sim \left\{\log Z\left(\beta^*\right) + \beta^* E\right\} + \left[\log\left(2\pi \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^{*2}}\right)^{-\frac{1}{2}} + \ldots\right]$$

The first term } of this expression is $\mathrm{O}(N)$ or $\mathrm{O}(V)$, but the second term [ ] is only $\mathrm{O}(\log N)$ or $\mathrm{O}(\log V)$. Therefore the second term may be ignored in comparison with the first. Thus one gets (2.8).

Central limit theorem: Let $x_1, x_2, \ldots x_n$ be random variables and consider the probability distribution of their sum

$$X = x_1 + x_2 + \ldots + x_n$$

For simplicity $x_1, x_2, \ldots$ and x_n are assumed to obey the same distribution law

$$\Pr(x, x + \mathrm{d}x) = f(x)\mathrm{d}x$$

Then in the limit of large n the variable X obeys the normal distribution

$$\Pr(X, X + \mathrm{d}X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} \exp\left\{-\frac{1}{2\Delta}(X - X)^2\right\} \mathrm{d}X \tag{2.10}$$

where

$$X = n\bar{x} = n\int x f(x)\mathrm{d}x$$

$$\Delta = \overline{(X - \bar{X})^2} = n\overline{(x - \bar{x})^2} = n\int (x - \bar{x})^2 f(x)\mathrm{d}x$$

This theorem is generalized to variables $x_1, x_2, \ldots x_n$ which have different laws. The condition for the theorem is, qualitatively stated, that none of these variables is very much superior to the rest. For rigorous statements of the theorem, see: Cramer, Mathematical Methods of Statistics (Princeton Univ. Press, 1946).

[0]† Fowler and Darwin made the first use of the steepest descent method in statistical mechanics. Hence this is sometimes called the Fowler-Darwin method.

Asymptotic evaluation by means of the central limit theorem: † One may assume a large system of macroscopic size to be composed of $n(\gg 1)$ subsystems each of which has the same structure. Then the partition function has the form

$$Z(\beta) = \{z(\beta)\}^n, \quad \text{where} \quad z(\beta) = \int \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{2.11}$$

ω being the state density of the subsystem.
Let β be an arbitrary real number and consider the distribution law of ε,

$$f(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{z(\beta)} \tag{2.12}$$

for each subsystem. The energy E of the total system, which is the sum

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots + \varepsilon_n$$

then follows, by the central limit theorem (2.10) if n is large, the normal distribution

$$F(E)\mathrm{d}E = \frac{1}{(2\pi\Delta)^{\frac{1}{2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2\Delta}(E-\bar{E})^2\right\}\mathrm{d}E \tag{2.13}$$

where

$$\left.\begin{aligned} \bar{E} &= n\bar{\varepsilon} = -n\frac{\partial \log z(\beta)}{\partial\beta} = -\frac{\partial \log Z(\beta)}{\partial\beta} \\ \Delta &= \overline{n(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2} = n\frac{\partial^2 \log z(\beta)}{\partial\beta^2} = \frac{\partial^2 \log Z(\beta)}{\partial\beta^2} \end{aligned}\right\} \tag{2.14}$$

Since (2.12) is canonical, E must also obey a canonical law. Therefore (2.13) must be an asymptotic form of such a canonical distribution function, i.e.

$$\frac{\mathrm{e}^{-\beta E}\Omega(E)}{\mathrm{Z}(\beta)} \simeq \frac{1}{(2\pi\Delta)^{\frac{1}{2}}} \exp\left\{-\frac{1}{2\Delta}(E-\bar{E})^2\right\} \tag{2.15}$$

If β here is chosen equal to β^* given by (2.9), then (2.15) yields

$$\log\left[\frac{\mathrm{e}^{-\beta^* E}\Omega(E)}{Z\left(\beta^*\right)}\right] \sim 0$$

This is equivalent to (2.8).
The maximum term in the partition function (see solution to problem 21, Chapter 1): Let E^* be the value of E which maximizes the integrand of (2.1)

of the partition function. If the integral is approximated by retaining only the contribution from its neighborhood, then the logarithm of the partition function is approximated by

$$\log Z(\beta) = -\beta E^* + \log\Omega\left(E^*\right) \tag{2.16}$$

$$\beta = \frac{\partial \log\Omega\left(E^*\right)}{\partial E^*} \tag{2.17}$$

where $\log Z$ and $\log\Omega$ are assumed to be $\mathrm{O}(N)$ or $\mathrm{O}(V)$ so that corrections in $\mathrm{O}(\log N)$ or $\mathrm{O}(\log V)$ are omitted from (2.16).

[0]† This method is first used by Khinchine, Mathematical Foundation of Statistical Mechanics, translated by Gamow (Dover). This method has the advantage over the steepest descent method that it is more suitable for a rigorous formulation.

2.3. Asymptotic Evaluations And Legendre Transformations

By putting $\beta^* = 1/kT$, one sees immediately that equations (2.8) and (2.9) coincide with the Legendre transformation

$$S(E) = \frac{1}{T}(E - F), \quad \frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} = E \tag{2.18}$$

which yields $S(E)$ from $F(T)$. Equations (2.8) and (2.9) also give
$\frac{\partial \log \Omega(E)}{\partial E} = \left\{ \frac{\partial \log Z(\beta^*)}{\partial \beta^*} + E \right\} \frac{\partial \beta^*}{\partial E} + \beta^* = \beta^*, \log Z\left(\beta^*\right) = \log \Omega - \beta^* E.$
This coincides with the inverse Legendre transformation

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{F}{T} = \frac{E}{T} - S \tag{2.20}$$

which yields $F(T)$ from $S(E)$. Equations (2.16) and (2.17) are also identical with this transformation.

2.4 Grand Partition Function Ξ (λ)

The grand partition function

$$\Xi(\lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N \tag{2.21}$$

for a grand canonical distribution is not a Laplace transformation but is simply a power series constructed from Z_N. However, its properties are similar to the partition function $Z(\beta)$ as described in §2.1:

$\Xi(\lambda)$ converges for $|\lambda| < \lambda_{.0}$.

$$\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\lambda \frac{\partial \log \Xi}{\partial \lambda} \right) > 0 \tag{2.22}$$

For a composite system,

$$\Xi_{\mathrm{I+II}} = \Xi_{\mathrm{I}} \Xi_{\mathrm{II}} \tag{2.23}$$

$$Z_N = \frac{1}{2\pi \mathrm{i}} \oint \Xi(\lambda) \frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda^{N+1}} \tag{2.24}$$

where the integration is along a contour surrounding the origin.
5. The steepest descent method may be applied to the integral (2.24) by writing the integrand and integration variable λ as

$$\Xi(\lambda)\lambda^{-N} = \exp\{\log \Xi - N \log \lambda\}, \quad \lambda = \lambda^* \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi}$$

and by carrying out the integration over ϕ in the neighborhood of $\phi \sim 0$. Then one obtains

$$\log Z_N = \log \Xi(\lambda^*) - N \log \lambda^* \tag{2.25}$$

$$\lambda^* \frac{\partial \log \Xi(\lambda^*)}{\partial \lambda^*} = N \tag{2.26}$$

for very large N. Note that (2.25) gives $\log Z_N$ as a function of N, since $\lambda^*(N)$ in it is a function of N defined implicitly by (2.26).

6. If Ξ is asymptotically approximated by the maximum term in the summand (2.21), it becomes

$$\log \Xi(\lambda) \simeq \log Z_{N^*} + N^* \log \lambda \tag{2.27}$$

where $N^*(\lambda)$ is a function of λ defined by the equation

$$\log \lambda = -\frac{\partial \log Z_{N^*}}{\partial N^*} \tag{2.28}$$

Note that (2.28) is equivalent to the relation which is obtained by differentiating (2.25) by N, i.e.,

$$\frac{\partial \log Z_N}{\partial N} = -\log \lambda^* + \left(\frac{\partial \log \Xi(\lambda^*)}{\partial \lambda^*} - \frac{N}{\lambda^*} \right) \frac{\partial \lambda^*}{\partial N} = -\log \lambda^*$$

Equations (2.25) and (2.26) correspond to the thermodynamic transformation

$$F = N\mu + J, \quad -\frac{\partial J}{\partial \mu} = N, \quad (J = -pV) \tag{2.29}$$

and equations (2.27) and (2.28) to

$$-J \equiv pV = N\mu - F, \quad \frac{\partial F}{\partial N} = \mu \tag{2.30}$$

2.5. Partition Functions For Generalized Canonical Distributions

What has been explained concerning the relations between Z and Ω and between Ξ and Z can be generalized to partition functions defined for other generalized canonical distributions. To a canonical distribution for a given x, there exists a corresponding canonical distribution in which the conjugate force X is prescribed instead of x. The latter partition function Z_X is a Laplace transform (or a generating function) of the partition function Z_x. Z_X and Z_x can be transformed into one another by mathematical transformations. If these transformations are evaluated asymptotically for a large (macroscopic) system, then the transformations coincide with the thermodynamic (Legendre) transformations between thermodynamic functions.

2.6. Classical Configurational Partition Functions

Let a system consisting of $N_A, N_B, \ldots$ particles of each species $A, B, \ldots$ have the potential interaction energy $U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots)$. The classical partition function of the system can be written in the form

$$Z_N = \left\{ \prod_A \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N_A} \right\} \frac{1}{N_A! N_B! \ldots} \int \cdots \int \mathrm{e}^{-U/kT} \, \mathrm{d}\Gamma_{\boldsymbol{Q}} \tag{2.31}$$

in which the integration is already carried out for the momenta and $\mathrm{d}\Gamma_{\boldsymbol{Q}}$ represents the volume element of the configurational space for the coordinates of the particles having the dimension $3\,(N_A + N_B + \ldots)$. Then the integral

$$Q_{N_A,N_B\ldots} = \frac{1}{N_N!N_B!\ldots}\int\cdots\int \mathrm{e}^{-U/kT}\,\mathrm{d}\Gamma_Q \tag{2.32}$$

is called the configurational partition function. The probability that the particles realize a certain configuration of their positions is given by

$$\Pr\left(\mathrm{d}\Gamma_Q\right) = \frac{1}{N_A!N_B!\ldots}\frac{\mathrm{e}^{-U/kT}\,\mathrm{d}\Gamma_Q}{Q_N} \tag{2.33}$$

Let $\{N\}$ represent all of the coordinates $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots \boldsymbol{r}_N$ of a system consisting of N identical particles. Then the configurational probability distribution function for these N particles can be written as

$$F_N\{N\} = \frac{1}{N!}\frac{\mathrm{e}^{-U(N)/kT}}{Q_N} \tag{2.34}$$

In some cases, it is necessary to find out probability distribution functions for one particle, two particles, ... and n particles picked out from the total of N particles. Such reduced distribution functions can be derived, in principle, by integrating (2.34).

3.11.12 Which Ensemble to Choose for Analyzing An Effect?

(???? comparison of them and discussion, which works in which situations. I don't understand it yet)

3.12 Other Fundamental Properties of Ensembles

3.12.1 Partition Function Z

Идея статсуммы

Типичные статсуммы

Статсумма для простейшего идеального газа

Идеальный газ:

$$\Gamma(E) = \int d\Gamma_\alpha \theta\left(E - E_\alpha\right) = \frac{1}{N!}\int \prod_{i=1}^{N}\frac{d^3r_i d^3p_i}{(2\pi\hbar)^3}\theta\left(E - \sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}\right)$$

$$\Gamma(E) = \left(\frac{Ve}{N(2\pi\hbar)^3}\right)^N J_{3N}(E)$$

$$J_{3N}(E) = \int \prod_{i=1}^{N} d^3p_i \theta\left(E - \sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}\right)$$

$$J_{3N}(E) = V_{3N}(P) = \int d^{3N}p\theta\left(P^2 - \sum_{i=1}^{N} p_i^2\right)$$

$$\sigma(E) = \ln\Gamma(E) = N\ln\left[\frac{Ve}{N(2\pi\hbar)^3}\left(\frac{4\pi emE}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

о статсумме:

$$\frac{d\Gamma}{dE} = \sum_{\alpha} \delta\left(E - E_{\alpha}\right)$$

$$\int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \frac{d\Gamma}{dE} = \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \sum_{\alpha} \delta\left(E - E_{\alpha}\right) = Z(\beta)$$

$$f(E) = f_m + f'_m x + \frac{1}{2} f'' x^2, \quad x = E - E_m$$

$$Z(\beta) = e^{f_m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{d\sigma}{dE} e^{-\frac{1}{2}|f''|x^2}$$

Метод перевала:

$$Z(\beta) = \beta e^{f_m} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2}|f''|x^2}$$

$$Z(\beta) = \beta e^{f_m} \sqrt{\frac{2\pi}{|f''|}}$$

$$\ln Z_{A,B}(\beta) = \ln Z_A(\beta) + \ln Z_B(\beta)$$

Далее из нее можно считать свободную энергию, а по ней - все, что только можно про систему.

Статистическая сумма как преобразование Лапласа от плотности числа состояний

Метод прямого преобразования Лапласа

Связь статистической суммы с плотностью числа состояний системы дается из ее определения:

$$Z(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n} = \int_0^{\infty} e^{-\beta E'} \frac{d\Gamma}{dE'} dE'$$

Это преобразование Лапласа, где роль t в стандартных обозначениях играет E', а комплексной переменной преобразования p будет β. Из $S(E) = \ln \Gamma(E), \Gamma = e^S, d\Gamma = e^S dS$, то статистическую сумму можно представить в виде

$$Z(\beta) = \int_0^{\infty} \frac{dS}{dE'} e^{S - \beta E'} dE'.$$

Как мы видели в (4.25)(????), показатель экспоненты имеет резкий максимум при $E' = E$, вблизи которого

$$S - \beta E' \approx S(E) - \beta E + \left(\frac{dS}{dE} - \beta\right)(E' - E) + \frac{1}{2}\frac{d^2 S}{dE^2}(E' - E)^2 + ...$$

Положение максимума определяется уравнением

$$dS/dE' - \beta = 0.$$

Считаем интеграл как гауссовый (по сути используем метод перевала), получаем:

$$Z(\beta) = \beta e^{S(E)-\beta E}\sqrt{2\pi\left|\frac{d^2S}{dE^2}\right|^{-1}}$$

и, логарифмируя, получаем

$$\ln Z(\beta) = S(E) - \beta E + \ln\beta\sqrt{2\pi\left|\frac{d^2S}{dE^2}\right|^{-1}}$$

В термодинамическом пределе $N \to \infty$, резкость функции показателя экспоненты определяется последним логарифмическим слагаемым в последней формуле, т.к. оно $\sim N^{1/2}$ (??? наверное, там $\sim N^{-1/2}$. так или иначе, почему это так???). Пренебрегая этой логарифмической поправкой, получаем основную формулу статистической физики:

$$\ln Z = S - \frac{E}{T}$$

Метод обратного преобразования Лапласа

Можно совершить и обратное преобразование Лапласа.

Поскольку $\operatorname{Re}\beta > 0$ и $Z(\beta) = \int\limits_0^\infty e^{-\beta E'}\frac{\partial\Gamma}{\partial E'}dE'$, то

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial E} = \frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\beta^*-i\infty}^{\beta^*+i\infty} Z(\beta)e^{\beta E}d\beta$$

(??? продумаю эти преобразования, плохо с ними знаком еще??? про метод ниже потом больше подумаю!!) Воспользуемся методом седловой точки. Запишем

$$Z(\beta)e^{\beta E'} = e^{\beta E' + \ln Z(\beta)}$$

Поскольку интегрирование проводится по прямой линии $[\beta = \beta^* - i\cdot\infty, \beta = \beta^* + i\cdot\infty]$, где $\beta^* > 0$, то показатель экспоненты имеет резкий максимум в седловой точке$\beta = \beta^* + i\cdot 0$, то есть при $\operatorname{Re}\beta = \beta^*$ и $\operatorname{Im}\beta = 0$. Величину β^* определим из условия

$$\frac{\partial \ln Z(\beta^*)}{\partial\beta^*} + E = 0$$

Мы специально выбираем контур интегрирования так, чтобы перевал пришёлся на ноль мнимой оси. Тогда

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial E} = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(\ln Z(\beta^*) + \beta^*E + \left(\frac{\partial \ln Z(\beta_*)}{\partial\beta^*}\right)(i\beta'') + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \ln Z(\beta_s)}{\partial\beta^2}(i\beta'')^2 + ...\right)$$

Интеграл легко берется методом перевала, что даёт

$$\ln\frac{\partial\Gamma}{\partial E} = \ln Z(\beta_*) + \beta_*E + \ln\left(2\pi\frac{\partial^2\ln Z}{\partial\beta_*^2}\right)^{-1/2} + ...$$

В термодинамическом пределе $N \to \infty$, отбрасывая последний логарифмический член, снова получаем

$$S = -\frac{F}{T} + \frac{E}{T}$$

основную формулу статистической физики.

Features of statistical sums

We can get rid of constant terms in statistical sums if we work with classical systems

(??? explain, why??? why not in quantum??? anyway, this is what is done at the stage of solving problems.)

3.12.2 The Meaning of Chemical Potential [TODO, important]

Теория

До сих пор мы рассматривали системы с постоянным количеством вещества. Перейдем теперь k рассмотрению таких термодинамических систем, в которых количество вещества может изменяться. Примерами подобных систем могут служить тела, в которых происходят те или иные химические превранения (тогда количество данного химического соединения является переменнымт, или системы, в kоторых происходят фазовые превращения (плавление, кристальизация, нспарение, переход из одной кристаллической модификации в другую и т. д.), — в этом случае переменным является количество вещества в определенной фазе.

Внутренияя энергия такой системы с переменной массой, очевидно, зависит не только от S и V (ее характеристические переменные), но и от количества ведества, которое мы будем характеризовать числом молей N. Стедовательно,

$$dU(S,V,N) = TdS - PdV + \mu dN,$$

где величина μ имеет размерность энергии на поль и называется химитеским потенциалом вещества. Химический потенцнал, очевидно, определяется формулой

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{/S,V}{}^{\circ}$$

Разделим все термодинамические величины на экстенсивные (аддитивные) и интенсивные. К первому классу величин отнесем те, которые с ростом количества вещества в системе (при нензменных прочих условиях) возрастают пропорционально N. К числу таких величии, очевидно, относятся объем вещества V, внутренияя энергия U, для которых имеем

$$V = N\vec{v}, \quad U = N\dot{U},$$

где $\tilde{V}$ в $\tilde{U}$ объем и внутрениая энергня одного моля. В противоположност этому такие величины, как температура T и давление P, не меняются при увеличении размеров системы и относятся к классу интенснвных величин. В силу формулы $dS = \delta Q/T$ энтропия является также аддитивной величнной - энтропия равновесной системы равна сумме энтропий ее частей, и мы можем ввести молярную энтропию $\tilde{S}$, связанную с полной энтропией соотношением

$$S = N\tilde{S}.$$

Наконеи, в снлу формул

$$F = U - TS, \quad W = U + PV, \quad \Phi = U - TS + PV$$

все термодинамические потенциалы являются величинами экстенсивнымг, и мы можем ввести молярные величнны $\tilde{F}$, $\tilde{W}, \tilde{\Phi}$. (Очевидно, все молярные величины - молярный

объем $\tilde{V}$, молярная энтропия $\tilde{S}$, молярные внутренияя и свободная энергии $\tilde{U}, \tilde{F}$, молярная энтальпия $\tilde{W}$ и т. д. являются интенсивными величинами).

Заметим, что молярные термодинамнческие функции зависят от P, T и от молярных аргументов $\hat{V} = V/N, \tilde{S} = S/N$, т. е. мы имеем

$$U(S,V,N) = N\tilde{U}\left(\frac{S}{N}, -\frac{V}{N}\right),$$
$$F(T,V,N) = N\tilde{F}\left(T, \frac{V}{N}\right),$$
$$W(S,p,N) = N\tilde{W}\left(\frac{S}{N}, P\right),$$
$$\Phi(T,p,N) = N\tilde{\Phi}(T,P).$$

Вернемся теперь к химическому потенциалу и заметим, что в снлу определений функций F, W, Ф слагаемое μdN войдет в дифференциалы всех термодинамических функций

$$dU = TdS - PdV + \mu dN,$$
$$dF = -SdT - PdV + \mu dN,$$
$$dW = TdS + VdP + \mu dN,$$
$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN,$$

откуда

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{s,v} = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{s,p} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,p}.$$

Из соотношений (20.5) мы видим, что химический потенциал наиболее просто связан с термодинамическим потенцналом, аргументами которого, кроме N, являются только интенсивные величиины T и P, именно

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P} = \tilde{\Phi}(T,P) = \mu(T,P)$$

т. е. химический потенциал есть термодинамический потенциал, отнесенный к одному молю вещества. Вследствне этого имеем для дифференциала μ выражение

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP.$$

Заметнм, что система с переменным количестном вещества представляет собой особый случай бивариантной системы, имеющей помимо механической координаты V еще одну своеобразную «координату» - число молей N, для которой сопряженной «обобщенной снлой» является химический потенциал μ.

Рассмотрнм выражение для дифферснгиала виутренией энергии

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

Условия того, что правая часть представляет собой полный дифференциал, могут быть записаны в виде

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N'}\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{N}}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N'} - (\partial\overline{\partial P})_{s,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{V}}\right)_{S,N^*}.$$

Переходя к якобианам, имеем

или

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,S)} \quad \text{при } N = \text{ const},$$
$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(N,S)} = -\frac{\partial(\mu,N)}{\partial(N,S)} \text{ при } V = \text{ const},$$
$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(N,V)} = \frac{\partial(\mu,N)}{\partial(N,V)} \quad \text{при } S = \text{ const},$$
$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1 \text{ прин} \quad N = \text{ const},$$
$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(\mu,N)} = -1 \text{ при} \quad V = \text{ const},$$
$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(\mu,N)} = 1 \text{ при} \quad S = \text{ const}.$$

При аналогичном рассмотрении дифференциалов свободной энергии, теплосодержания и термодинамического потенциала получим дополнительно к (20.10), (20.11), (20.12)

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(\mu,N)} = 1 \text{ при } T = \text{ const},$$
$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(\mu,N)} = -1 \text{ при } P = \text{ const}.$$

В качестве иллюстрирующего примера выразим производную $(\partial N/\partial\mu)_{T,V}$ через легко измеримые величины. С помощью формулы (20.13) получаем

$$\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \left[\frac{\partial(N,V)}{\partial(\mu,V)}\right]_T = \left[\frac{\partial(N,V)}{\partial(N,P)}\frac{\partial(N,P)}{\partial(P,V)}\frac{\partial(P,V)}{\partial(\mu,V)}\right]_T =$$
$$= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T}\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{V,r}\left(\frac{\partial(N,P)}{\partial(\mu,N)}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T}\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{V,T}\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_N, T$$

Х имический потенциал, как интенсивная величина, не зависит ии от числа молей, нн от объема, и в силу формулы

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP$$

имеем
Отсюда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{N,T} = \frac{\mathrm{I}}{\tilde{V}} = \frac{N}{V},$$
$$\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T}\frac{N^2}{V^2}.$$

Насклько важен химпотенциал?

(я так посмотрел, вот для рел газа если считать без хим потенциала, то the energy density is $\rho = \frac{\pi^2}{30}gT^4\begin{cases}1 & \text{bosons}\\ \frac{7}{8} & \text{fermions}\end{cases}$, а если с ним, то как-то совсем не выходит такое

врыжаение. неужели прямо настолько сильно он влияет на системы????? что, весь ферми газ именно из-за него именно такими формулами и описывается, какие мы изучаем???)

(честно, не понял вообще, если хим пот просто мелкий, то какие формулы в итоге использовать???? проверенных заготовок так и нету пока что)

3.12.3 Derivation of Distributions Using the Grand Canonical Ensemble

(??? вроде это уже должно быть написано)

Теория

В этом параграфе мы приведем вывод распределений Бозе Эйнштейна, Ферми-Дирака и Максвелла-Больцмана для идеальных газов, не основаиный иа предположении $g_i \geqslant 1$.

Вычислим для этой целн Q-сумму состояний идеального газа. Согласно формулам (47.49)

$$Q = \sum_{N_{\text{k}} i} e^{\frac{\mu N - E(i+N)}{kT}} g(i, N).$$

Пусть ε_k - возможные значения энергии одной частицы газа, полная энергия идеального газа E и полное число частиц N могут быть записаны в виде

$$E = \sum_k^* n_k \varepsilon_k, \quad N = \sum_k^* n_k,$$

где символом $\sum\limits_k^*$ мы обозначаем суммирование не по энергетическим уровням, а по различным состояниям частицы, так что если энергетический уровень ε_k вырожден с кратностью вырождения g_k, то в первой сумме (48.2) член, содержащий ε_k, повторяется g_k раз ($\varepsilon_k = \varepsilon_{k\cdot 1} = \ldots = \varepsilon_{k+g_k}$).

Thus, the role of the parameter i in formula (48.1) is played by the set of numbers n_k for all states, $i \to n_1, n_2, \ldots$. The degeneracy factor for the entire gas $g(i, N)$ in formula (48.1) for indistinguishable particles should be taken as unity, since specifying all the numbers n_k uniquely determines the state of the gas. Therefore,

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1+n_2+\ldots=N} e^{\frac{\mu N - E}{kT}} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1+n_3+\ldots=N} e^{\frac{\mu(n_1+n_2+\ldots)-(e_1 n_2 + e_9 n_2 + \ldots)}{kT}}.$$

Заметим, что благодаря суммированию по N в это выражение входят всевозможные наборы чисел n_i, с любыми значениями $n_1 + n_2 + \ldots$, и Q-сумма может быть переписана в виде

$$Q = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \ldots e^{\frac{\mu-\varepsilon_1}{kT} n_1} e^{\frac{\mu-\varepsilon_2}{kT} n_2} \ldots$$

The reader can easily verify that each term in sum (48.3) appears (once) in sum (48.4), and conversely, each term in sum (48.4) appears (once) in expression (48.3), so these expressions are equivalent. Finally, expression (48.4) can be rewritten as a product over all levels.

$$Q = \prod_i \sum_{n_i} e^{-\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT} n_i}$$

Let us consider bosons. В случае системы бозонов числа n_i могут принимать все значения $n_i = 0, 1, 2, ...$, и суммируя геометрическую прогрессию, получим

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}}\right)_i^n = -\frac{1}{1-e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}}},$$

откуда

$$Q = \prod_i \frac{1}{1-e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}}}.$$

В случае системы фермионов числа n_t принимают только два значения $n_i = 0, 1$, и мы имеем

$$Q = \prod_i \left(1 + e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}}\right)$$

Так как Ω-потенциал газа определяется по формуле $\Omega = -kT \ln Q$, то мы получаем

$$\Omega = \pm kT \sum_i \ln\left(1 \mp e^{(u-\varepsilon_i)/kT}\right)$$

In the case of a Bose gas (upper signs) and a Fermi gas (lower signs), i.e., formula (36.10) obtained for bosons and fermions in §36.

Differentiating Ω with respect to the chemical potential, we find

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T_2 v} = \sum_i \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT} \mp 1}$$

или в случае, если g_i уровней сливаются в один:

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT} \mp 1}.$$

Для парциальных чисел заполнения N_i имеем отсюда

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(e_i-\mu)/kT} \mp 1},$$

That is, the main formulas of the Bose–Einstein and Fermi–Dirac distributions, respectively.

For classical (distinguishable) particles, the degeneracy factors $g(k, N)$ can no longer be taken as unity. Since N distinguishable particles can be divided into groups of n_k particles in $\mathrm{N}/\prod_k n_k!$ ways, то

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} N! \sum_{n_1+n_2+...=N} \frac{e^{[\mu(n_1+n_2+...)-(\varepsilon_1 n_1+\varepsilon_2 n_2+...)]/kT}}{n_1! n_2! ...}$$

and, due to the presence of the factor $N!$, the summation in (48.9) cannot be reduced to an independent summation over the numbers n_k. We shall use Gibbs' method (§34), according to which states differing only by permutations of particles must be regarded as identical, and divide each term of the sum in (48.9) by $N!$. We then obtain

$$Q = \sum_{N=0} \sum_{n_1+n_2+...=N}^{\infty} \frac{e^{|\mu(n_1+n_2+...)-(f_1 n_1+\varepsilon_8 n_3+...)]/kT}}{n_1! n_2! \cdots} = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{\left(e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}\right)^{n_i}}{n_i \mid} = \prod_i \exp\left(e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}\right),$$

откуда имеем

$$\Omega = -kT \ln Q = -kT \sum_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT},$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}$$

или для g_i-кратных уровней

$$N = \sum_i g_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}.$$

Для парциальных чисел заполнения N_i имеем

$$N_i = g_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT},$$

т. е. формулу распределения Максвелла-Больцмана.

3.12.4 Distributions for I, II, III, IV Systems, Z-, Q- and X-Sums

(??????????)

Теория

В предыдущем параграфе мы рассматривали статистическое распределение для систем, у которых энергия E может флуктуировать, но число частиц в системе и объём её считаются фиксированными. Это значит, что система, погружённая в среду (термостат, $T = \text{const}$), находится в сосуде, стенки которого неподвижны ($V = \text{const}$) и непроницаемы для частиц системы и среды ($N = \text{const}$). Такие системы ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N = \text{const}$) мы будем называть в дальнейшем системами типа I. На практике, однако, приходится иметь дело также с системами, у которых флуктуирует число частиц (например, жидкость или кристалл, находящиеся в равновесии с паром, или газ фотонов, либо фононов). Будем представлять себе систему в сосуде с неподвижными, но проницаемыми для частиц стенками. В этом случае система находится в равновесии с термостатом ($T = \text{const}$), с которым она может обмениваться не только энергией, но и частицами ($N \neq \text{const}$). При таком равновесии должны быть одинаковы химические потенциалы системы и среды, т. е. мы имеем условие $\mu = \text{const}$. Системы с $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $\mu = \text{const}$ мы будем называть системами типа II.

Наконец, можно представить себе систему, у которой флуктурирует, помимо энергии, объём, а число частиц остаётся неизменным (система заключена в сосуд с непроницаемыми для частиц, теплопроводящими стенками, закрытый невесомым, скользящим без трения поршнем). При этом, очевидно, должны быть одинаковыми давления в системе и в среде, и мы имеем условие $P = \text{const}$. Системы с $T = \text{const}$, $N = \text{const}$ и $P = \text{const}$ будем называть системами типа III.

Мы выведем теперь статистическое распределение для системы самого общего типа, в которой могут флуктуировать, помимо энергии, и число частиц, и объём — система типа IV, а распределения для систем типа I, II и III получим затем как частные случаи.

Рассуждение, которое мы приведём, в математическом отношении весьма напоминает вывод распределения Максвелла–Больцмана методом ящиков и ячеек, но принципиальные его основы радикально отличны.

Мы будем рассматривать квантовомеханические системы с квантованными значениями энергии. Будем, кроме того, для упрощения обозначений считать, что объём системы V (так же как и число частиц N и энергия E) принимает квантованные дискретные значения. Переход от суммирования по объёму к интегрированию мы проведём в конце вывода.

Вводя понятие плотности вероятности для канонического распределения Гиббса, мы рассматривали множество экземпляров одной и той же системы с одинаковыми числами частиц и объёмами (канонический ансамбль Гиббса). Рассмотрим теперь более широкий ансамбль, состоящий из экземпляров одной и той же физической (макроскопической) системы, отличающихся друг от друга не только мгновенными состояниями (фазовыми траекториями), но и числом частиц N и объёмом V. Энергия каждого экземпляра зависит от полного набора квантовых чисел, определяющих состояние системы, и параметрически — от числа частиц в системе и её объёма. Обозначая полный набор квантовых чисел одним символом i, имеем $E = E(i, |, N, V)$. Полное число экземпляров в ансамбле L будем считать весьма большим ($L \to \infty$).

Ансамбль, в котором меняется от экземпляра к экземпляру только микросостояние и число частиц, а объём всех экземпляров одинаков, принято называть большим каноническим ансамблем Гиббса. Ансамбль, в котором переменными являются микросостояние и объём, а число частиц во всех элементах одинаково, будем называть расширенным ансамблем Гиббса.

Обозначим через $n(N, V, E(i|N, V))$ число экземпляров ансамбля, для которых число частиц, объем и энергия принимают заданные значения $N, V, E(i|N, V)$. Принципиальная логическая основа вывода, который мы излагаем ниже, заключается в следующем. Заменим мысленно взаимодействие системы с термостатом, приводящее к изменениям энергии, числа частиц и объёма системы, взаимодействием экземпляров ансамбля друг с другом (благодаря огромному числу экземпляров ансамбля возможность такой замены представляется весьма правдоподобной), и будем рассматривать «газ» экземпляров в Г-пространстве. При этом состояния с фиксированными N, V и $E(i, |, N, V)$ будут играть такую же роль, как ячейки в методе Больцмана, а числа экземпляров $n(N, V, E(i, |, N, V))$ — роль чисел молекул в ячейках. (Очевидно, что понятие «ящика» в этой задаче отсутствует — имеется лишь один «ящик», включающий все возможные состояния «газа» экземпляров.)

Число способов, которым может быть осуществлено распределение экземпляров ансамбля по «ячейкам», равно

$$W = \frac{L1}{\prod_{i,N,V} n(N, V, E(i|N, V))!}$$

(Мы считаем экземпляры ансамбля различимыми, ибо речь идёт не о микрочастицах, подчинённых квантовомеханическому принципу неразличимости, а о макроскопических экземплярах с разными энергиями, числами частиц, объёмами.)

Далее мы будем считать, что для «газа» экземпляров имеет место микроканоническое распределение Гиббса (так же как в предыдущем параграфе мы считали, что термостат и среда вместе образуют замкнутую систему). Поэтому, помимо полного числа экземпляров L, мы будем считать фиксированными полное число частиц во всех экземплярах $\tilde{N}$, полный объем всех экземпляров $\tilde{V}$ и полную энергию всех экземпляров $\tilde{E}$. Имеем тогда

$$\sum_N \sum_V \sum_i n(N, V, E(i|N, V)) = L$$

- условие, фиксирующее полное число экземпляров в ансамбле,

$$\sum_N \sum_V \sum_i N n(N, V, E(i; N, V)) = \tilde{N}$$

- условие, фиксирующее полное число частиц в ансамбле,

$$\sum_N \sum_V \sum_i V n(N, V, E(i, N, V)) = \tilde{V}$$

- условие, фиксирующее полный объем ансамбля,

$$\sum_N \sum_V \sum_i E(i,N,V)n(N,V,E(i|N,V)) = \tilde{E}$$

- условие, фиксирующее полную энергию ансамбля.

Основной физический постулат, иа котором основан весь дальнейший вывод, заключается в том, что наиболее вероятное состояние реальной системы (одного экземпляра ансамбля), в котором она проводит подавляющую часть времени, можно отождествить с чаще всего встречающимся распределением экземпляров ансамбля. В соответствии с этим постулатом мы должны исследовать на максимум выражение (47.1) (фактически удобнее это сделать для выражения $\sigma = \ln W$) с учётом дополнительных условий (47.2)–(47.5). Используя метод множителей Лагранжа и применяя формулу Стирлинга, мы ищем максимум выражения

$$\sigma + \alpha\tilde{N} - \gamma\tilde{V} - \beta\tilde{E} + (\delta+1)L,$$

где
$\sigma = \ln W = L\ln L - \sum\limits_{N_0V,t} n(N,V,E(i|N,V))\ln n(N,V,E(i|N,V))$.
Дифференцируя числа n как независимые и приравнивая нулю первый дифференциал

$$\sigma + \alpha\tilde{N} - \gamma\tilde{V} - \beta\tilde{E} + (\delta+1)L$$

получим

$$\ln n + \gamma V + \beta E - \alpha N - \delta = 0,$$

откуда находим

$$n = e^{\delta+\alpha N-\gamma V-\beta E(i|N,V)}.$$

Множитель Лагранжа δ находится из (47.2)

$$e^{\delta} = -\frac{L}{\sum\limits_{N,V,i} e^{\alpha N-\gamma v-\beta E(i|N,V)}},$$

и мы получаем

$$n = L\frac{e^{\alpha N-\gamma v-\beta E(i|N,v)}}{Y(\alpha,\beta,\gamma)},$$

где величина $Y(\alpha,\beta,\gamma)$, равная

$$Y(\alpha,\beta,\gamma) = \sum_{i,N,V} e^{\alpha N-\gamma\nu-\beta E(!!N,v)},$$

называется статистической Y-суммой. Величины α, β, γ должны быть найдены из условий (47.3)–(47.5). Заметим, что в отличие от метода ящиков и ячеек Больцмана, в приведённом выводе не возникает никаких трудностей, связанных с применением формулы Стирлинга, так как числа $n(N,V,E(i,|,N,V))$ пропорциональны числу экземпляров ансамбля L, которое может считаться сколь угодно большим.

Отношение

$$n/L = W(N,V,E(i|N,V))$$

представляет собой вероятность того, что система находится в состоянии с числом частиц N, объёмом V и энергией $E(i,|,N,V)$. Если энергетический уровень $E(i,|,N,V)$ вырожден, то вероятность того, что система находится в любом из состояний с числом частиц N, объемом V и энергией $E(i|N,V)$, мь получим, умножая отношение n/L на кратность вырождения $g(i|N,V)$. Тогда получим

$$W(N,V,E(i|N,V)) = g(i|N,V)\frac{e^{\alpha N-\gamma v-\beta E(i|N,V)}}{\sum\limits_{N,V,i} g(i|N,V)e^{\alpha N-\gamma V-\beta E(i|N,V)}}.$$

Для нахождения термодинамического смысла параметров α, β, γ введём физический постулат, аналогичный принципу Больцмана в теории идеальных газов (§33). Мы будем отождествлять выражение

$$\frac{k\ln W}{L} = \frac{k\sigma}{L}$$

с термодинамической энтропией

$$S = \frac{k\sigma}{L}.$$

Основаниями для такого отождествления, так же как и в случае идеальных газов, являются, во-первых, аддитивность величин S и σ, и, во-вторых, то, что величины S и σ достигают максимума в наиболее вероятном (равновесном в смысле термодинамики) состоянии. (Необходимость деления на L в формуле (47.11) связана с тем, что мы хотим определить энтропию реальной системы, т. е. отнесённую к одному экземпляру ансамбля.) Подставляя значение σ и пользуясь формулой Стирлинга, имеем

$$S = \frac{k}{L}\ln\left[\frac{L!}{\prod_{N,V,i} n(N,V,E(i|N,V))1!}\right] =$$
$$= \frac{k}{L}\left[L\ln L - \sum_{N,V,i} n\ln n\right] = -k\sum_{N,V,i}\frac{n}{L}\ln\frac{n}{L}.$$

Формула (47.12) определяет энтропию произвольного, как равновесного так и неравновесного, состояния системы. В равновесном состоянии, используя формулу (47.8), находим

$$S = k[\ln Y(\alpha,\beta,\gamma)] - \alpha\bar{N} + \gamma\bar{V} + \beta\bar{E}],$$

где $\bar{N} = \tilde{N}/L$, $\bar{V} = \tilde{V}/L$, $\bar{E} = \tilde{E}/L$ — средние значения числа частиц, объёма и энергии системы. Мы предпочитаем для единства обозначений не применять в этом параграфе символ U для обозначения внутренней энергии, совпадающей, по определению, со средней энергией. Точно так же величины $\bar{N}$ и $\bar{V}$ представляют собой число частиц N и объём V в термодинамическом смысле.

Частные случаи

Рассмотрим теперь, в качестве частных случаев, системы типа I, II и III.

Система типа I: $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N = \text{const}$.

В этом случае суммирование в (47.10) ведётся только по набору квантовых чисел i, постоянный множитель $e^{\alpha N+\gamma V}$ выносится из-под знака суммы и сокращается с таким же множителем в числителе. Опуская постоянные параметры N и V в выражении для энергии, получим

$$W(i) = g(i)\frac{e^{-\beta E(i)}}{Z(\beta)},$$

где $W(i)$ - есть вероятность того, что энергия системы равна $E(i)$, а статистическая сумма равна

$$Z(\beta) = \sum_i g(i)e^{-\beta E(i)}$$

Выражение для средней энергии $\vec{E}$ имеет вид

$$\bar{E} = \sum_i E(i)W(i) = \frac{\sum\limits_i E(i)g(i)e^{-\beta E(i)}}{\sum\limits_i g(i)e^{-\beta E(i)}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z(\beta))$$

Выражение для энтропии (47.12) принимает для системы типа I следующий вид:

$$S = k\left\{\ln L - \sum_i \frac{g(i)e^{-\beta E(i)}}{Z}[\ln L - \ln Z - \beta E(i)]\right\}.$$

Выполняя суммирование и пользуясь формулой (47.15), получаем

$$S = k\ln Z(\beta) + k\beta\bar{E}.$$

Для нахождения смысла параметра β вычислим дифференциал энтропии при постоянных N и V и сравним с термодинамической формулой для dS. Дифференцируя (47.17) по β и пользуясь формулой (47.16), имеем

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial\beta}\right)_{N,V} = k\beta\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta},$$

$$(dS)_{N,v} = k\beta(d\bar{E})_{N,V}$$

С другой стороны, в термодинамике (см. §20)

$$dU = d\bar{E} = TdS - Pd\bar{V} + \mu d\bar{N},$$

откуда

$$(dS)_{N,V} = \frac{1}{T}d\bar{E}.$$

Сравнивая эти две формулы, получаем

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

Найдем теперь термодинамический смысл функини $Z(\beta)$. Из (47.17), подставляя значение β, имеем

$$k\ln Z(\beta) = S - \frac{\bar{E}}{T} = -\frac{\bar{E} - TS}{T} = -\frac{F(T,N,V)}{T},$$

где $F = \bar{E} - TS$ - свободная энергия системы. Выражение для вероятности (47.14) принимает вид

$$W(i) = g(i)e^{\frac{F(T,V,N)-E(i)}{kT}}.$$

Формулы (47.14) и (47.20) выражают каноническое распределение Гиббса, полуненное нами ранее другим способом, Мы указали явно аргументы свободной энергии (T, V, N), чтобы подчеркнуть, что «собственные» аргумеиты свободной энергии - это как раз те параметры, которые являются фиксированными для канонического ансамбля Гиббса.

Система типа II: T = const, V = const, μ = const.

Суммирование в (47.9) ведется по i и N и множитель $e^{-\gamma V}$ выпадает из выражения вероятности (47.10). Опуская параметр V, мы имеем

$$W(i, N) = g(i, N)\frac{e^{-\beta E(i|N)+\alpha N}}{Q(\alpha, \beta)},$$

где $W(i, N)$ - вероятность того, что система содержит N частиц и имеет энергию $E(i|N)$, а статистическая сумма Q выражается формулой

$$Q(\alpha, \beta) = \sum_{i,N} g(i, N)e^{-\beta E(i|N)+\alpha N}.$$

Внутренняя энергия системы равна

$$\bar{E} = \sum_{i,N} E(i|N)W(i, N) = \frac{\sum\limits_{i,N} g(i, N)E(i, N)e^{-\beta E(i|N)+\alpha N}}{Q(\bar{\alpha}, \beta)},$$

или

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Q(\alpha, \beta)),$$

а среднее число частиц в системе $\bar{N}$ выражается формулой

$$\bar{N} = \sum_{i,N} NW(i, N) = \frac{\sum\limits_{i,N} g(i, N)Ne^{-\beta E(i|N)+\alpha N}}{Q(\alpha, \beta)},$$

или

$$\bar{N} = \frac{\partial}{\partial\alpha}[\ln Q(\alpha, \beta)].$$

Выражение для энтропии S в случае системы типа II имеет вид

$$S = k\left[\ln L - \sum_{i,N} \frac{e^{\alpha N-\beta E(i|N)}}{Q(\alpha, \beta)}(\ln L - \ln Q + \alpha N - \beta E)\right].$$

Выполняя суммироваине и пользуясь формулами (47.23) и (47.26), получаем

$$S = k \ln Q(\alpha, \beta) - k\alpha\bar{N} + k\beta\vec{E}.$$

Для иахождения термодинамического смысла параметра α найдем диффференциал эитропии при V = const и сравним с соответствующей термодинамической формулой. Дифференцируя соотношение (47.27) по α (при β = const, V = const) и по β (при α = const, V = const), имеем, учитывая формулы (47.2A) и (47.26),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \alpha}\right)_{\beta,v} = -k\alpha\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} + k\beta\frac{\partial \bar{E}}{\partial \alpha},$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{\beta}}\right)_{a,v} = -k\alpha\frac{\partial \bar{N}}{\partial \bar{\beta}} + k\beta\frac{\partial E}{\partial \bar{\beta}}.$$

Умножая (47.28) на $d\alpha$, (47.29) на $d\beta$ и складывая попученные равенства, получим

$$(dS)_V = -ka(d\bar{N})_V + k\beta(d\vec{E})_V$$

Сравнивая с термоднnаминеской формулой

$$(dS)_V = -\frac{\mu}{T}(d\bar{N})_V + \frac{1}{T}(d\bar{E})_V,$$

находим вновь $\beta = 1/kT$, а

$$\alpha = \mu/kT.$$

Подставляя значения α и β в (47.27), найдем функцию $k\ln Q(\alpha,\beta)$:

$$k\ln Q = S + \frac{\mu\bar{N} - E}{T}.$$

В силу термодииамических формул $\mu\bar{N} = \Phi = \bar{E} - TS + p\bar{V}$ и $\Omega = -p\bar{V}$ имеем

$$k\ln Q(\alpha,\beta) = -\frac{\Omega(T,V,\mu)}{T},$$
$$Q = e^{-\frac{\Omega(T,V,\mu)}{kT}}.$$

Выражение для вероятности тогда принимает вид

$$W(i,N) = e^{\frac{\alpha(T,V,\mu)+\mu N - E(i;N)}{kT}}.$$

Эта формула выражает большое каноническое распределение Гиббса.

Подчеркнем опять, что «собственные аргументы Ω-потенциала (T,V,μ) являются как раз теми параметрами, которые фиксированны для большого канонического ансамбля Гиббса.

Система типа III: T = const, N = const, P = const.

В этом случае суммирование в (47.9) ведется по i и по объему, и миожитель $e^{\alpha N}$ выпадает из распределения. Переходя к непрерывно меняющемуся объему, мы можем записать формулу (47.10) в виде

$$dW(i,V) = \frac{e^{-\beta E(i\cdot V)-\gamma V}}{X(\beta,\gamma)}g(i,V)dV,$$

здесь $dW(l,V)$ есть вероятность того, что объем системы заключен в интервале $(V, V+dV)$ и энергия ее равна $E(i|V), g(i,V)dV$ кратность энергетического уровия $E(i|V)$ для того же интервала объема системы, а статистический ннтеграл $X(\beta,\gamma)$ выражается формулой

$$X(\boldsymbol{\beta},\boldsymbol{\gamma}) = \int\sum_i e^{-BE(i|V)-\gamma V}g(i,V)dV.$$

Средняя энергия по-прежнему выражаетея формулой

$$\check{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta}[\ln X(\beta,\gamma)],$$

а средний объем системы

$$\bar{V} = \int \sum_l V dW(i,V) = \frac{\int \sum\limits_i V e^{-\beta E(i,V) - VV_g(i,V)dV}}{X(\beta,\gamma)}$$

или

$$\bar{V} = -\frac{\partial}{\partial\gamma}[\ln X(\beta,\gamma)].$$

Найдем энтропию для системы типа III:

$$S = k\left[\ln L - \int \sum_i \frac{e^{-\gamma V - \beta E(i)V)}}{X(\beta,\gamma)}[\ln L - \ln X - \gamma V - \beta E]g(i,V)dV\right].$$

Выполияя суммирование и иитегрироваине и пользуясь определениями $\bar{E}$ и $\vec{V}$, получим

$$S = k\ln X(\beta,\gamma) + k\gamma\widetilde{V} + k\beta\bar{E}.$$

Для нахождения термодинамического смысла коэффициента γ найдем вновь дифференциал dS при постоянном N и сравним с соответствующим выражением в теродинамике. Дифференцируя (47.39) по γ и β и учитывая (47.36) и (47.38), находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial\bar{\gamma}}\right)_{N,\beta} = k\gamma\left(\frac{\partial\bar{V}}{\partial\gamma}\right)_{N,\beta} + k\beta\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial\psi}\right)_{N,\beta},$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial\beta}\right)_{N,\gamma} = k\gamma\left(\frac{\partial\bar{V}}{\bar{\partial}\beta}\right)_{N,\gamma} + k\beta\left(\frac{\partial E}{\partial\beta}\right)_{N,\gamma},$$

откуда имеем

$$(dS)_N = k\gamma(d\bar{V})_N + k\beta(d\bar{E})_N.$$

Сравнивая с термоднамической формулой

$$(dS)_N = \frac{Pd\bar{V}}{T} + \frac{1}{T}d\bar{E},$$

находим вновь $\beta = 1/kT$ и

$$\gamma = \frac{P}{kT}.$$

Подстав.тяя значения γ и β в (47.39), получим

$$k\ln X = S - \frac{P\bar{V}+E}{T} = -\frac{\Phi(T,P,N)}{T},$$
$$X = e^{-\frac{\Phi(T,P,N)}{kT}}\cdot.$$

Таким образом, выражение для вероятности в случае системы типа III запишется в виде

$$dW(i,V) = e^{\frac{\Phi(T,P,N)-PV-E(i|V)}{kT}}g(i,V)dV.$$

Эта формула выражает расширенное распределение Гиббса. «Естественные» аргументы термодинамического потенциала (T, P, N) представляют собой как раз те параметры, которые фиксированы в расширенном ансамбле Гиббса.

Рассмотрим, наконец, систему типа IV, которая может обмениваться с термостатом частицами и менять объем, т. е. систему с $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, $\mu = \text{const}$. Найдем для этой системы Y-сумму. Подставляя в формулу (47.13) значения параметров α, β, γ, пол учим

$$k \ln Y = S + \frac{\mu\bar{N} - P\bar{V} - E}{T} = 0$$

(так как $\mu\bar{N} = \Phi = \bar{E} - TS + P\bar{V}$). Поэтому распределение для этого случая имеет вид

$$dW(i, N, V) = e^{\frac{\mu N - PV - E(i)N, V)}{kT}} g(i, N, V) dV.$$

Несмотря на то, что мы не будем пользоваться распределением (47.47), мы считаем полезным обратить внимание читателя на следующее кажущееся противоречие.

Мы могли бы получить (из 47.47) следующие форм улы для средних значеинй эеергии, числа частиц и объема:

$$\bar{E} = -\left(\frac{\partial Y}{\partial \beta}\right)_{\alpha,\gamma}, \quad \bar{N} = \left(\frac{\partial Y}{\partial \alpha}\right)_{\beta,\gamma}, \quad \bar{V} = \left(\frac{\partial Y}{\partial \gamma}\right)_{\alpha,\beta}$$

Одиако, как видио из $(47.46), Y = \text{const} = 1$. Разгадка этого парадокса заключается в том, что условня $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, $\mu = = \text{const}$ для системы типа IV выполняются не при любых значениях T, P, μ. Между интенсивными параметрами T, P, μ в равновесиом состоянии существует зависимость, $\mu = \mu(T, P)$, эквнвалентная равенству $Y(a, \beta, \gamma) = 1$. Для применения формул (47.47a) мы должны были бы вычислить Y-сумму по формуле (47.9), считая α, β, γ произвольиыми, и нспользовать соотношение $\mu = \mu(T, P)(Y(\alpha, \beta, \gamma) = = 1)$ только после вычисления пронзводных в (47.47a).

В заключение приведем результаты, получеиные в двух последних параграфах, в некую систему.

Имеются три пары сопряженных переменных $(T, S), (P, V)$ и (μ, N). Мы рассматриваем поведение системы в условиях, когда фиксировано по одному параметру из каждой пары. Будем рассматривать системы, погружеиные в термостат, и считать, что из первой пары переменных фиксирована во всех слугаях температура: $T = $ - const. Выбирая по-разиому фиксированные параметры во второй (P, V) и третьей (μ, N) паре, мы, естественным образом, приходим к системам типа I, II, III и IV.

Сводка формул (!?!?!??)

Приведем сводку основных формул для каждого из этих случаев.

Система типа I: $T = \text{const}$, $N = \text{const}$, $V = \text{const}$.

$$W(i) = \frac{e^{-E(i)/kT}}{Z} g(i) = e^{\frac{F(T,V,N) - E(i)}{kT}} g(i),$$
$$Z = \sum g(i) e^{-E(i)/kT} = e^{-\frac{F(T,V,N)}{kT}},$$
$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\ln Z).$$

Система типа II: $T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$, $V = \text{const}$.

$$W(i,N) = \frac{e^{\frac{\mu N - E(i,N)}{kT}} g(i,N)}{Q} = e^{\frac{\Omega(T,V,\mu)+\mu N - E(i+N)}{kT}} g(i,N),$$

$$Q = \sum_{i,N} e^{\frac{\mu N - E(i+N)}{kT}} g(i,N) = e^{-\frac{\Omega(T,V,\mu)}{kT}},$$

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Q)_{\mu/T}$$

$\bar{N} = \frac{\partial}{\partial \alpha}(\ln Q)_\beta = kT \frac{\partial}{\partial \mu}(\ln Q)_T$
Система типа III: $T = \text{const}$, $N = \text{const}$, $P = \text{const}$.

$$dW(i,V) = \frac{e^{-\frac{PV+E(i|V)}{kT}}}{X} g(i,V)dV = e^{\frac{\Phi(T,P,N)-PV-E(i|V)}{kT}} g(i,V)dV$$

$$X = \int \sum_i e^{\frac{-PV-E(i|V)}{kT}} g(i,V)dV = e^{-\frac{\Phi(T,P,N)}{kT}}$$

$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\ln X)_{P/T}$
$\bar{V} = -\frac{\partial}{\partial \gamma}(\ln X)_9 = -kT \frac{\partial}{\partial P}(\ln X)_T$
Система типа IV: $T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$, $P = \text{const}$.

$$dW(i,N,V) = e^{\frac{\mu N - PV - E(l|N,V)}{kT}} g(i,N,V)dV.$$

Дальше теория

(???????????)

Мы обращаем внимание читателя на то, что если пренебречь флуктуациями числа частиц и объёма и заменить N на $\bar{N}$ и V на $\bar{V}$, то в показателе экспоненты во всех четырёх распределениях перед слагаемым E стоит свободная энергия, выраженная в разных переменных. Это вытекает непосредственно из термодинамических формул $F = \Omega + \mu\bar{N} = \mathbb{D} - P\bar{V}$. Следовательно, если нас не интересуют флуктуации числа частиц и объёма, то четыре распределения становятся эквивалентными, и выбор того или иного распределения для решения какой-либо конкретной задачи определяется исключительно соображениями математического удобства.

Следует при этом указать, что распределения по энергиям, по объёмам и по числам частиц для систем типов II, III и IV имеют весьма острый максимум, так же как и распределение по энергиям для системы типа I (см. предыдущий параграф). Поэтому вероятности больших флуктуаций числа частиц N и объёма V крайне малы. Тем самым эквивалентность всех рассматриваемых распределений становится ещё более очевидной.

Мы могли бы в паре сопряжённых переменных (T, S) фиксировать не температуру, а энтропию, т. е. рассматривать систему, погружённую не в термостат, а в адиабат. При этом опять возникает четыре возможности фиксирования двух параметров из пар (P, V) и (μ, N). Однако практически является полезным только случай, когда S, V и N постоянны. Физически такая система должна мыслиться заключённой в сосуд с теплоизолирующими ($S = \text{const}$), неподвижными ($V = \text{const}$) и непроницаемыми для частиц ($N = \text{const}$) стенками. В этой ситуации система является полностью изолированной от окружающей среды и энергия её неизменна. При этом мы получаем микроканоническое распределение Гиббса.

$$\rho\left(E_i, N, V\right) = \Lambda\delta\left(E_i - \tilde{E}\right)\delta(V - \tilde{V})\delta_{N,\tilde{N}}.$$

Переход к классическому описанию с непрерывно меняющейся энергией

Обсудим теперь вопрос о переходе к классическому описанию с непрерывно меняющейся энергией. Этот переход должен совершаться с помощью замены величин $g(i), g(i,N), g(i,V)$ величиной $d\Gamma_N/h^{3N}N!$, где $d\Gamma_N = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i$. При этом суммирование по i в формулах для $Z(\beta), Q(\alpha,\beta), X(\beta,\gamma)$ перейдет, очевидным образом, в интегрирование по $d\Gamma_N$, и мы получим

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!}\int e^{-\frac{E(p,q)}{kT}} d\Gamma_N$$

$$Q = \sum_N \frac{e^{\mu N/kT}}{h^{3N}N!}\int e^{-\frac{E(p,q|N)}{kT}} d\Gamma_N,$$

$$X = \int dV \frac{e^{-PV/kT}}{h^{3N}N!}\int e^{-\frac{E(p,q|v)}{kT}} d\Gamma_N$$

(в формуле (47.55) энергия $E(p,q|V)$ и пределы интегрирования во внутрением интеграле зависят в общем случае от V). Появление в зиаменателях этих выражений множителя N !мотивируется при этом следующим образом. В силу квантовомеханического принципа неразличимости частиц (симметричность или антнсимметричность волновых функций) состояния, отличающиеся перестановками частиц друг с другом, должны рассматриваться как одно и то же состояние. Суммирование по энергетическим уровням в выражениях для Z, Q, X это автоматически учитывает. Однако при переходе К интегрироваиию по Г-пространству мы либо должны интегрировать не по всему Г-пространству (точки Г-пространства, отличающиеся перестановкой координат и импульсов молекул друг с другоМ, не должны учитываться кан различные точки), либо если мы интегрируем по всем значениям p_l, q_i независимо друг от друга, вносимая при этом онибка должна компенсироваться делением на полное число перестановок N молекул равное $N1$.

Отметим, что несмотря на внешиее сходство и несомненно имеющуюся глубокую связь этого приема с искусственным приемом Гиббса в теории идеального газа)34), между ними существует принципиальное различие. Прием Гиббса примеиялся в рамках распределения Максвелла - Больцмана, основанного на неверной гипотезе о различимости частиц и имеющего смысл лишь как предельный случай правильных формул Ферми-дирака и Бозе Эйнштейна. Как мы уже подчеркивали, этот прием логически несостоятелен.

В противоположность этому, прием, описанный в этом параграфе, вообще не опирается ни на какие физические гипотезы и применяется в рамках точных статистическнх распределений (каноиического, большого канонического и т. д.). Ои представляет собой чисто математический прием, позволяющий проще вычислить интегралы по Г-пространству, не выделяя в нем физически эквивалеитные области. Следует указать, что для системы типа I и III, для которых $N = \text{const}$, множитель $1/N!$ является постояиным и его наличие не играет важной роли. Однако для систем типа II и IV этот множитель становится существенно важиым и не может быть опущен.

3.12.5 Calculation of Statistical Sum Using Group Theory Methods

Theory

Examples

Heat capacity of metane

(that stupid genius calculation will be here)

3.12.6 Generalized Gibbs Ensembles: Main Ideas

(see special note about it for now, but later I'll write an intro to it)

3.12.7 Equalization: entropy growth and extremes of potentials

Теория

Up to this point, we have been studying equilibrium thermodynamic systems and equilibrium processes. However, thermodynamics also allows us to draw important conclusions about the direction of nonequilibrium processes, in which both the initial and intermediate states are not equilibrium states. In particular, such processes include all processes of equalization, i.e., processes in which a closed system, consisting of two (or several) parts, each in its own equilibrium state but with no equilibrium between the parts, transitions into a completely equilibrium state. Let us consider several examples of such processes and show that if the equalization process takes place in a thermally isolated system, $\delta Q = 0$, then the entropy of this system does not remain constant (as it would for an equilibrium adiabatic process), but increases.

Цилиндр (???)

In a thermally insulated cylinder there is a fixed piston with a thermal insulation gasket (Fig. 25).

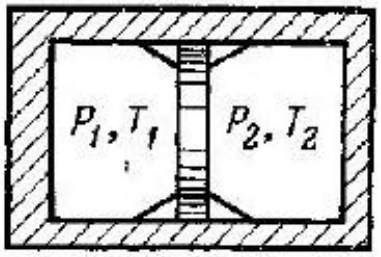


Рис. 25.

The temperature and pressure of the gas in the left and right compartments are different, equal to T_1, P_1 and T_2, P_2, respectively. Then the thermal insulation gasket is removed and the piston is released, resulting in an irreversible process of temperature and pressure equalization. Let us determine what happens to the system's entropy during the equalization process.

Since the process is irreversible, we cannot use the formula $dS = \delta Q/T$ to calculate the change in entropy. However, since both the initial state of the gas (in each compartment) and the final state of the entire gas are equilibrium states, and entropy is a state function of the gas, we can compute the entropy of the gas in the initial and final states and take the difference between the final and initial entropy, without concerning ourselves with what happened to the entropy during the intermediate stages of the process.

We will assume the gas is ideal and denote by N_1 and N_2 the number of moles of gas in the left and right compartments, respectively. We will use formula (4.5), which in our case is conveniently written as

$$S = \frac{NR}{\gamma - 1} \ln\left(TV\gamma^{-1}\right) + A.$$

We have for the initial state

$$S_1 = \frac{N_1 R}{\gamma - 1} \ln\left(T_2 {V_1}^{\gamma-1}\right) + A_1,$$
$$S_2 = \frac{N_2 R}{\gamma - 1} \ln\left(T_2 {V_2}^{\gamma-1}\right) + A_2,$$

а для конечного состояния

$$S_{\text{fin}} = \frac{(N_1 + N_{\text{g}})\, R}{\gamma - 1} \ln\left(T\,(V_1 + V_2)^{\gamma-1}\right) + A_1 + A_2$$

(в силу экстенсивности энтропии постоянная A для всего газа равна сумме A_1 и A_2).

Так как процесс выравнивания идет без изменения внутренией энергии (работа внешних сил и подвод тепла отсутствуют), то

$$U_1 + U_2 = U, \quad N_1 C_V T_1 + N_2 C_V T_2 = (N_1 + N_2)\, C_V T$$

и конечная температура

$$T = \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2}.$$

Подставляя это значение в (21.2) и составляя разность

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_1 - S_2,$$

we get

$$\Delta S = N_1 R \ln\left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right) + N_2 R \ln\left(1 + \frac{V_1}{V_2}\right) + \\ + \frac{R}{\gamma - 1}\left[(N_1 + N_2)\ln\frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2} - N_1 \ln T_1 - N_2 \ln T_2\right].$$

Все три слагаемых выражения, стоящего в правой части, положнтельны. Для первых двух это очевидно.

Some proof

Докажем, что третье слагаемое также положнтельно.

Введем последовательность положительных чисел $a(1), a(2), ..., a\,(2^m)$. Запншем неравенства

$$a(1)a(2) = \left(\frac{a(1)+a(2)}{2}\right)^2 - \left(\frac{a(1)-a(2)}{2}\right)^2 \leqslant \left(\frac{a(1)+a(2)}{2}\right)^2,$$

$$a(1)a(2)a(3)a(4) \leqslant \left(\frac{a(1)+a(2)}{2}\right)^2 \left(\frac{a(3)+a(4)}{2}\right)^2 \leqslant$$

$$\leqslant \left(\frac{a(1)+a(2)+a(3)+a(4)}{4}\right)^4.$$

Путем индукции находим

$$a\ (1)\ a(2)...a\,(2^m) \leqslant \left(\frac{a(1)+a(2)+...+a\,(2^m)}{2^m}\right)^{2^m}.$$

Пусть среди чисел a (i) имеется N_1 жножителей, равных T_1, и N_2 мпожителей, равных T_2. Имеем

$$N_1 + N_2 = 2^m, \quad T_1^{N_1} T_2^{N_2} \leqslant \left(\frac{N_1 T_1 - 1 - N_9 T_2}{N_1 + N_2}\right)^{N_1 + N_3}.$$

Логарифмируя, получаем

$$(N_1 + N_2) \ln \left(\frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2} \right) - N_1 \ln_1 T_1 - N_2 \ln_2 T_2 \geqslant 0.$$

Thus, in the process of temperature and pressure equalization considered above, the entropy increases.

Theory

We emphasize here the fundamentally important fact that, since the cylinder is thermally insulated, the entropy in this process is not supplied from outside, but is "generated" within the system itself. This means that when an irreversible process of pressure and temperature equalization takes place in the gas, there are internal sources that "produce" entropy. As the system approaches equilibrium, these sources "run out" and cease to produce entropy once the gas reaches the equilibrium state.

From this point of view, let us now examine two more nonequilibrium processes that we considered earlier.

Процесс Гей-Люссака.

Эквивалентный обратимый процесс должен протекать при постоянной внутренией энергии:

$$dU = TdS - PdV = 0,$$

огкуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T} > 0,$$

i.e., the entropy increases in the irreversible expansion of a gas into vacuum. It is useful, in conclusion, to compare the real Gay–Lussac process with the imagined process by which we mentally replaced it, using the following table:

Реальный процесс Г-Л	Воображаемый процесс
1. Неравновесный 2. Адиабатический, $\delta Q = 0$ 3. Неизоэнтропический, $dS \neq \delta Q/T$ 4. Изоэнергетический, $dU = 0$	1. Равновесный 2. Неадиабатический, $\delta Q \neq 0$ 3. Неизоэнтропический, $dS = \delta Q/T$ 4. Изоэнергетический, $dU = 0$

Процесс Джоуля - Томсона.

Эквивалентный обратимый процесс протекает при постоянном теплосодержании:

$$dW = TdS + VdP = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{\mathbb{W}} = -\frac{V}{T} < 0,$$

и так как в процессе Джоуля - Томсона газ просачивается сквозь пористую пробку в область с пониженным давлением, то энтропия в этом процессе также возрастает.

Сопоставим реальный процесс Джоуля-Томсона и воображаемый процесс, которым мы его заменили, с помощью таблицы:

Реальный процесс Д—Т	Воображаемый процесс
1. Неравновесный 2. Адиабатический, $\delta Q = 0$ 3. Неизоэнтропический, $dS \neq \delta Q/T$ 4. Изоэнтальпический,	1. Равновесный 2. Неадиабатический, $\delta Q \neq 0$ 3. Изоэнтропический, $dS = \delta Q/T$ 4. Изоэнтальпический, $dW = 0$

Theory

The examples considered show that in equalization processes within a closed system, entropy increases. In full generality, this law can only be proven using atomic–molecular concepts, and we will present this proof in the section devoted to kinetics (§69).

Thus, for now we accept as a postulate the statement that in equalization processes, the entropy of an isolated system increases, $dS > 0$. The final result of an equalization process is a fully equilibrium state. For small deviations from equilibrium, the gradients of all system parameters are also small, and all processes near equilibrium become slow, approximately equilibrium processes. Consequently, in the equilibrium state $dS = 0$. It follows that as the system approaches equilibrium, the entropy of an isolated system increases and, in equilibrium, reaches its maximum value.

The law of entropy increase in an isolated system plays an extremely important role. It can be said that, in a certain sense, it is physically more significant than the law of energy conservation. Indeed, the law of energy conservation for an isolated system states that a transition from state I to state II is possible only if $U_I = U_{II}$ — the energy of the system in the initial state equals the energy in the final state. But if this condition is satisfied, then from the energetic point of view, the reverse process, in which the system goes from state II back to state I, is equally possible.

For example, from the point of view of the law of energy conservation, the following are equally possible:

The process of heat transfer from a hotter body to a colder one and the reverse process (provided the energy balance is maintained).

The process of gradual deceleration and stopping of a body moving over a rough surface due to friction (where the kinetic energy of the body is converted into the energy of random molecular motion) and the reverse process (the energy of random molecular motion being converted into the energy of ordered motion of the body), in which a body at rest cools slightly but starts to move.

The number of such examples could, of course, be multiplied.

The law of entropy increase allows the forward processes (1) and (2), which are associated with the increase (production) of entropy, but forbids the reverse processes, which are associated with its decrease. In the words of Sommerfeld,

> in the gigantic factory of natural processes, the principle of entropy takes the place of the director, who prescribes the form and course of all transactions. The law of

> energy conservation plays only the role of an accountant, who balances the debit and credit

[Sommerfeld's book of 1955]. (????????? I'll write later applications to economics at the end of this note)

Thus, the profound meaning of the law of entropy increase lies in recognizing the existence of irreversible processes, in particular all equalization processes. All such processes become reversible as the system approaches equilibrium, and entropy reaches its maximum value.

Extremal properties of other potentials

Let us now verify that other thermodynamic functions also possess similar extremal properties.

First, consider an irreversible process in a system that is not thermally insulated, but receives (or releases) an amount of heat δQ. We can imagine such a process as a sequence of two processes — a transition of the system to an equilibrium state without heat exchange, during which entropy increases: $dS_1 > 0$, and a subsequent reversible supply (or removal) of heat, during which entropy changes by $dS_2 = \delta Q/T$ ($dS_2 > 0$ if heat is supplied and $dS_2 < 0$ if heat is removed from the system).

Combining these two relations, we obtain the inequality

$$dS_1 + dS_2 = dS \geqslant \frac{\delta Q}{T}, \quad \delta Q \leqslant TdS.$$

ıричем знак = имеет место только для равновесных, обратимых процессов. Используя теперь принцип энергни

$$dU = \delta Q - PdV,$$

получим неравенство, заменяющее в случае необратнмых процессов основное термодинамическое тождество:

$$dU = TdS - PdV.$$

Нспользул определения свободной энергии $F = U - TS$, теплосодержания $W = U + PV$ и термодинамического потенциала $\Phi = U - TS + PV$, полуцаем из (21.6) также неравенства

$$dF \leqslant -SdT - PdV,$$
$$d\Phi \leqslant -SdT + VdP,$$
$$dW \leqslant TdS + VdP.$$

Обратимся вначале к следствиям, вытекающим из неравенств (21.7), (21.8)

Рассмотрнм процессы, протекающие в термостате (T = const) при двух разных дополнительных условиях: V = const или P = const. Имеем согласно (21.7), (21.8)

$$dF \leqslant 0 \text{ при } \quad V = \text{ const}, T = \text{ const}$$
$$d\Phi \leqslant 0 \text{ ири } \quad P = \text{ const}, T = \text{ const}.$$

Таким образом, при протекании необратимого процесса приближения к равновесию при V = const и T = const убывает свободная энергия, а при P = const и T = const - убывает термодинамический потенциал. Вблизи от равновесного состояния все процессы становятся равновесными, ин мы имеем

$$dF = 0 \text{ при } \quad V = \text{ const}, T = \text{ const},$$
$$d\Phi = 0 \text{ при } \quad P = \text{ const}, T = \text{ const}.$$

Огсюда следует, что в равновесном состоянии системы с V - const, T - const принимает миннмальное значение свободная энергия $F = F_{\min}$, а в системе с $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ - термодинамический потенгиал $\Phi = \Phi_{\text{min.}}$.

Сделаем теперь следующее весьма важное замечание:

Неравенства (21.4) – (21.7) имеют смысл только в предположении, что параметры P, V, T, S имеют определенные значения и для неравновесных состояиий системы. Тот факт, что энтропия имеет определенное значение и в неравновесных состояниях, подразумевается и в самой формулировке закона возрастания энтропин. Впоследствии в §§33 и 47 мы увидим, что формулы статистической физики действительно определяют энтропию любого, как равновесного, так и неравновесного состояния системы. Что же касается параметров P, V, T, то мы ограничимся рассмотрением таких неравновесных состояний, в которых и эти величины имеют определенные значения (в частности, в этих состояниях отсутствуют градиенты давления и температуры). Отсюда следует, что имеются в виду такие термодинамические системы, состояния которых характеризуются, кроме величин P, V, T, S, ещё одним или несколькими переменными параметрами i, и термодинамические потенциалы $U, F, W,$ Ф зависят помимо своих естественных аргументов от параметров ξ_i. В состоянии термодинамического равновесия эти параметры принижают значения $\xi_i^{(0)}$, которые и должны быть найдены из условий минияальности свободной энергии F)при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$) али термодинамичесого потенциала $\Phi(T = \text{const}$, $P = \text{const}$.

Примерами подобных систем могут служить, например, системы, состоящие из нескольких химических веществ, реагирующих друг с другом, или систехы, состоящие из нескольких фаз, в которых могут происходить процессы плавления, кипения и т. д. В этих случаях роль параметров ξ_i выполняют числа, определяющие состав системы, например, числа молей всех химических комгонент или всех фаз системы. Другой пример дают иам тела, которые могут ноляризозаться или намагничиваться во внешних полях. Состоянне таких тел определяется, помимо переменных T, V или T, P и напряженностей внешнх полей, еще величиной поляризации или намагничения, которье и нграют роль параметров ξ_i.

Перейдем теперь к рассмотрению неравновесных процессов, протекающих при $S = \text{const}$ и двух дополнителыгых условиях: либо $V = \text{const}$, либо $P = \text{const}$. Подчеркнем, что в отличие от процессов с $T = \text{const}$ легко реализуемых в термостате, необратимье процессы с $S = \text{corst}$ могут быть реализованы только в весьма искусственных условиях. В самом деле, при необратимых процессах в системе продуцируется энтропия и для того, чтобы поддержать се постоянной, необходимо кнбернетическое устройство с обратной связью, которое бы отводило энтропиюо (тепло) как раз в нужном количестве. Поэтому условня

$$U = U_{mtn} \text{ (при } S = \text{ corst}, V = \text{ const)}$$

И

$$W = W_{\min}\text{(при } S = \text{ const}, P = \text{ const}),$$

Которые мотут быть получены из неравеиств (21.4) и (21.7), не имеют практического значения и приводятся только методической IнeЛЬю.

Замеченное нами здесь различие менду потенциаламн U W, с одной стороны, и потенциалами F и Ф, с другой стороны, имеет в своей основе следующий

фундаментальный факт.

Потенциалы U и W не имеют нн источников, ни стоков внутри системы и МоГут тольКо «подводиться» к системе извне или «отводиться» из системы наружу. Для внутренией энергии этот факт непосредственно очевиден - внутренияя энергня может меняться только за счет нодвода (отвода) тепла и совершения (попожительной или отрицательной) работы.

Lля теплосодержания это следует нз того, что эта функция может рассматриваться, как энергия некоторой «расширенной» системы. Например, для газа в цилиндре, закрытом поршнем с плоЩадьо б и грузом э на поршне, имеем длЯ полной энергии

$$U_{\text{по,n}} = U + \mathscr{O}h = U + P_0 h = U + PV = W$$

(h - высота столба газа под поршнем).

Поэтому функции U и W однознанно опредечены и в равновесных и в неравновесных состояниях системы, и при неравновесных процессах выравнивания они не мениются (ири $Q = 0$ и $V = \text{const}$ для внутрепней энергии, при $\delta Q = 0$ и $P = \text{const}$ для теплосодержания). Конечно, в неравновесных состояниях внутренияя энерГня U, яВJяясь однозначной ФУнкцией состояния, уже пе может рассмагриваться как однозначная функция параметров S и V, а теплосодержание, являясь однозначной функцией состояния, не может рассматриваться как однозпачная функция параметров S и P (эти параметрь, в общем спучае, не имеют определенных значений в неравновесных состояниях.

Отсутствие внутренних источников для фунКцй состонния U и W проявляется в том, что помнмо неравенств

$$dU \leqslant TdS - PdV$$
$$dW \leqslant TdS + VdP$$

для Iих справедливы равенства

$$dU = \delta Q - PdV$$
$$dW = \delta Q + VdP = \delta Q + d(PV) - PdV$$

показывающие, что величины U и W могут меияться только за счет лодвода (отвода) тепла и совернения работы (для W это работа над «расширенной» системой, включающая работу поднятия груза пежащего на поршне

$$d(PV) = d(\mathscr{O}h)$$

В противоположность этому, для функиий F и Ф, поскольку в нх определения вХодит энтропия

$$F = U - TS,$$
$$\Phi = W - TS$$

существуют отрицательные источники (стоки), функционируюние внутри системы при необратимых процессах. ых существование есть следствие того, цто при этих процессах энтропня имеет положительные источники внутри системы. Вследствие этого функции F и (в противоположность функциям U и W) в неравновесных состолниях, вообне, не имеют определенных значений. Мменно поэтому они обладают отмеченными выше экстремальными свойствами, которых не имеюот функции U и.

3.12.8 Thermodynamic Inequalities

Обсудим подробно термодинамические неравенства.

Теория

Условием термодинамического равновесия при постоянных температуре ґ давлении является минимальность термодинамического потенциала. Это значит, что если в равновесном состоянии параметры S и $V(D = \text{const}, T = \text{const})$ получат малые приращения δS и δV, то приращение термодинамического потенциала δ должно быть неотрицательным при любых δS и δV. Необхолимым условием этого является обращение в нуль коэффициентов при δS и δV (так как члены, содержащие δS и δV линейно, меняют знак при перемепе знака 8 S и δV), а в качестве достаточного (для малых отклонений от равновесня) условня минимальности († остается требование положительыюсти днфференцнапа второго порядка. Рассмотрим это условие для однородной системы.

ГПри небольшом отклонении от равновесного состояния при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ имеем $\delta(\omega) = \delta(U - TS + PV) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V 8S + \left(\partial \bar{V}\right)_S \delta V + \frac{1}{1}\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right) v(\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2\right] - T\delta S + P\delta V \Rightarrow 0,$

где все производные внутренией энергии U берутся в равновесном состоянии. В равновесном состоянии

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \bar{S}}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \cdots P$$

и в выражении (22.1) остаются липь члецы второго порядка. Далее из (22.2) находим

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S,$$
$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{S}}\right)_V.$$

Запишем неравенство (22.1) в виде

$$\infty < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V (\delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \delta S \delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S (\delta V)^2 > 0.$$

Условиями выполнения (22.4) при произвольных δS и δV являются, как нзвестно, неравенства

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0,$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{S}}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial S_S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{T}_S}\right)_S < 0.$$

Первое неравенство дает

$$C_V > 0.$$

Bгорое неравенство может быть записано в виде

$$\frac{\partial(T,P)}{\partial(S,V)} = \frac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} = \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

и вследствне (22.7) дает

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

В устойчивых состояниях однородной системы изотермическое сжатие приводит к росту давления и наоборот.

Наглядный смысл неравенства (22.8) совершенно ясен: в устойчивом состоянии газ должен «пружинить» - уменьшение объема некоторой массы газа должно сопровождаться увеличением давления внутри этой массы и наоборот. При этом небольшие флуктуации плотности газа будут рассасываться. Наоборот, при $(\partial P/\partial V)_T > 0$ они имели бы тенденцию катастрофически нарастать, и такие состояния были бы абсолютно неустойчивыми.

3.12.9 Statistical Physics in a Rotating Frame (???)

(как это сделать и все детали про это - как раз тут и обсужу. (???????????))

3.12.10 Statistical Physics in a Moving Frame (???)

(как это сделать и все детали про это - как раз тут и обсужу. (???????????))

3.13 Grand Canonical Ensemble (V, T, μ)

(!!!it was written also before, I'll later combine the sections!!!)

3.13.1 Usage of the Grand Canonical Ensamble

вкратце о большом каноническом ансамбле

тут большая статсумма и омега потенциал.

получение большого канонического распределения

(по пухову пока что)

Мы рассмотрели важнейший с точки зрения приложений ансамбль, когда макроскопическое тело является частью большой замкнутой системы (термостата, среды, бани). Термостат – это система с бесконечно большим

числом степеней свободы, способная обмениваться энергией с нашей ис- следуемой системой. Термостат настолько велик, что его состояние при та- ком взаимодействии не меняется. Но ещё более удобным в приложениях является ансамбль, для которого между системой и термостатом может происходить ещё и обмен частицами. Число частиц в системе при этом флуктуирует вблизи своего среднего значения, а функция распределения

будет зависеть не только от энергии nN E квантового состояния системы n, но и от числа частиц N в ней. Отметим, что уровни энергии системы nN E сами зависят от числа частиц.

Вероятность ρ_{nN} системе находиться в со- стоянии с энергией nN E и содержать N частиц может быть получена со- вершенно аналогично выводу канонического распределения.

Мы уже отмечали, что вывод в квантовой статистике проводится совершенно так же, как и в классической. Сейчас уместно продемонстрировать это на деле. Получим большое

каноническое распределение сразу на квантовом языке. Проделаем те же выкладки, что и в (4.10) – (4.16), но для системы с переменным числом частиц:

$$E_{\Pi} = E_{nN} + E_{nN}^{T}, N_{\Pi} = N + N_T$$

Здесь, как и раньше, $E_{nN} \ll E_{\Pi}; N \ll N_{\Pi}$. Опять, стартуя от микроканонического распределения для полной системы (4.10), только теперь для узкого слоя как по энергии, так и по числу частиц, получаем вместо (4.12):

$$\rho_{nN} = \frac{\Delta\Gamma_T\left(E_{\Pi} - E_{nN}, N_{\Pi} - N\right)}{\Delta\Gamma_{II}\left(E_{II}, N_{II}\right)}$$

Далее, записывая как и прежде:

$$\left(\frac{\partial S_T}{\partial E_T}\right)_{V,N_T} = \frac{1}{T}, \left(\frac{\partial S_T}{\partial N_T}\right)_{V,E_T} = -\frac{\mu}{T}$$

и раскладывая показатель экспоненты (4.13), получаем большое каноническое распределение Гиббса:

$$\rho_{nN} = \mathbb{Z}^{-1} e^{\frac{\mu N - E_{nV}}{T}} = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{nV}}{T}}$$

Здесь большая статистическая сумма и омега-потенциал равны

$$\mathbb{Z} = \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{n} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{T}}, \Omega = -T \ln \mathbb{Z}$$

В операторном представлении общего вида, когда гамильтониан недиагонален, матрицу плотности системы можно записать как

$$\hat{\rho} = \mathbb{Z}^{-1} e^{\frac{\mu\hat{N} - \hat{H}}{T}} = e^{\frac{\Omega + \mu\hat{N} - \hat{H}}{T}}, \mathbb{Z} = \operatorname{tr} e^{\frac{\mu\hat{N} - \hat{H}}{T}}$$

Большое каноническое распределение для ферми- и бозе- газов в двух словах по Райгородскому

При рассмотрении квантовых систем, в которых определены одночастичные состояния, удобно с самого начала учесть симметрию волновой функции системы: частицы с полуцелым спином (фермионы) описываются антисимметричными волновыми функциями, частицы с целым спином (бозоны) - симметричными.

Для фермионов справедлив принцип Паули: в каждом квантовом состоянии может находиться не более одной частицы.

Для бозонов числа заполнения N_λ квантовых состояний произвольны.

Функции распределения для фермионов и бозонов легко получить в рамках большого канонического ансамбля, выбрав в качестве подсистемы совокупность всех частиц, находящихся в данном квантовом состоянии λ.

Энергия системы в этом состоянии есть $E_\lambda = \varepsilon_\lambda N_\lambda$.

Выражение для термодинамического потенциала Ω_λ имеет вид

$$\Omega_\lambda = -kT \ln \sum_{N_\lambda} \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon_\lambda) N_\lambda}{kT}\right]$$

Для фермионов$N_\lambda = 0, 1$; поэтому

$$\Omega_\lambda = -kT \ln\left(1 + \exp\left[\frac{(\mu - \varepsilon_\lambda)}{kT}\right]\right)$$

Для бозонов $N_\lambda = 0, 1, 2, ...$ Находя сумму бесконечной геометрической прогрессии, получаем

$$\Omega_\lambda = kT \ln \left(1 - \exp \left[\frac{(\mu - \varepsilon_\lambda)}{kT} \right] \right),$$

причем $\mu < 0$.

Средние числа заполнения (или функции распределения) получаются с помощью термодинамического равенства

$$\langle N_\lambda \rangle \equiv f(\varepsilon_\lambda) = - \left(\frac{\partial \Omega_\lambda}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Поэтому с помощью (3.1) и (3.2) имеем

$$f(\varepsilon_\lambda) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{kT}\right] \pm 1}$$

Верхний знак относится к фермионам, а нижний - к бозонам.

Химический потенциал μ определяется из условия нормировки функций распределения:

$$\sum_\lambda \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_\lambda - \mu}{kT}\right] \pm 1} = N$$

гдеN - полное число частиц в системе. Вводя плотность состояний $\rho(\varepsilon)$, можно переписать равенство (3.4) в виде

$$N = \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) f(\varepsilon)$$

Термодинамический потенциал всей системы Ω дается формулой

$$\Omega = \sum_\lambda \Omega_\lambda = \mp kT \sum_\lambda \ln \left\{ 1 \pm \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_\lambda}{kT} \right) \right\}$$

которую аналогично (3.5) можно записать так:

$$\Omega = \mp kT \int d\varepsilon_\rho(\varepsilon) \ln \left\{ 1 \pm \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT} \right) \right\}$$

Термодинамические характеристики системы определяются с помощью Ω по обычным формулам термодинамики.

(мб укажу их, все-таки это важно!!!)

Рецепт вычислений в большом каноническом ансамбле

(чисто от задач напишу опыт, как их решать, какие алгоритмы)

Статистические свойства фермионов и бозонов резко различаются при низких температурах. При расчете низкотемпературных свойств фермионов используются асимптотические разложения интегралов

$$\int_0^\infty \frac{d\varepsilon^\varphi(\varepsilon)}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1} = \int_0^\mu d\varepsilon \varphi(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \varphi'(\mu) + ...$$

Derivations in the Grand Canonical Ensemble

Рассмотрим систему, находящуюся в термостате, с которым может происходить обмен частиц.

Распределение Гиббса в этом случае имеет вид

$$w_{nN} = Ae^{\frac{\mu N - E_{nN}}{T}}$$

где μ -химический потенциал, а E_{nN} - энергия системы, содержащей N частиц и находящейся в $n-$квантовом состоянии.

Нормировочную константу A вычислим с помощью энтропии системы:

$$S = -\langle \ln w_{nN} \rangle = -\ln A - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{\bar{E}}{T}$$

Тогда $\ln A = \bar{E} - TS - \mu\bar{N} = F - \Phi = -pV = \Omega$.

Вспоминая условия нормировки

$$\sum_{nN} w_{nN} = 1,$$

после его логарифмирования, можем выразить Ω:

$$\Omega = -T \ln \Big[\sum_N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}} \Big]$$

Используя эту формулу, можно записать выражение для среднего числа частиц более просто:

$$\bar{n} = \frac{\sum\limits_N N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum\limits_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}}}{\sum\limits_N e^{\frac{\mu N}{T}} \sum\limits_n e^{-\frac{E_{nN}}{T}}} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$$

3.13.2 Idea of grand canonical ensemble

If N is not conserved, $\mu = 0$

It can be seen by considering a grand canonical ensemble, where the density operator has the form $\rho = Z^{-1}e^{-\beta(H-\mu N)}$, with $\beta = 1/kT$ where k is Boltzmann's constant and Z is determined such that the trace is 1 .

In equilibrium, the density operator commutes with the Hamiltonian. This is the case iff the exponent commutes with H. If the chemical potential μ is nonzero, this only holds if the number operator N commutes with the Hamiltonian H, and hence is conserved.

Therefore non-conservation implies a zero chemical potential.

Examples of influence of conservation of N on the system

Я понял, что это очень сильно влияет. Если число частиц не сохраняется, то, получается, химпотенциал (энергия ферми) равен нулю, таким образом, это сильно отличные системы, от электронов в металле, где энергия ферми настолько большая, что гораздо больше температуры.

(раскрою про это мысль и мб другие премиры приведу.)

3.13.3 Ω-potential

Formula $\Omega = PV$

(?? выведу её)

3.13.4 Grand Canonical Ensemble in Terms of Density Matrix

(I'll formulate everything in terms of density matrix and provide explicit examples)

4 Other Details of Fundamentals of Statistical Physics

4.1 General Questions about Fundamentals of Statistical Physics

4.1.1 Can Finally Thermodynamics Be Explained Only With Mechanics?

(a deep question, I'll write later about it)

4.2 Basics of Mathematical Statistical Physics

4.2.1 Do we need mathematical statistical physics?

(??? I don't know any good argument. maybe we do, I'll write later, why. A lot of mathematicians wrote many things about it)

4.2.2 Connection of Statistical Physics and Mathematical Statistics

(??? looks like they are just very different parts of science, but I'll write later how exactly they are connected. now I need to write better origin of ensembles!!!)

4.2.3 The Idea of the Approach of Mathematical Statistical Physics (??)

аксиоматика статфиза

я пока хз, какая она, но вопрос хороший

теорема Биркгофа-Хинчина о сохранении среднего по времени для некоторых начальных условий и ее применения (?????)

(просто забил на это, только после задач буду этим заниматься)
(мотивация от Козлова, его почитаю внимательнее)

Эргодическая теорема Биркгофа — Хинчина утверждает, что для динамической системы, сохраняющей меру, и интегрируемой по этой мере функции на пространстве для почти всех начальных точек соответствующие им временные средние сходятся.

Более того, если инвариантная мера эргодична, то для почти всех начальных точек предел один и тот же — интеграл функции по данной мере.

Этот принцип формулируется как «временнОе среднее для почти всех начальных точек равно пространственному»

Формулировка следующая:

Пусть $f : X \to X$ - сохраняющее меру μ отображение, и функция φ на X интегрируема по мере μ.

Тогда временные средние $\varphi_n(x) := \frac{1}{n}\sum\limits_{j=0}^{n-1} \varphi\left(f^j(x)\right)$ сходятся к некоторой инвариантной функции $\bar{\varphi}$:

$$\varphi_n(x) := \frac{1}{n}\sum_{j=0}^{n-1} \varphi\left(f^j(x)\right) \underset{n\to\infty}{\longrightarrow} \bar{\varphi}(x)$$

причём сходимость имеет место как в$L_1(X,\mu)$, так и почти всюду по мере μ.

Обсудим применения.

(во-первых у Козлова нормальные применения, их посмотрю!!)

Также (зачем то, что ниже?)

Усиленный закон больших чисел в форме Колмогорова может быть получен как следствие теоремы Биркгофа - Хинчина.

А именно, поскольку ясно, что от конкретной реализации случайных величин результат не зависит, можно считать, что вероятностное пространство имеет вид

$$\Omega = \mathbb{R}^{\mathbb{N}} = \{\omega = (\omega_1, \omega_2, ...)\}$$

с мерой $P = \mu^{\mathbb{N}}$, а случайные величины устроены как $\xi_n(\omega) = \omega_n$ (мера μ даёт распределение значений любого из ξ_n). Тогда мера P эргодична относительно левого сдвига - сохраняющего её преобразования

$$T : (\omega_1, \omega_2, ...) \mapsto (\omega_2, \omega_3, ...)$$

С другой стороны, функция $\varphi = \xi_1$ интегрируема по мере P, а $\xi_n = \varphi \circ T^{n-1}$. Поэтому чезаровские средние $(\xi_1 + ... + \xi_n)/n$ могут быть записаны как временные средние для динамической системы (Ω, P, T)

$$\frac{1}{n}\left(\xi_1(\omega) + ... + \xi_n(\omega)\right) = \frac{1}{n}\sum_{j=0}^{n-1} \varphi \circ T^j(\omega)$$

Поэтому в силу теоремы Биркгофа - Хинчина почти наверное

$$\frac{1}{n}\left(\xi_1(\omega) + ... + \xi_n(\omega)\right) = \frac{1}{n}\sum_{j=0}^{n-1} \varphi \circ T^j(\omega) \underset{n\to\infty}{\longrightarrow} \int\limits_{\Omega} \varphi dP = \int\limits_{\mathbb{R}} x d\mu(x) = \mathbb{E}\xi_1$$

Это и есть заключение усиленного закона больших чисел

4.3 Our Life in Statistical Physics

(maybe it will be moved to upper theory)

4.3.1 Neural Networks as a Consequence of Statistical Physics

(exactly about this idea the Nobel Price was given)

4.3.2 Learning of a Human Being as a Consequence of Statistical Physics

(so, any human learns information by obeying some general laws of SF. Here, I'll discuss how exactly this happens, and how we can understand better, what is a good learning, after learning the SF. And I mean not a philosophical abstract discussion, but an exact consequence of laws of SF)

4.3.3 Structural Approach to Learning as a Consequence of Statistical Physics

(here, I'll discuss why I am working by writing these notes. This is how I actually use the real knowledge of statistical physics. Of course, it is more psychological thing, but still, I'll connect this with entropy, information, which are studied in exactly statistical physics)

Part III
Gases

5 Theory of Quantum and Classical Gases

5.1 Gases in general

5.1.1 Bose–Einstein and Fermi–Dirac Distributions

Теория

Мы ввели в предыдущем параграфе разбиение μ-пространства на неравновеликие энергетические кящики» и равновеликие ячейки. Пусть в i м энергетическом «ящике» с энергией ε_i содержится g_i ячеек и N_i изображающих точек (частиц). Нас будет интересовать, каким числом различных способов можно осуществить такое распределение нзображающнх точек по ячейкам. Эта задача совершенно эквивалеитна следующей задаче комбинаторики. Имеется ряд ящиков, i-й ящик разбит на g_i ячеек и содержит N_i шаров. Мы задаемся вопросом, каким числом способов такое распределение можно осуществить (эта аналогия делает понятным происхождение терминов «ящики» и «ячейки»). В силу равноправности ячееек мы будем считать любыс размещения шаров (изображающих точек) по ячейкам равновероятными и поэтому то распределение, колорое осуществляется наиболышим числом способов, будем считать наиболее вероятттным распределением, соответствующим равновесному состоянии газа.

Решение поставленной комбннаторной задачи весьма существенно зависит от некоторых свойств частиц, составляющих систему (газ). Прежде всего относительно частиц, входящих в систему электроны, фотоны, атомы, ионы и т. д.), могут быть априорно выдвинуты две различные гипотезы: 1) частицы одного сорта совершеино тождественны друг другу, 2) эти частицы слегка отличаются по таким параметрам, как масса, заряд и т. д. (мы имеем в виду только постоянные параметры, а не переменные; такие как скорость, энергия и т. д.), подобно тому, как отличаютяя друг от друга жодинаковые» детали, выпущенные каким-то производством. Jегко понять, что окончательный выбор между этими двумя гипотезами путем измерения соответствующих параметров невозможен ввнду существования неизбежных погрешностей измерения. Мы увидим, однако, что meopemичеккие араумеить позволлют peulumb этот crop однозначно в пользу аипотезы - полной тождестенности частиц одного copma.

Приняв справедливость этой гипотезы, мы Можем все же считать, что эти тождественные частицы можно отличить друг от друга и состояния системы, отличающиеся перестановкой двух или нескольких частиц, можем считать разлнчными состояниями. Более правдопо-

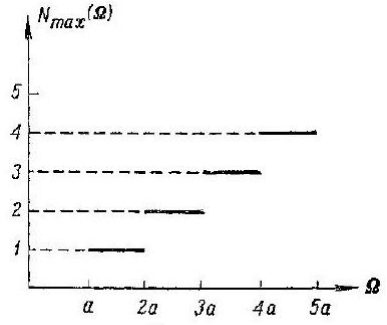


Рис. 43.

добной является, однако, гипотеза, согласно которой тождественные частицы неотличимы друг от друга и состояния системы, отличающиеся только перестаиовками частиц, представляют собой одно и то же состояние. В этом параграфе мы будем руководствоваться последней гипотезой, а в §33 рассмотрим следствия гипотезы различимости тождественных частиц.

Наконец, заметим, что в природе существует два типа частиц, существенно отличающихся по своим статистическим свойствам в коллективе - фермионы и бозоны.

Фермионы подчиняются важному закону природы - принципу или запрету Паули. Для наших целей удобно, несколько идеализируя ситуацию, сформулировать прииципп Паули следующим образом (в чем заключается идеализация и как следует точно формулировать принцип Паули, будет указано несколько позже в $ 41). В системе из N тождественных фермионов в любом фазовом объеме Ω может находиться лишь конечиое число изображающнх точек, не превышающее некоторое целое число $N_{\max}(\Omega)$. С уменьшением выделенного фазового объема Ω число $N_{\max}(\Omega)$ равномерно падает, как это изображено на рис. 43. Таким образом, в фазовом объеме, заключением между па и $(n + 1)$ а, может находиться не более n точек, изображающих состояние фермиоиа. Подчеркнем, что изложенные выше результаты не зависят от формы выделенного фазового объема (лишь бы он не был чересчур вытянутым в каком-либо одном направлении), а только от его величины.

Примем теперь минимальный фазовый объем, приходящийся на одну изображающую точку, за величину объема элементарной ячейки μ-пространства (как для фермионов, так и для бозонов!). Как мы убедимся вскоре, величина а однозначно опредслена законами природы и может быть найдена экспериментально.

Мы можем теперь придать принципу Паули следующую форму: в системе тождественных фермионов в одной ячейке μ-пространства может находиться не более одной изображающей точки.

В противоположность этому, в системе N тождественных бозонов в ячейке μ-пространства может находиться любое число изображающих точек от иуля до N.

В кваптовой теории поля доказывается важная теорема (теорема Паули), связывающая спин частицы и тип статистики, которой она подчиняется. Согласно этой теореме все частицы с полуцелым спином являются фермионами (из числа элементарных частиц к ним относятся электроны, позитропы, протоны, иейтроны, μ-мезоны, гипероны и т. д.), а все частицы с целым спином являются бозонами (из элементарных частиц к ним относятся фотоны, л-мезоны, K-мезоны и т. д.). Что касается сложных частиц (ядра, атомы, молекулы, Ионы), то, поскольку в их состав вХодят только частицы со спином $s = 1/2$, для них справедливо правило: частицы, состоящие из четного числа элементарных, являются бозонами, частицы, состояние из нечетного числа элементарных, являются фермионами.

(???? write in that notes, why it is so? I don't understand yet it)

Заметим, что, формулируя принцип Паули, мы игнорировали наличие спина. Как известно, состояния частицы со спином & вырождены с кратностью вырождения $(2s + 1)$ (проекция спина на некоторое выделенное направление может иметь $(2s + 1)$ разных значений), и поэтому следовало бы говорить, что в ячейке μ-пространства может находиться не более $(2s + 1)$ изображающих точек. Мы можем, однако, не менять форм улировку принципа Паули, а изменить определение μ-пространства, присоединив к координатам x, y, z, ξ, η, ζ еще одну дискретную переменную (проекцию спина на ось z), принимающую $(2s + 1)$ значение. Это эквивалентно тому, что каждая ячейка μ-пространства, в старом смысле слова (определяемая координатами $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$), существует не одна, а в количестве $(2s + 1)$ экземпляров.

Проиллюстрируем теперь различие в статистических свойствах различных частиц, фермионов и бозонов, иа простом примере. Пусть нам нужно разместить две частицы по трем ячейкам $1, 2, 3$. Если эти частицы различимы (мы обозначим их в этом случае a и b), то возможны девять различных размещений, изображенных на рис. 44. Для бозонов, вследствие их неразличимости, возможны шесть различных размешений (неразличимые частицы изображены крестиками), изображенных на рис. 45, а. Для фермионов, вследствие их неразличимости и в силу принципа Паули, возможны всего три размещения, изображенные на рис. $45, 6$.

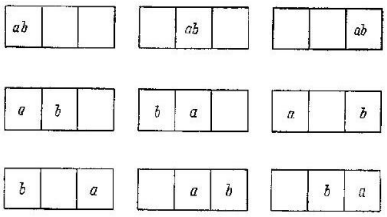
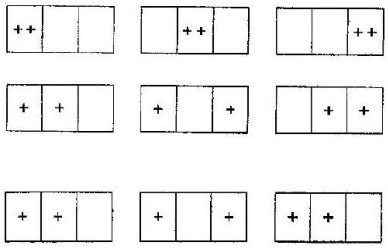


Рис. 44.



а.)

6.

Рис, 45.

После этих предварительных замечаний перейдем к выводу наиболее вероятных раслределений и начнем со случая системы, состоящей из тождественных бозонов.

Рассмотрим i-й яцик, в котором находятея N_i бозонов (рис. 46).

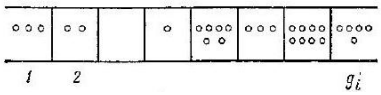


Рис. 46.

Взяв $(g_i - 1)$ перегородок и расставив их произвольным образом, получим разбиение ящика на g_i ячеек (на рис. 46 изображен случай $g_i = 8, N_i = 28$). Таким образом, у иас имеется два класса объектов: частицы и перегородки. Обозначим через W_i число различных способов, которыми можно разместить N_i частиц в g_i ячеек. Так как частицы считаются неразличимыми, то эти способы могут отличаться друг от друга только числом частиц в ячейках (при фиксированиом числе частиц в ящике N_i), и разные способы получаются друг из друга переносом частиц из ячейки в ячейку (обменом местами частиц и перегородок). Зафиксировав каждое такое распределение, проделаем всевозможные несушественнне (ие дающих новых способов распределения) перестановки частиц друг с другом (их число равно $N_i!$) и лерегородок друг с другом (их число равно $(g_i - 1)$!). Очевидно, мы получим при этом все перестаиовки коллектива из $(N_i + g_i - 1)$ объектов, включающего и частицы и перегородки, т. е.

откуда

$$N_i!\,(g_i - 1)!W_i = (N_t + g_i - 1)!,$$

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!\,(g_i - 1)!}.$$

Если мы имеем ряд ящиков, то число способов W распределения частиц по всем ящикам таким образом, чтобы в первом ящике было N_1 частиц, во втором $-N_2$ и т. д., равно, очевидно, произведению W_i. При $N_i \geqslant 1, g_i \geqslant 1$ получаем отсюда основную формулу статистики бозонов

$$W = \prod_i \frac{(N_i + g_i)!}{N_i! g_i \mid}.$$

Переходя к отысканию наиболее вероятного распределения, мы должны найти максимум величины W. Удобнее, однако, исследовать на максимум величину $\sigma = \ln W$. Пользуясь формулой Стирлинга для факториалов больших чисел (см. «Математическое приложение», п. В), получаем

$$\sigma = \ln W = \sum_i \left[\ln (N_i + g_i)! - \ln N_i l - \ln g_i l\right] =$$
$$= \sum_i \left[(N_i + g_l) \ln (N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i\right].$$

Будем искать максимум σ при двух дополнительцых условиях: задано полное число частиц газа

$$\sum_i N_i = N$$

и фиксирована полная энергия газа

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = U$$

Пользуясь методом множителей Лагранжа (см. «Математическое приложение», п. С), приравняем нулю производные величины $\Phi = \sigma + \boldsymbol{\alpha} N - \beta U$, где $\boldsymbol{\alpha}$ и $\boldsymbol{\beta}$ - множители Лагранжа, тогда

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln (N_i + g_i) - \ln N_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0.$$

Отсюда для ианболее вероятного числа частиц в ячейке имеем

$$N_i = \frac{gi}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i - 1}}.$$

Написанное распределение было выведено в 1924 году Эйнштейном и носит название распределения Бозе - Эйнштейиа (Бозе вывел его для частного случая газа световых квантов). Параметры а и β определяются условиями (32.4), (32.5)

$$\sum_i \frac{g_i}{e^{-a + \beta \varepsilon_i} - 1} = N$$
$$\sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{-a + \beta \varepsilon_i - 1}} = U$$

Мы обсудим физические следствия, вытекающие из распределения Бозе - Эйнштейна, позже и перейдем теперь к выводу статистического распределения для фермионов (распределение Ферми Дирака).

Рассмотрим i-й энергетический «ящик» с числом ячеек g_i и чиспом частиц N_i (согласно принципу Паули имеем $N_i \leqslant g_i$). На рис. 47 изображен частный случай $g_i = 8, N_i = 5$. Так как частицы

0		0	0			0	0
1	2	y_i					

Puc, 47.

неразличимы, то разлнчные способы отличаются друг от друга только тем, какие ячейки заняты (одной частицей) и какие ячейки свободны, или, нначе говоря, перестановками пустых ячеек с занятыми. Зафиксировав такое распределеине, гьроделаем всевозможные несущественные (ие дающие иовых способов распределения) перестановки N_i занятых ячеек между собой и $(g_i - N_i)$ пустых ячеек Между собой. Проделав эти перестаиовкн, мы получим в результате полное число перестановок всех ячеек $g_i!$:

$$W_i N_i! \, (g_i - N_i)! = g_i!$$

откуда число способов размещения частиц

$$W_i = \frac{g_i!}{N_i! \, (g_i - N_i)!}.$$

Общее число способов распределения N частил по всем ящикам при условии, что в i-й ящик попадает N_i частиц, равно

$$W = \prod_l \frac{g_i!}{N_i \, (g_i - N_i) \, 1}.$$

Пользуясь формулой Стирлинга, найдем $\sigma = \ln \mathrm{W}$

$$\sigma = \sum_i \left[g_i \ln g_l - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i) \right].$$

Максимум величины σ лри условиях (32.4) и (32.5) отыщем, используя метод Лагранжа. Для этого приравняем нулю производные величины $\Phi = \sigma + \alpha N - \beta U$:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = -\ln N_i + \ln (g_i - N_i) + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0.$$

Отсюда для чисел заполнения N_i получим

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}.$$

Это выражение отличается только знаком перед едиинцей в знаменателе от соответствующего выражения (32.6) в статистике Бозе Эйнштейна. Параметры α и β определяются усповиями

$$\sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i + 1}} = N,$$
$$\sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i + 1}} = U.$$

5.1.2 Boltzmann Principle

Теория

для того чтобы наполиить физическим содержаинем полученные нами статистические распределения (32.6) и (32.12), нужно установить физический смысл параметров а и β,

которые формально определяются равеиствами (32.7), (32.8) или (32.13), (32.14). Для этого оказывается необходимым дополнить аппарат статистической физики еще одним важиым физическим постулатом.

Существует далеко идущее сходство между введениьм в термодинамике (чисто феноменологическим образом) понятнем энтропии и функцией $\sigma = \ln \mathrm{W}$, введенной при выводе статистических распределений.

Это сходство, во-первых, заключается в том, что, так же как и энтропия, в термодинамике функция σ аддитивна. В самом деле, если мы мыслепно разобьем объем газа на части, то число способов распределения всех его молекул по энергетическим ящикам равно произведению числа этих способов для каждой части. Таким образом, W есть функция мультипликативiая, а ее логарифм - функцня аддитнвная.

Во-вторых, как мы установнлн в термодинамнке, энтропия изолированной системы возрастает в процессах выравнивания и имеет максимальное значение в состоянии равновесия. Так как мы отождествили состолнне, равновесное в термодинамическом смысле, с состоянием, в котором распределение частиц по ячейкам фазового μ-пространства является нанболее вероятным, то в этом состоянии одновременно имеет максимум и величина $\sigma = \ln \mathrm{W}$.

Благодаря этим аргументам представляется разумньм постулировать, что (с точностыо до постоянного множителя) пермодинамически определенная энтропия совпадает c величиной б. Выберем числеенный козффнциент равным постоянной Больцмана $\vec{k} = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрд/сек, т. е. будем определять энтропию формулой

$$S = k \ln W.$$

Такой выбор коэффициеита приводит к тождественному совпадению величины S с термодипамической энтропией. Равенство (33.1) мы будем называть принципом Больцмана.

Энтропня системы в равновесном состоянии равна

$$S_{\max} = k \ln W_{\max}$$

(в дальнейшем мы обозначаем эитропию равновесного состояния просто S). Поскольку $W < W_{\max}$, то и $S < S_{\max}$.

Таким образом, по Больцману возрастание эитропии при процессе выравнивания есть следствие перехода системы от менее вероятных состояний к наиболее вероятному состоянию.

Следует подчеркнуть принципиальное отличие статистической трактовки необратимого процесса от трактовкн термодинамической. С точки зрения феноменологической термодниамики процесс, обратньй необратимому, невозможен. С точки зрения статистической физикн процесс, обратный необратнмому, есть переход от наиболее вероятного распределения к менее вероятному. В макроскопической системе сколько-нибудь существенные отклонения от наиболее вероятного распределения (флуктуации) происходят чрезвычайио ұсдво, и вероятность нх мала. В системе с небольшим числом частиц вероятность даже крупных флуктуаций становится сравнимой с единицей, и они пронсходят довольно часто. Покажем теперь, как пользуясь принципом Больцмана, можио найти физический смысл параметров α и β.

Воспользуемся формулами

$$\sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} \mp 1} = N, \quad \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} \mp 1} = U$$

(верхний знак относится к распределению Бозе - Эйнштейна, нижний - к распределению Ферми - Днрака) и свяжем энтропию равновесного состояния с числом частиц N и виутренией энергией U.

Сделаем предварительно следующее методическое замечание. Так как все ячейки, принадлежащие одному и тому же ящику, эквивалеитиы (это вндно, в частности, из того, что число частиц в ящике N_i пропорционально g_i как в случае распредсления Бозе Эйнштейна, так и в случае распределения Ферми - Дирака), то часто целесообразно пользоваться числами заполнения, отнесенными к одной ячейке $n_i = N_i/g_i$. Эти числа равны

$$n_i = \frac{1}{e^{-a+\beta\varepsilon_i} \mp 1}$$

со знаком минус или плюс в случае систем бозонов или фермнонов соответствеино. Пользуясь числами n_i, мы будем любые суммы кПо ящикам» приводить к виду $\sum\limits_i g_i F(t)$, где $F(i)$ - функция номера «ящика». При такой записи эквивалентность ячеек выступает совершеино отчетливо благодаря наличию множителя g_i. Найдем теперь энтропию равновесного состояния сначала для системы бозонов. Пользуясь формулой (32.3) и вводя числа n_b, получнм

$$\sigma = \sum_i [)N_i + g_i) \ln (N_i \ + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i] =$$

$$= \sum_i g_i \left[(n_i + 1) \ln (n_i + 1) - n_i \ln n_i\right].$$

Максимальную величину энтропин находим, подставнв из распределения Бозе - Эйнштейна значеине n_i:

$$\frac{S}{k} = \sum_i g_i \left[\frac{-\alpha + \beta\varepsilon_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1} - \ln\left(1 - e^{\alpha-\beta\varepsilon_i)}\right]\right].$$

Пользуясь формулами (33.3), нмеем окончательно

$$\frac{S}{k} = -\alpha N + \beta U - \sum_i g_i \ln\left(1 - e^{\alpha-\beta\varepsilon_i}\right)$$

Аналогично для системы фермиоиов находим с помощью (32.11)

$$\sigma = \sum_i \{g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)] =$$

$$= -\sum_i g_i \left[n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln (1 - n_i)\right].$$

Подставляя соответствующее равновесное распределение n_i, получнм для максимального значения эитропни

$$\frac{S}{k} = \sum_i g_i \left[\frac{-\alpha + \beta\varepsilon_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1} + \ln\left(1 + e^{\alpha-\beta\varepsilon_i}\right)\right]$$

и, пользуясь формулами (33.3), имеем

$$\frac{S}{k} = -\alpha N + \beta U + \sum_i g_i \ln\left(1 + e^{a-\beta e_i}\right).$$

Объединяя эти результаты, мы можем иапнсать формулу

$$\frac{s}{k} = -\alpha N + \beta U U_{\mp} \sum_i g_i \ln\left(1 \mp e^{\alpha - \beta e_t}\right),$$

где верхиий знак относится к случаю системы бозонов, а нижиий к случаю системы фермионов.

Необходимо подчеркнуть следующее весьма важное различие между формулами для энтропии (33.5) и (33.8), с одной стороны, и (33.7), (33.10), (33.11), с другой стороны. Формулы (33.5) и (33.8) определяют энтропию газа в произвольном как равновесном, так и неравновесном состоянии. В протнвоположность этому, формулы (33.7), (33.10), (33.11) относятся только к равновесному состоянию газа с максимальной энтропией и наиболее вероятиыми числами заполнения $n_1, n_2 \ldots$ Мы видим, что энтропня неравновесного состояния является функциен бесконечного набора чисел заполнения n_i, связанных условиями $\sum g_i n_i = N$ и $\sum g_i n_i \varepsilon_i = U$ и произвольных в остальном, В противоположность этому, энтропия равновесного состояния полностью определяется заданием двух параметров α 11 ;, приобретающих тем самым фундаментальное значение в (равновесной) термодинамике.

Для того чтобы установить физический смысл параметров α и β, найдем дифференциал эитропин из формулы (33.11) и сравинм с внражением dS в термодинамике. Продифференцируем с этой целыю (33.11) одии раз по α при $\beta = \text{const}$ и другой раз по β при $\alpha = \text{const}$, считая каждый раз $\varepsilon_i = \text{const}$, $g_i = \text{const}$.

Если внешние поля (электрическое, магнитное, гравитацнонное Н т. д.) отсутствуют, то уровни энергии ε_i зависят только от размеров сосуда, в котором находится газ (см. §41), т. е. от параметра V. ГПри наличии внешних полей уровни энергии зависят также от других внешних параметров (напряженности полей). Будем считать для простоты, что все внешнне поля (кроме поля стенок сосуда) отсутствуют. Тогда условие $\varepsilon_i = \text{const}$ эквивалентно условню $V = \text{const}$. Нмеем поэтому

$$\frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\alpha,v} = -\alpha\left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\alpha,v} + U + \beta\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{\alpha,v} - \sum_i \frac{g_i e_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} \mp 1}$$

и, следовательно, согласно (33.4)

$$\frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\alpha,v} = -\alpha\left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\alpha,v} + \beta\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{\alpha,v}.$$

Аналогично, пользуясь формулой (33.5), находим

$$\frac{1}{h}\left(\frac{\partial S}{\partial \alpha}\right)_{\beta,v} = -N - \alpha\left(\frac{\partial N}{\partial \alpha}\right)_{\beta,v} + \beta\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\right)_{\beta,v} + \sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i \mp 1}} =$$
$$= -\alpha\left(\frac{\partial N}{\partial \alpha}\right)_{\beta,v} + \beta\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\right)_{\beta,v},$$

Отсгода, умножая равеиство (33.12) на $d\beta$ и равеиство (33.13) иа $d\alpha$ и складывая, имеем

$$\frac{1}{k} dS_V = -\alpha dN + \beta dU.$$

С другой стороны, из термодинамического тождества для дифференциала внутренией энергнн

имеем

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

$$dS = -\frac{\mu}{T}dN + \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

и при постоянном объеме

$$dS_V = -\frac{\mu}{T}dN + \frac{1}{T}dU.$$

Сравнивая формулы (33.14) и (33.15), находим физический смысл α и β :

$$\boldsymbol{\beta} = \frac{1}{kT},$$
$$\alpha = \frac{\mu}{kT}.$$

Обратим внимаине чйтателя на то, что в статистической физике мы понимаем под N и dN числа частиц, а не числа молей, как в термодинамике. В соответствии с этим во всех последующих параграфах химичесвий потенциал μ относится не к одном у молю вещества, как в термодинамике, а к одной частице, так что имеет место соотношение

$$\mu_{\text{термодия}} = N_A \mu_{\text{ст дтиет}}$$

($N_\wedge$ - число вогадро). Мы сохраним тем не ненее прежнее обозначение μ для химического потенциала, нормированного на 1 частицу. Подставляя выражения для β и α в формулу (33.11) и учитывая соотношения $\Phi = \mu N$ и $F = U - TS = \Phi - PV$, получнм

$$\frac{F - \Phi}{kT} = \pm \sum_i g_i \ln\left(1 \mp e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}\right),$$

откуда находим уравнение состояния для бозе- и ферми-газов:

$$PV = \mp kT \sum_i g_i \ln\left(1 \mp e^{\alpha - \beta\varepsilon_i}\right).$$

Правая часть этого выражения всегда положительиа, так как при верхнем знаке (статистика Бозе - Эйнштейна) отрнцателен логарНфм.

Таким образом, распределения Бозе - Эйнштейна и Ферми Дирака могут быть записаны в виде

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/hT} \mp 1},$$

а дополнительные условия, фиксирующие число частиц и полную энергню, в внде

$$\sum_i g_i \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \mp 1} = N,$$
$$\sum_i g_i \frac{e_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \mp 1} = U.$$

Заметим, что после того как мы установизи физический смысл параметров α и β, физическая интерпретация соотношений (33.21) и (33.22) должна быть существенно изменена. Первое из этих уравнений по-прежнему определяет μ как функцню числа частиц N и температуры T. Однако параметр $\beta = 1/kT$ не нуждается в какомлибо дополнительном определении, поэтому условие (33.22) мы будем считать определяючим внутрениюю энергню. Оно определяет U как функцию μ и T, но так как из уравнения (33.21) мы знаем μ как функцию N и T, то уравнепия (33.21) и (33.22) совместно определяют внутрениюю энергию U как функцию числа частиц N и температуры T.

Вернемся теперь к формуле (33.11) и рассмотрим подробнее случай, когда имеется какое-либо внешнее поле. В отличие от рассмотренного выше случая поля стенок сосуда, когда уровии энергии ε_i завнсят от экстенсивного параметра V, при наличии других полей величины ε_i являются функциями интенсивных параметров - напряженностей соответствующих полей. Естественно поэтому счнтать внутрениюю энергию U функцией ее «естественных» параметров S, V, N и напряженности соответстеующего поля. Например, при наличии магнятного поля мы будем сцитать $U = U(S, V, N, H)$

Мы сохраним, далее, для свободной энергии, теплосодержания и термодинамического потенциала определения $F = U - TS, W = U + PV, \Phi = U - TS + PV$ и будем считать их зависящими как от их «естественных» аргументов, так и от напряженности поля. очевидно тогда, что форм улы (33.16) - (33.22) остаются справедливыми и в этом более общем случае, когда уровни энергии ε_i будут

5.1.3 Temperature of Degeneracy

(!!!

$$W' \prod_i N_i! = N!, \quad W' = \frac{N!}{\prod_i N_i!}.$$

Найдем теперь, каким числом способов можно N_1 различимых частиц распределить по g_1 ячейкам первого ящика, N_2 различимых частиц по g_2 ячейкам второго ящнка и т. д. Так как для каждой из N_i частиц i-го ящика независимо от остальных существует g_i возможностей разменцсиил по ячейкам, то искомое число способов равно $g_i g_i \cdots g_i = g_i^{N_i}$, а для всех ящнков $\prod g_i^{N_i}$. Поэтому полное число способов распределения N частиц по яшикам равно

$$W = W' \prod_i g_i^{N_i} = N1 \prod \frac{g_i^{N_l}}{N_i!}.$$

Пользуясь формупой Стирлинга, имеем для $\sigma = \ln W$ выражение

$$\sigma = N \ln N + \sum_i \left[N_i \ln g_i - N_i \ln N_i \right].$$

Мы должны найти максимум σ при дополннтельных условиях

$$\sum_i N_i = N, \quad \sum_i N_i \varepsilon_i = U.$$

Прибегая вновь к методу множителей Лаграижа, дяя отыскания наиболее вероятного распределения приравияем иулю пронзводные по N_i величниы $\Phi = \sigma + (a+1)N - \beta U$:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln g_i - \ln N_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0,$$

откуда получаем распределение Максвелла - Больцмаиа

$$N_i = g_i e^{\boldsymbol{\alpha} - \boldsymbol{e}_i}.$$

Параметры α и β определяются по-прежнему условиями

$$\sum_i g_i e^{\alpha - \beta e_i} = N,$$
$$\sum_i g_i \varepsilon_i e^{\alpha - \beta e_i} = U.$$

Нетр удно видеть, что распределение Максвелла - Больцмана можно получить как предельный случай распределений Бозе - Эйнштейна и Ферми - Дирака

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \mp 1}.$$

Если выполняется (при лгоых ε_i) условне

$$e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \geqslant 1,$$

то единицей в знаменателе этого выражения можио препебречь, и мы получаем распрелеление Максвелла - Больцмана:

$$N_i = g_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}, \quad n_i = \frac{N_i}{g_i} = e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}.$$

Этот результат можно было бы предвидеть из простых физических соображений: неравенство (34.6) равносильно неравенству $N_i/g_i \leqslant 1$ и представляет собой усльвне

разреженности газа. В разрежеином газе частнцы находятся в среднем на больших расстояниях друг от друга, и в этой ситуации условие различимости (или неразличнмости) частиц становится несущественным (частицы практически не солнжаются и их невозможно «перепутать»). Поэтому естественно, что в этих условиях статистические распределения для неотличимых частиц совпадакт с распределением для отличимых частиц - распредегением Максвелла - Больцмана.

Вернемся теперь к вопросу, поставленному нами в начале §32: являются ли частицы одного сорта (электроны, фотоны, атомы и т. д.) тождественными или они могут нсмного отличаться друг от друга. Ответ иа этот вопрос следует из того, ч1о, как показывает сравнение с экспериментом, в природе для всех частиц справедливы распределения Бозе - Эйнштсйна (для бозонов) или Ферми - Днрака (для фермионов), а распределение Максвелла - Больцмаиа оказывается лишь приблнженно справедливым в предельном случае малых чисел заполнения. это знаиum, ито микрочастицьь одного corma являются неотличимыми и уж тем более тождественными.

Выражение для энтропии произвольного (как равновесного, так и неравновесного) состояния газа Максвелла - Больцмана можно получить двумя способами:

А. Из выраженнй для энтропии газа бозонов (33.5) или газа фермионов (33.8) имеем при $n_i \leqslant 1$ (пользуясь разложением $\ln(1+x) \approx x$ при $x \leqslant 1$)

$$\frac{s}{k} = N - \sum_i g_i n_i \,\mathrm{l}\Pi\, n_i.$$

(34.2)

5. Пользуясь формулой Больцмана $S = k \ln W$, получаем из

$$-\frac{S}{k^-} = -\sum g_i n_i \ln n_i + N \ln N.$$

Второе слагаемое $N \ln N$ в этом выражении нарушает аддитивность энтропии (энтропия перестает быть пропорциональной N). Этот недостаток теорни «исправлялся» формально в теории Больцмана тем, цто выражение (34.1) для W делилось на $N!$ (предложено Д. В. Гиббсом). Этот непоследовательный прием мотивировался тем, что состояния, отличающиеся перестановками частиı друг с другом, считавшнеся при подсчете числа способов W различнымн, являются на самом деле тождественными. В результате этого приема формула распределения Максвелла - Больцмана остается неизменной (так как слагаемое $N \ln N$ постоянно и дает иуль при дифференцировании in W по N_i), а выражение для энтропии становится аддитивным и совпадающим с (34.8).

Сделаем теперь следующее замечание,

В области применимости распределения Больцмана, как мы вндели, имеет место неравенство $N_i/g_i \leqslant 1$, и даже при бальших числах g_i числа N_i могут оказаться малыми или сравнимыми с единицей. Более того, как мы увндим в $35 (в котором будет учтен известный из квантовой механиики факт дискретности энергетических уровней атомов и молекул), при некоторых условиях (главным образом для ннзкнх энергетических уровней) и числа g_i могут оказаться сравнимымн с единицей.

При этих условиях вывод статистических распределеннй, основанный на применении формулы Стирлинга для вычисления N_i !и g_i!, становится некорректным. Тем не менее результаты, полу- ченные в результате применения этого метода - распределения Бозе - Эйнштейна и Ферми - Iирака, так же как и распределение Максвелла - Больцмана (при малых числах заполнения ячеек N_i/g_i), оказываются верными. Это следует как из с равнения следствий, вытекающих из этих формул, с экспериментом, так и из того факта, что все трн распределения могут быть выведены другими методами, отличными от метода

ящиков и ячеек и не опирающимися на предположение о том, что числа N_i и g_i велики по сравнению с единицей. Один из этих методов → общюй метод Гиббса, приложимый не только к идеальным газам, но и к системам взаимодействующих частиц, будет подробно нзложен в \$41 – 43. Распределения Бозе - Эйнштейиа, Ферми - Дирака, Максвелла - Большмана получаются при этом как частные случан.

5.1.5 Transition to Integration. Degeneracy Conditions of an Ideal Gas

Теория

Мы получили при статистических распределения:
Распределение Бозе - Эйнштейна (Б.-Э.)

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(e_i-\mu)/kT}-1},$$
$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}-1},$$

2) Распределение Ферми - Дирака (Ф.-Д.)

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}+1},$$
$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}+1},$$
$$U = \sum_i \frac{g_i\varepsilon_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}+1}.$$

3. Распределение Максвелла - Больцмана (М.-Б.)

$$N_i = g_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT},$$
$$N = \sum_i g_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT},$$
$$U = \sum_i g_i\varepsilon_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}.$$

$$U = \sum_i \frac{g_i\varepsilon_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}-1}.$$

(??? к чему эта тут формула???)

Сделаем теперь следующее важное замечание. С точки зрения классической физики энергия, так же как и любая другая динамическая величина, изменяется непрерывно, принимая любые промежуточные значения. При выводе статистических распределений мы лишь искусственно сделали ее дискретно меняющейся величиной, вводя разбиение на энергетические слон («ящики»). Будем теперь считать энергетические слои достаточно тонкими, что позволит нам перейти в формулах, определяющих химический потенциал и внутреннюю энергию, от суммирования по “ящикам» К интегрированию. Заметим при этом, что поскольку переменный множитель во всех трех распределениях зависит только от энергии, то числа нзображающих точек в равных фазовых объемах, находяцнхся в одном и том же энергетическом слое, равны, и мы можем ввести для статистического описания газа число частиц dN в элементе фазового пространства $d\Gamma = \prod_i dq_i dp_i$ (или чиисло частиц, у которых обобщенные координаты лежат в пределах $(q_i, q_i + dq_i)$ и

обоощенные импульсы - в пределах $(p_i, p_i + dp_i)$). При этом число ячеек g_i должно быть, очевидно, заменено выражением

$$g\frac{dT}{a} = g\frac{\prod_i dq_i dp_i}{a}$$

где a - фазовый объем одной ячейки, введенный в \$30, и g - весовой множитель. Появление этого множнтеля связано с тем, что при фиксированных q_i и p_i частица часто может находиться в разных состояниях, отличающнхся другими параметрами. Например, если частица имеет спин s, то проекция спина на некоторое направление в пространстве может иметь $2s + 1$ разных значеннй $(-s, -s + 1, ..., s - 1, s$ в единицах $h/2\pi)$. В этом случае $g = 2s + \mathbf{i}$. Для световых квантов $g = 2$, так как при фиксированных частоте v и направлении распространения квант света - фотон может иметь два независимых иаправления полярнзации.

После перехода к непрерывному описанию статистическне распределения запишутся в виде:

1. Распределение Бозе - Эйнштейна

$$dN = \frac{g}{a}\frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1},$$
$$N = \frac{g}{a}\int \frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1},$$
$$U = \frac{g}{a}\int \frac{\varepsilon d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}.$$

2. Распределение Ферми - Дирака

$$dN = \frac{g}{a}\frac{d\Gamma}{e^{(e-\mu)/kT} + 1},$$
$$N = \frac{g}{a}\int \frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1},$$
$$U = \frac{g}{a}\int \frac{e d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}.$$

3. Распределение Максвелла - Больцмана

$$dN = \frac{g}{a}e^{(\mu-\mathrm{g})//aT}d\Gamma,$$
$$N = \frac{g}{a}\int e^{(\mu-\varepsilon)/kT}d\Gamma,$$
$$U = \frac{g}{a}\int \varepsilon e^{(\mu-\varepsilon)/kT}d\Gamma.$$

Отметим весьма важиое отличие распределений Бозе -. Эйнштейна и Ферми - Дирака от распределения Максвелла - Больцмана.

В случае системы бозонов или системы фермнопов уравнения (35.11) и (35.14) могут быть в принципе разрешены относительио μ (хотя в общем случае это может быть сделано лишь приближеино). При этом μ будет зависеть от N и T, а также параметрически от объема ячейки a. Поэтому после подстановкн значения химического потенциала в уравнения (35.12) и (35.15) виутренияя энергия также будет зависеть от

числа частиц, температуры и параметра a. Следователььио, велициия а может быть в принципе найдена из сравнения c экспериментом (например, по нзмерениям теплоемкости $C_V = = (\partial U/\partial T)_V$)

Совершенно иначе обстоит дело, если мы пользуемся формулой распределения Максвелла - Больдмана. Обратим внимание на то, что хнмический потенциал μ и объем ячейки входят в уравнения (35.17) и (35.18) мультиплнкативно в виде одной и той же комбинапии $e^{\mu/kT}a^{-1}$. Поэтому исключение μ из системы этих двух уравнений означает одновременио исключение а. Следовательно, внутренияя энераия U оказывается функцией N и T и не зависит от а. Поделив (35.18) на (35.17), находим выражение

$$U = N\frac{\int e e^{-\varepsilon/kT}d\Gamma}{\int e^{-\varepsilon/kT}d\Gamma}$$

в которое объем a не входит.

В случае распределения Бозе - Эйнштейна и Ферми - Дирака внутренияя энергия U определяется формулой

$$U = N\frac{\int \varepsilon dT/e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \mp 1}{\int d\Gamma e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \mp 1}$$

и существенно зависит от и и, следовательно, от a. Таким образом, для точiых статистических распределений Ф. - Д. и Б. -Э. объем элементарной ячейки, как мы уже упомнналн в $31 и 32, не является произвольным, какнм является (в известных пределах) объем ящика, а точно фиксируется законами природы и может быть найдеи из экспериментов. Только в предельном случае малых чисел заполнения (область примениюсти распределения Максвелла - Больцмана) эта возможность исчезает и фазовый объем ячейки становнтся пронзвольным.

Установим теперь более точно критерий применимости распределения Максвелла - Больцмаиа. Рассмотрим, для конкретности, случай одноатомного идеального газа в отсутетвне внешнего поля:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\xi^2+\eta^2+\xi^2}{2m}.$$

Так как энергня зависит только от абсолютной величины вектора импульса, естественно разбнвать импульсное пространство на шиаровые слои с объемом $4\pi p^2 dp$, откуда получаем для $d\Gamma$ выражение

$$d\Gamma = V 4\pi p^2 dp.$$

Во многих случая удобьо перейти от интегрирования по импульсу к интегрированию по энергии с помопью соотношения $p = (2m\varepsilon)^{1/3}$

$$d\Gamma = V 2\pi (2m)^{3/2}\varepsilon^{1/z}d\varepsilon.$$

Условием применимости распределения Максвелла - Больцмана является выполнение неравенства $e^{(\mu-\varepsilon)/kT} \leqslant 1$ при любых, в том числе и при $\varepsilon = 0$; в этом случае оно принимает вид

$$e^{\mu/\hbar T} < 1.$$

При выполнении этого усліовия мы можем найти $e^{\mu/kT}$ из формулы (35.17)

$$e^{\mu/kT} = \frac{Na}{g\int e^{-\varepsilon/kT}d\Gamma}.$$

Шнтеграл, стоящий в знаменателе, может быть легко вычислен

$$J = \int e^{-\varepsilon/kT} d\Gamma = V 2\pi (2m)^{\frac{\varepsilon}{/2}/2} \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{1/3} d\varepsilon =$$

$$= V 4\pi (2mkT)^{8/2} \int_0^\infty e^{-x^2} x^2 dx,$$

и окончательно находим (см. «Математическое приложение», п. D)

$$J = V_{(2\pi mk)}{}^{3/2}.$$

Следовательно,

$$e^{\mu/kT} = \frac{Na}{Vg(2\pi mkT)^{3/2}}.$$

Мы убедгмся в дальнейшем, что для одноатомного газа обем элементарной ячейки a равен h^3, где h - постоянная Планка, и крнтерий примепимости распределения Максвелла - Больцмана приобретает вид (множнтель $g \sim 1$ и может быть опущен)

$$\overset{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mT} \right)^{3/2} \leqslant 1.$$

Таким образом, применимостми статистики Максвеляа - Больцмана способсmвуем малая плотносmь газа N/V, больите массь молекул m и високие температурь T.

Противоположный критернй

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{d/3} \geq 1$$

представляет собой условие, при вотором распределение Максвелла - Больцмана неприменимо, и газ подчинлется распределению Бозе - Эйнцтейна или Ферми - Дирака. В этом случае газ иринято называть вырожденныц и критерий $(35, 27)$ носит название kpimepur выроидения.

Рассмотрим крнтерий (35.26) сначала для случая газа, состояшего из обычыы атомов. Подставляя численныс значсния h, h, $N/V \sim 10^{19}$ CM^{-3} ил $m \sim (10^{-23} - 10^{-24})$, 1юп1учим $T \geqslant 10^{-1}{}^\circ\text{K}$. Таким образом, для обычных газов при давленєии, близком к нормальному, распределение Максвельа - Больцмана является хорошин приблжением вплоть до весьма низких температур.

Ииаче обстоит дело для газов, состояпих из более легких частиц, например, для электронного газа в металіге нии дии светового излучения (газ фотонов). Для электронов $m \sim 10^{-27}$? и для квантов даже рентгеновской обуасти спентра $m = hv^2 \sim 10^{-29}$ д, и поэтопу вплоть до температур $\sim (10^4 - 10^6)^\circ$ K для таких газов распрелеление Максвелиа - Больцмана неприменимо и они являются вырожденными.

5.1.6 Ω-potential of Bose and Fermi Gases

Теория

В отсутствие внешнего поля интегралы, стоящие в иравых чаєтях равенств

$$N = \frac{g}{a}\int \frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)\cdot kT}\mp 1} = \frac{g}{a}V\int\limits_0^\infty \frac{4\pi p^2 dp}{e^{(\varepsilon-\mu)kT}\mp 1}$$

$$U = \frac{g}{a}\int \frac{\varepsilon d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\mp 1} = \frac{g}{a}V\int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon 4\pi p^\mu dp}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}\mp 1},$$

пропорциональны объему газа V. Іоэтому соотношение (36.1) определяет μ как неявную функцию N, T и V, а соотношение (36.2) непосредственно определяет виутрениюю энергию, как функцию μ, T и V. Исключая μ из уравнений (36.1) и (36.2), мы можем в принципе найти U как функцию переменных N, T и V. Однако и в том и в другом случае U находится как функция «чужих» переменных (напомним, что «своимн» перемениыми для внутренией энергии являются энтропия S, объем V и число частиц N). Это во многих случаях неудобно: например, мы не можем найти давление газа P и его энтропию S с помощью дифференшрования внутренией энергии и вынуждены прибегать к более сложным приемам. Удобно поэтому ввести еще одиу термодинамическую функцию, для которой характеристическими переменными являлись бы μ, T, V. Запишем для этого дифференциалы свободной энергии и термодинамического потенциала

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad d\Phi = d(\mu N) = \mu dN + Nd\mu$$

и вычтем из первого равенства второе

$$d(F - \Phi) = -SdT - PdV - Ndu.$$

Обозначим величину F - () через Ω. Тогда получим

$$\Omega = F - \lneqq = -PV$$

и для дифференцнала Ω-потенциала находим выражение

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu.$$

Из этой формулы видно, что естественными переменными для Ω-потенциала являются T, V и μ, а энтропия, давление и число частиц могут быть найдены путем дифференцирования

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial \mu}\right)_{T,v}.$$

Покажем, как выражаются другие термодинамические функции Φ, F, U, W через Ω-потенциал. Используя (36.5), получаем для Φ выражение

$$\Phi = N\mu = -\mu\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,v}.$$

Нз формулы $F = \Phi - PV = \Phi + \Omega$ находим

$$F = \Omega - \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,v}.$$

Из соотношения $U = F + TS$ получаем с помощью (36.7) и (36.5)

$$U = \Omega - \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\mu,v}.$$

Наконец, из определения $W = U + pV = U - \Omega$ находим,

$$W = -\mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,v} - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\mu \cdot v}.$$

Все наиисанные до сих пор соотношения имекот общий характер и пригодны для любых моновариантных термодинамических систем.

В частном случае идеальных бозе- и ферми-газов согласно формуле (3.18.18)

$$\Omega = -PV = \pm kT \sum_i g_i \ln\left(1 \mp e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}\right),$$

где верхний знак относится в случаю системы бозонов, а иижний к случаю системы фермионов. После перехода к интегрированию выражение для Ω-потенциала принимает внд

$$\Omega = \pm gkT \int \frac{d\Gamma}{a} \ln\left(1 \mp e^{(\mu - \varepsilon)/kT}\right).$$

Покажем, что для газа в отсутствие внешнего поля Ω-потенциал связан весьма простой зависимостью с внутренией энергией. Допустим, что энергия частицы выражается через ее импульс формулой

$$\varepsilon = Bp^s, \quad B = \text{ const}, \quad s = \text{ const},$$

которая охватывает и случай нерелятивистских частиц ($\varepsilon = p^2/2m$, $s = 2$) и случай предельно релятивистских частиц ($\varepsilon = cp, s = 1$).

Интегрируя (36.11), по объему найдем

$$\Omega = \pm \frac{4\pi gkT}{a} - V \int_0^\infty dp p^2 \ln\left(1 \mp e^{(\mu - \varepsilon(p))/kT}\right).$$

Проинтегрируем это выражение по частям, учитывая, что вненнтегральный член обращается в нуль как на нижнем, так и на верхнем пределах

$$\Omega = -\frac{4\pi g}{3a} V \int_0^\infty \frac{p^9 \frac{\partial z}{\partial p} dp}{e^{(\varepsilon(p) - \mu)/kT} \mp 1} = -\frac{s}{3} \frac{4\pi g}{a} V \int_0^\infty \frac{\varepsilon p^2 dp}{e^{(\mathbb{E}(p) - \mu)/kT} \mp 1}.$$

Сравнивая (36.12) с формулой внутренией энергии

$$U = \frac{4\pi g}{a} V \int_0^\infty \frac{\varepsilon p^2 dp}{e^{(\varepsilon(p) - \mu)/kT} \mp 1},$$

находим ннтересующее нас соотношение

$$\Omega = -\frac{s}{3}U.$$

В частности, для нерелятивистских частиц

$$\Omega = -\frac{2}{3}U,$$

а для предельно релятивнстских частиц (например, для фотонов)

$$Q = -\frac{1}{3}U.$$

Подтеркнем, что формулы (36.14) - (36.16) вместе с (36.13) определяют Ω-потенциал как функцию «свонх» переменных T, V, μ. Пloэтому энтропия и давление могут быть найдены по форм улам (36.5) путем дифференцирования Ω по переменным T, V. Последняя формула (36.5), $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)_{T,V}$, нспользуется обычно для нахождения химического потенциала и его последующего исключения из формул для внутренией энергии, энтропии и давления.

Заметим, наконец, что формулы (36.14) - (36.16) справедливы естественно и в предельном случае статистики Мажсвелла - Больцмана. Например, для максвелл-больцмановского газа нерелятивнстскнХ частиц из формул

$$\Omega = -PV, \quad U = \frac{3}{2}NkT, \quad \Omega = -\frac{2}{3}U$$

приходим к уравнению состояния $PV = NkT$.

Q-потенцнал газа Максвелла - Больцмана может быть найдеи из (36.10) путем предельного перехода $e^{\mu/kT} \leqslant 1$ и равен

$$\Omega = -kTe^{\mu/kT}\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}.$$

Рассмотрим теперь бозе- или ферми-газ в присутствии внешиего поля. Сохраняя в силе определение Ω-потенциала (36.3), мы попрежнему приходим к формуле (36.10), но Ω-потенциал помимо переменных T, V и μ зависит теперь еше от напряженности поля, в котором находится газ.

Рассмотрим более детально случай газа в магнитном поле, которым нам придется заниматься в §57. Вычислим производную $(\partial\Omega/\partial H)_{T,V_k}$. Согласно (36.10)

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial H}\right)_{T,V,k} = \sum_i g_i n_i \frac{\partial\varepsilon_i}{\partial H}.$$

Так как производная $\partial\varepsilon_i, \delta H$ есть взятый с обратным знаком магнитный момент частицы в $i \cdot$ М энергетическом состоянии, мы получаем

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial H}\right)_{T,V,\mu} = -MV,$$

где M - намагничение (средиий магнитный момент единицы объема).

Таким образом, для дифференциала Ω-потенциала находим выражение

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu - MVdH$$

Examples of applications

(!!!it is important to write it, since it is used in many problems)

5.1.7 High-Temperature Expansions for a general quantum gas

(см Пухов, Тонг, и, мб в многих других книгах это тоже есть)

Химический потенциал

Итак, рассмотрим сначала высокотемпературный предел $T \gg T_{\text{выр}}$. Вычислим прежде всего химический потенциал, который всегда определяется условием на полное число частиц (5.21). С учетом правила суммирования (5.3) имеем

$$N = \sum_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}} = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + \eta}$$

Воспользовавшись выражением для плотности числа состояний $g(\varepsilon) = BV\sqrt{\varepsilon}, B = (2s+1)m^{3/2}/\sqrt{2}\pi^2\hbar^3$, получаем

$$N = \int_0^\infty \frac{BV\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + \eta}$$

При высоких температурах числа заполнения малы, и величина$\eta = \pm 1$ в знаменателе (6.3) значительно меньше экспоненты. Это позволяет разложить (6.3) в ряд

$$N = BVT^{3/2}e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \int_0^\infty dx\sqrt{x}e^{-x}\left(1 - \eta e^{\frac{\mu}{T}-x} - ...\right)$$

Первый интеграл разложения равен $\int_0^\infty \sqrt{x}e^{-x}dx = (1/2)! = \sqrt{\pi}/2$. Вводя уточненное значение температуры вырождения газа $T_{\text{выр}} = (2N/BV\sqrt{\pi})^{2/3}$ в главном приближении (6.4) получаем $\exp(\mu/T) = (T_{\text{выр}}/T)^{3/2}$. Эту вели- чину часто называют активностью или фугативностью. Для химпотенци- ала это дает

$$\mu = T\ln\frac{2N}{\sqrt{\pi}BVT^{3/2}} \sim -T\ln T$$

Получился примечательный результат. Химический потенциал идеального больцмановского газа - большое по абсолютной величине отрицательное число.

Это значит, что сосуд с больцмановским газом в каноническом ансамбле весьма охотно, с выделением энергии, всасывает еще одну $N+1$ частицу. Вспомним это, когда будем обсуждать качественную картину зависимости$\mu(T)$ от T

Квантовые поправки к уравнению состояния и теплоёмкости

Сначала установим важное соотношение между энергией и Ω -потенциалом идеального газа.

С учетом правила суммирования (5.3) запишем выражения для $\Omega = -PV$ и $E(5.21)$:

$$PV = \eta^{-1}TBV \cdot \int_0^\infty \ln\left(1 + \eta e^{\frac{\mu-\varepsilon}{T}}\right)\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon$$

$$E = BV \cdot \int_0^\infty \frac{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + \eta}$$

Видно, что если интеграл (6.6) взять по частям, то получится интеграл (6.7):

$$PV = \frac{2}{3}E$$

Теперь всё готово для того, чтобы вычислить высокотемпературные поправки. Для больцмановского газа $T \gg T_{\text{выр}}$ активность равна

$$e^{\frac{\mu}{T}} = (T_{\text{выр}}/T)^{3/2} \ll 1$$

так что из (6.7),(6.8) получаем разложение

$$\frac{3}{2}PV = BVT^{5/2}e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \int_0^\infty dx \cdot x^{3/2} \cdot e^{-x}\left(1 - \eta e^{\frac{\mu}{T}-x} - ...\right)$$

Первый интеграл разложения равен $\int_0^\infty x^{3/2}e^{-x}dx = (3/2)! = 3\sqrt{\pi}/4$. Решая совместно (6.4) и (6.11) методом итераций и подставляя в результат выражение (6.10) для активности $\exp(\mu/T)$, получаем квантовые поправки к уравнению состояния:

$$\frac{2E}{3} = PV = NT\left(1 + \frac{\eta}{2^{2/5}} \cdot \left(\frac{T_{\text{вbp}}}{T}\right)^{3/2} + ...\right)$$

Отсюда видно, что квантовая поправка к теплоёмкости и закону Менделеева-Клапейрона по порядку величины равна $\sim (T_{\text{выр}}/T)^{3/2}$, а её знак зависит от статистики частиц.

Хотя силовое взаимодействие между частицами идеального газа отсутствует, правила заполнения одночастичных состояний, диктуемые симметрией волновых функций частиц, приводят к эффективному «отталкиванию» фермионов, увеличению давления и уменьшению теплоёмкости. И наоборот, возникает эффективное «притяжение» бозонов, уменьшение давления и увеличение теплоемкости.

Это своеобразное квантово-механическое обменное взаимодействие может успешно конкурировать с поправками на неидеальность газа.

B High-Temperature Expansions

The high-temperature expansions are able to accommodate the Fermi, Bose and Maxwell cases together, indicating how they tend to the same value in the $T \to \infty$ limit. Moreover, in what follows we shall treat the dimensionality d as a variable. It is instructive to keep d general at this stage and then specify it at the end. Alternatively d could be set now, whereupon the following expressions are much simplified.

B. 1 Quantum Energy

We start from Eq. (13) for the quantum energy:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{q}}^{d/2} &= \frac{d}{2}\int_0^\infty \varepsilon^{(d-2)/2} n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \\ &= \frac{d}{2}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{(d-2)/2}\,\mathrm{d}\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT}z^{-1} + a}\end{aligned}$$

in the high-temperature case, it is preferable to work, initially, in terms of the fugacity z.

Upon changing the variable of integration to the dimensionless $x = \varepsilon/kT$ we have

$$\varepsilon_{\mathrm{q}}^{d/2} = (kT)^{d/2} \frac{d}{2} \int_0^\infty \frac{x^{(d-2)/2}\ \mathrm{d}x}{e^x z^{-1} + a} \tag{80}$$

or

$$\frac{1}{\tau^{d/2}} = \frac{d}{2} \int_0^\infty x^{(d-2)/2} \left(e^x z^{-1} + a\right)^{-1}\ \mathrm{d}x \tag{81}$$

Here τ is the reduced temperature. This is the starting point for the Mathematica series calculation.

B. 2 Series Expansion

At high temperatures $n(\varepsilon)$ is small, and so, z is small. We expand the bracket factor in powers of z

$$\left(e^x z^{-1} + a\right)^{-1} = e^{-x} z - a e^{-2x} z^2 + a^2 e^{-3x} z^3 - a^3 e^{-4x} z^4 + \cdots \tag{82}$$

in terms which Eq. (81) becomes the series

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau^{d/2}} = \frac{d}{2} \Bigg\{ & z \int_0^\infty e^{-x} x^{(d-2)/2}\ \mathrm{d}x - a z^2 \int_0^\infty e^{-2x} x^{(d-2)/2}\ \mathrm{d}x + \\ & + a^2 z^3 \int_0^\infty e^{-3x} x^{(d-2)/2}\ \mathrm{d}x - a^3 z^4 \int_0^\infty e^{-4x} x^{(d-2)/2}\ \mathrm{d}x + \cdots \Bigg\}. \end{aligned} \tag{83}$$

The integrals are straightforward

$$\int_0^\infty e^{-mx} x^{(d-2)/2}\ \mathrm{d}x = \frac{1}{m^{d/2}} \Gamma(d/2) \tag{84}$$

so that

$$\frac{1}{\tau^{d/2}} = \frac{d}{2} \Gamma(d/2) \left\{ z - a z^2 \frac{1}{2^{d/2}} + a^2 z^3 \frac{1}{3^{d/2}} - a^3 z^4 \frac{1}{4^{d/2}} + \cdots \right\} \tag{85}$$

B. 3 Fugacity

Equation (85) is a series for $1/\tau^{d/2}$ in powers of z. We invert this to give a series for z in powers of $1/\tau^{d/2}$:

$$\begin{aligned} z(\tau) = & \frac{1}{\Gamma(1+d/2)} \frac{1}{\tau^{d/2}} + a \frac{2^{-d/2}}{\Gamma(1+d/2)^2} \frac{1}{\tau^d} + a^2 \frac{\left(2^{1-d} - 3^{-d/2}\right)}{\Gamma(1+d/2)^3} \frac{1}{\tau^{3d/2}} + \\ & + a^3 \frac{2^{-3d/2} 3^{-d/2} \left(-5 \times 2^d + 5 \times 3^{d/2} + 6^{d/2}\right)}{\Gamma(1+d/2)^4} \frac{1}{\tau^{2d}} + \cdots \end{aligned} \tag{86}$$

In the Maxwell case ($a = 0$) we find

$$z_{\rm M}(\tau) = \frac{1}{\Gamma(1+d/2)}\frac{1}{\tau^{d/2}} \tag{87}$$

corresponding to Eq. (18), with $d=1, d=2$ and $d=3$ cases corresponding to Eqs. (25), (40) and (61).

The $d=1, d=2$ and $d=3$ cases of Eq. (86), for $a=1$ and $a=-1$ (Fermi and Bose) correspond to the high-temperature series, Eqs. (32), (38), (49), (59), (68), (75).

B. 4 Chemical Potential

The Maxwell (reduced) chemical potential $\mu^*_{\rm M}(\tau) = \tau \ln z_{\rm M}(\tau)$ is

$$\mu^*_{\rm M}(\tau) = \tau \ln \left\{ \frac{1}{\Gamma(1+d/2)}\frac{1}{\tau^{d/2}} \right\} \tag{88}$$

corresponding to Eq. (21). In expressing the high-temperature power series for Fermi and Bose gases it is convenient to write the chemical potential as the Maxwell chemical potential plus the Fermi/Bose correction.

Thus we shall examine the high-temperature expansion of $\mu^*(\tau) - \mu^*_{\rm M}(\tau)$. Now

$$\mu^*(\tau) - \mu^*_{\rm M}(\tau) = \tau \ln \left(z(\tau)/z_{\rm M}(\tau) \right) \tag{89}$$

The ratio $z(\tau)/z_{\rm M}(\tau)$ is

$$\begin{aligned} z(\tau)/z_{\rm M}(\tau) =& 1 + a\frac{2^{-d/2}}{\Gamma(1+d/2)}\frac{1}{\tau^{d/2}} + a^2\frac{\left(2^{1-d} - 3^{-d/2}\right)}{\Gamma(1+d/2)^2}\frac{1}{\tau^d} + \\ &+ a^3\frac{2^{-3d/2}3^{-d/2}\left(-5\times 2^d + 5\times 3^{d/2} + 6^{d/2}\right)}{\Gamma(1+d/2)^3}\frac{1}{\tau^{3d/2}} + \cdots \end{aligned} \tag{90}$$

The logarithm of this series multiplied by τ then gives the μ series

$$\begin{aligned} \mu^*(\tau) =& \mu^*_{\rm M}(\tau) + a\frac{2^{-d/2}}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{1-d/2} + a^2\frac{\left(3\times 2^{-d} - 2\times 3^{-d/2}\right)}{2\Gamma(1+d/2)^2}\tau^{1-d} \\ &- a^3\frac{2^{-3d/2}3^{-(1+d/2)}\left(3\times 2^{d+2} - 3^{d/2}\left(3\times 2^{d/2}+10\right)\right)}{\Gamma(1+d/2)^3}t^{1-3d/2} + \cdots \end{aligned} \tag{91}$$

or, writing $\mu^*_{\rm M}(\tau)$ explicitly

$$\begin{aligned} \mu^*(\tau) =& \tau \ln\left(\frac{1}{\Gamma(1+d/2)}\frac{1}{\tau^{d/2}}\right) + a\frac{2^{-d/2}}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{1-d/2} \\ &+ a^2\frac{\left(3\times 2^{-d} - 2\times 3^{-d/2}\right)}{2\Gamma(1+d/2)^2}\tau^{1-d} \\ &- a^3\frac{2^{-3d/2}3^{-(1+d/2)}\left(3\times 2^{d+2} - 3^{d/2}\left(3\times 2^{d/2}+10\right)\right)}{\Gamma(1+d/2)^3}t^{1-3d/2} + \cdots \end{aligned} \tag{92}$$

The $d=1, d=2$ and $d=3$ cases of this equation, for $a=1$ and $a=-1$ (Fermi and Bose) correspond to the high-temperature chemical potential series, Eqs. (29), (36), (46), (57), (65), (73).

B. 5 Mathematica Calculation

This Mathematica calculation is given in the Notebook MOESM2_ESM.nb in Supplementary Information. These are the steps.

To perform the Mathematica calculation of the high-temperature expansions we start from inverse temperature integral, Eq. (81):

$$\frac{1}{\tau^{d/2}} = \frac{d}{2}\int_0^\infty \frac{x^{(d-2)/2}\,\mathrm{d}x}{e^x z^{-1} + a} \tag{93}$$

1. Expand the denominator in the integrand in powers of the small z.
2. The integration is then done term by term on the expansion.
3. This gives $\tau^{-d/2}$ as a power series in z.
4. This series is "reversed" to give z as a series in (decreasing) powers of $\tau^{d/2}$.

термодинамика для бозе-газа

(переношу выше, конечно же этот раздел!!)

Посмотрим основную схему вычислений термодинамических величин в рамках статистической физики.

Логарифм распределения Гиббса w_α замкнутой системы при заданном объеме V системы для каждого состояния $\{\alpha\}$ есть линейная функция единственного аддитивного интеграла движения, энергииE_α:

$$\ln w_\alpha = \beta\,(F - E_\alpha)$$

Если рассматривать ансамбль замкнутых систем с фиксированным объемом и с неопределенным числом частиц, то это число частиц в любой конкретной системе ансамбля от времени не зависит, потому что у нас все стационарное и уже в равновесии.

Поэтому логарифм распределения Гиббса такого ансамбля следует представить в виде линейной функции двух аддитивных интегралов движения - энергии E_α и числа N_α частиц

$$\ln w_\alpha = \beta\,(\Omega - E_\alpha + \mu N_\alpha)$$

с тремя параметрами: объемом системыV, обратной температурой $\beta = 1/T$ и химическим потенциалом μ.

Аддитивная функция Ω этих параметров определяется условием нормировки распределения Гиббса

$$\sum_\alpha w_\alpha = e^{\beta\Omega} Z = 1$$

где

$$Z = \sum_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)}$$

и суммирование по всем состояниям $\{\alpha\}$ системы со всеми возможными значениями энергии и числа частиц.

и можно записать

$$\Omega(V, T, \mu) = -T \ln Z$$

.

Свяжем параметры распределения Гиббса β, μ, Ω с энтропией и средними значениями числа частиц и энергии и системы.

Энтропию по определению напишем:

$$S = -\sum_\alpha w_\alpha \ln w_\alpha = -\sum_\alpha w_\alpha \beta \left(\Omega - E_\alpha + \mu N_\alpha\right) = -\beta(\Omega - E + \mu N)$$

Среднее число частиц по определению

$$N = \sum_\alpha w_\alpha N_\alpha = \frac{\sum\limits_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - \mu N_\alpha)} N_\alpha}{Z} = \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial(\beta\mu)}\right)_\beta = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_\beta$$

$$E - \mu N = \sum_\alpha w_\alpha \left(E_\alpha - \mu N_\alpha\right) = -\frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_\mu = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_\mu = \left(\frac{\partial(\beta\Omega)}{\partial \beta}\right)_\mu = \Omega - T\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_\mu$$

В итоге:

$$\Omega = E - \mu N - TS$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_\mu = -S$$

А из термодинамики (???), потенциал Гиббса равен

$$\Phi = E - TS + pV = \mu N$$

поэтому

$$\Omega = -pV$$

Видим, что параметры β, μ, Ω распределения Гиббса с переменным числом частиц имеют смысл стандартных термодинамических величин.

рецепт построения теорий квантовых газов

(тут общие соображения, далее уже конкретно это для конкретного газа используется)

Приведем коротко алгоритм, как мы с помощью статистической физики создаем теорию квантовых газов.

Находим число состояний в элементе фазового объема.

Находим число частиц в нем же.

Считаем полное число частиц, суммируя (интегрируя) по всем состояниям

Энергию находим как тоже интеграл, только домноженный на энергию каждого состояния.

для термодинамических потенциалов вроде бы дальше готовые формулы.

(по пухову пока что структура)

Высокотемпературный предел, хим потенциал

Итак, рассмотрим сначала высокотемпературный предел $T \gg T_{\text{выр}}$. Вычислим прежде всего химический потенциал, который всегда определяется условием на полное число частиц (5.21). С учетом правила суммирования (5.3) имеем

$$N = \sum_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}} = \int\limits_0^\infty \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{T}} + \eta}$$

Воспользовавшись выражением для плотности числа состояний (5.4) $g(\varepsilon) = BV\sqrt{\varepsilon}, B = (2s+1)m^{3/2}/\sqrt{2}\pi^2\hbar^3$, получаем

$$N = \int_0^\infty \frac{BV\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + \eta}$$

При высоких температурах числа заполнения малы, и величина$\eta = \pm 1$ в знаменателе (6.3) значительно меньше экспоненты. Это позволяет разложить (6.3) в ряд

$$N = BVT^{3/2}e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \int_0^\infty dx\sqrt{x}e^{-x}\left(1 - \eta e^{\frac{\mu}{T}-x} - ...\right)$$

Первый интеграл разложения равен $\int_0^\infty \sqrt{x}e^{-x}dx = (1/2)! = \sqrt{\pi}/2$. Вводя уточненное значение температуры вырождения газа $T_{\text{выр}} = (2N/BV\sqrt{\pi})^{2/3}$, в главном приближении (6.4) получаем $\exp(\mu/T) = (T_{\text{выр}}/T)^{3/2}$. Эту вели- чину часто называют активностью или фугативностью. Для химпотенциала это дает

$$\mu = T\ln\frac{2N}{\sqrt{\pi}BVT^{3/2}} \propto -T\ln T$$

Получился примечательный результат. Химический потенциал идеального больцмановского газа - большое по абсолютной величине отрицательное число. Это значит, что сосуд с больцмановским газом в каноническом ансамбле весьма охотно, с выделением энергии, всасывает еще одну $N+1$ частицу. Вспомним это, когда будем обсуждать качественную картину зависимости $\mu(T)$ от T.

Высокотемпературный предел. Квантовые поправки к уравнению состояния и теплоёмкости

Сначала установим важное соотношение между энергией E и Ω -потенциалом идеального газа. С учетом правила суммирования (5.3) запишем выражения для $\Omega = -PV$(5.20) и E(5.21)

$$PV = \eta^{-1}TBV \cdot \int_0^\infty \ln\left(1 + \eta e^{\frac{\mu-\varepsilon}{T}}\right)\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon$$

$$E = BV \cdot \int_0^\infty \frac{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + \eta}$$

Видно, что если интеграл (6.6) взять по частям, то получится интеграл (6.7):

$$PV = \frac{2}{3}E$$

Эта формула имеет универсальный характер и годится для любых температур. Численный множитель в ней зависит от закона дисперсии частиц $\varepsilon_{\text{p}} \propto p^d$ и размерности пространства D, в котором находится газ. По- скольку объём сферического слоя$\propto p^{D-1}dp$, то в общем случае получаем

$$PV = \frac{d}{D}E$$

Например, для ультрарелятивистского идеального газа любой статистики получаем $PV = E/3$.

Теперь всё готово для того, чтобы вычислить высокотемпературные поправки. Для больцмановского газа $T \gg T_{\text{выр}}$ активность равна

$$e^{\frac{\mu}{T}} = (T_{\text{выр}}/T)^{3/2} \ll 1$$

так что из (6.7), (6.8) получаем разложение

$$\frac{3}{2}PV = BVT^{5/2}e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \int_0^\infty dx \cdot x^{3/2} \cdot e^{-x}\left(1 - \eta e^{\frac{\mu}{T}-x} - ...\right)$$

Первый интеграл разложения равен $\int_0^\infty x^{3/2}e^{-x}dx = (3/2)! = 3\sqrt{\pi}/4$. Решая совместно (6.4) и (6.11) методом итераций и подставляя в результат выражение (6.10) для активности $\exp(\mu/T)$, получаем квантовые поправки к уравнению состояния:

$$\frac{2E}{3} = PV = NT\left(1 + \frac{\eta}{2^{2/5}} \cdot \left(\frac{T_{\text{выр}}}{T}\right)^{3/2} + ...\right)$$

Отсюда видно, что квантовая поправка к теплоёмкости и закону Менделеева-Клапейрона по порядку величины равна $\sim (T_{\text{выр}}/T)^{3/2}$, а её знак зависит от статистики частиц.

Хотя «силовое» взаимодействие между частицами идеального газа отсутствует, правила заполнения одночастичных состояний, диктуемые симметрией волновых функций частиц, приводят к эффективному «отталкиванию» фермионов, увеличению давления и уменьшению теплоёмкости.

И наоборот, возникает эффективное «притяжение» бозонов, уменьшение давления и увеличение теплоемкости.

Это своеобразное квантово-механическое "обменное взаимодействие" может успешно конкурировать с поправками на неидеальность газа.

Экспериментальные подтверждения высокотемп. поправок (????)

(когда-то подумаю, пока просто вот, получили уравнение, поняли, как получать его)

5.1.8 Ideal Gas in the Classical Approximation (it should be below)

Phase Volume of a Cell

(it should be below)

Reference Point of Entropy

(it should be below)

Теория

Мы будем рассматривать в этом параграфе молекулярный идеальный газ при температурах, достаточно высоких для того, чтобы можно было, во-первых, пользоваться распределением Максвелла-Больцмана и, во-вторых, пренебрегать квантованием энергии.

Мы поставим своей целью вычислить термодинамическне функции газа в этом приближении. Отметим при этом следующее весьма важное обстоятельство. В рамках феноменологической термодинамики внутренияя энергия U и энтропия S определяются, как мы видели, с точностью до аддитнвных постоянных U_0 и S_0 (произвол в выборе начала отсчета внутренией энергии и энтропии). Поэтому свободная энергия $F = U - TS$ и термодинамический потенциал $\Phi = U - TS + PV$ определяются в термодинамике с точностью до произвольной линейной функции температуры, теплосодержание $W = U + PV$ - с точностью до аддитивной постоянной и только Ω-потенциал, $\Omega = -PV$, может быть определен в термодинамике однозначно.

Мы покажем, что в статистической физике все термодинамические потенциалы определяются однозначно. Тот факт, что энтропия S определяется в статистической физике однозначно, следует уже из теоремы Нернста $S_{T=0} = 0$. Мы убеждаемся в том, что энетропийная постоянная S_0 однозначно связана с объемом элементарной ячейки a, и, следовательно, определив объем ячейки, мы определим однозначно все термодинамические потенцналы.

Как мы уже вндели в §35, уравнения, фиксирующие полное число частиц N и внутрениюю энергию U в приближении Максвелла Больцмана, имеют вид (35.17) и (35.18)

$$N = g \int e^{\beta(\mu-\varepsilon)} \frac{d\Gamma}{a},$$
$$U = g \int e^{\beta(\mu-\varepsilon)} \varepsilon \frac{d\Gamma}{a}$$

и допускают исключение химического потенциала μ вместе с объемом ячейки a. В результате этого исключения получаем для внутренией энергии выражение (35.19)

$$U = N \frac{\int \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} d\Gamma}{\int e^{-\beta e} d\Gamma}.$$

Выражение, стоящее в знаменателе (40.3), называется статистическим интегралом (интегралом состояний) и обозначается символом

$$Z = \int e^{-\beta\varepsilon} d\Gamma.$$

Легко видеть, что внутренияя энергия может быть выражена через статистический интеграл, так как выражение в числителе $(40,3)$ представляет собой - $\partial Z/\partial\beta$. Следовательно,

$$U = -N \frac{\partial}{\partial\beta} (\ln Z(\beta)).$$

Возвращаясь к переменной T, получим

$$U = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z(T)).$$

Теплоемкость газа может быть отсюда найдена по формуле $C_V = (\partial U/\partial T)_V$

Таким образом, внутренияя энергия газа определяется однозначным образом и не содержит объем ячейки a. В отличие от этого химический потенциал, хотя и определяется уравнением (40.1) также однозначно, но зависит существенно от a:

$$e^{-\mu/kT} = \frac{g}{Na}\int e^{-z/kT}d\Gamma = \frac{gZ}{Na},$$
$$\mu = kT\ln\left(\frac{Na}{gZ}\right).$$

В снлу формул

$$\Phi = N\mu, \quad F = \Phi - PV, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}$$

объем ячейки a войдет и в выражения для термодинамического потенциала, свободной энергии и энтропии, в частности, определит начало отсчета энтропин.

Рассмотрим теперь более детально частный случай одноатомного газа в отсутствие внешнего поля. В этом случае

$$\varepsilon = p^2/2m, \quad d\Gamma = 4\pi p^2 dpdV = 2\pi(2m)^{1/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon dV$$

и для статистического интеграла имеем выражение

$$Z = V2\pi(2m)^{s/2}\int\limits_0^\infty \varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/kT}d\boldsymbol{\varepsilon}.$$

Вводя переменную интегрирования $x = \varepsilon/kT$, получим

$$Z = 2\pi(2mkT)^{\mathrm{a}/2}V\int\limits_0^\infty x^{1/2}e^{-x}dx = (2\pi mkT)^{3/2}V$$

(мы воспользовались значением интеграла

$$\int\limits_0^\infty x^{1/2e^{-x}}dx = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\Bigg).$$

Отсюда для внутренией энергии одноатомного газа находим согласно (40.6) выражение

$$U = \frac{3}{2}NkT$$

и для теплоемкости

$$C_V = \frac{3}{2}Nk$$

Подставляя значение Z из формулы (40.9) в выражение химическоrо потенциала (40.8), находим

$$\mu = kT\ln\left[\frac{Na}{gV(2\pi mkT)^{1/*}}\right].$$

Для термодинамического потенциала и свободной энергии имеем выражения

$$\Phi = N\mu = NkT\ln\left[\frac{Na}{gV(2\pi mkT)^{3/2}}\right]$$
$$F = \Phi - PV = \Phi - NkT = NkT\ln\left[\frac{Na}{geV(2\pi mkT)^{8/2}}\right].$$

Накоиец, энтропия газа выражается формулой

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = Nk \ln\left[\frac{ge^{8/2}V(2\pi mkT)^{3/2}}{Na}\right] = \\ = \frac{3}{2}R\ln\left(TV^{2/2}\right) + R\ln\left[\frac{ge^{5/2}(2\pi mk)^{3/2}}{Na}\right].$$

Нетрудно проверить, что переменные слагаемые в выражении (40.15) совпадают с переменными слагаемыми в термодинамической формуле для энтропии идеального газа (формула (4.5) при $\gamma = 5/3$). Аддитивная постоянная в (40.15) существенно определяется объемом ячейки a. Следует отметить, что формула энтропии (40.15) (так же как и формулы для других термодинамических величин, полученные в этом параграфе) непригодна при низких температурах. Не следует поэтому удивляться тому, что при $T \to 0°\mathrm{K}$ согласно (40.15) S $\to -\infty$ в противоречии с теоремой Нернста. Термодинамические функции газа при ннзких температурах следует вычислять, учитывая вырождение газа, его неидеальность и квантование энергии.

5.1.9 Quantization of Translational Motion

Теория

В предыдущем параграфе, рассматривая одиоатомный идеальный газ, мы нашли термодинамические функции газа, считая его невырожденным и пренебрегая квантованием энергии. В этом параграфе мы, сохраняя предположение о невырожденности газа, учтем квантование энергии частиц, движущнхся в сосуде с ограниченным объемом.

В статистике Максвелла–Больцмана с квантованной энергией может быть введено понятие статистической суммы (суммы состояний) Z, аналогичное понятию статистического интеграла. Исключим из выражеиий (35.8) и (35.9)

$$N = \sum_i g_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT},$$
$$U = \sum_i g_i e_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}$$

химический потенциал. Тогда получим

$$U = N\frac{\sum\limits_i g_i E_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum\limits_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

Введя теперь статистическую сумму

$$Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT},$$

мы можем перепнсать последнюю формулу в виде

$$U = NkT^2\frac{\partial}{\partial T}(\ln Z),$$

аналогичном виду формулы (40.6) предыдущего параграфа. Ω-потенциал газа равен согласно формуле (36.17)

$$\Omega = -kTe^{\mu/kT}\sum_i g_i e^{-8_i/kT} = -kTe^{\mu/kT}Z.$$

(Мы считаем нелишним напомнить, что во всех формулах этого параграфа $\sum_i$ означает суммирование не по произвольно введенным энергетическим «ящикам", а по квантованным энергетическим уровням, и поэтому числа g_i обозначают кратности вырождения уровней.)

Перейдем теперь к задаче о квантовании энергии поступательного движения частицы в ограниченном сосуде. Будем для простоты считать, что сосуд имеет форму куба с ребром L. Как известно из квантовой механики (см., например, [5]), допустимые значения энергии частнцы в ящике с непроницаемыми стенками даются формулой

$$\varepsilon\left(n_1, n_2, n_3\right) = \frac{h^2}{8mL^2}\left(n_1^2 + n_{\text{a}}^2 + n_3^3\right)$$

а волновая функция состояний с определенной энергией равна

$$\psi_{n_1,n_2,n_3} = c\left(n_1, n_2, n_3\right)\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{n_2\pi y}{L}\right)\sin\left(\frac{n_3\pi z}{L}\right),$$

где n_1, n_2, n_3 - пелые числа, принимающие значения $1, 2, 3, \ldots$ (значения $n_i = 0$ недопустимы, так как при этом волновая функция обращается тождественно в нуль; отрнцательные значения чисел n_i также не допжны учитываться как независнмые, так как при изменении знака n_i волновая функшня лишь умножается на -1). Каждому набору чисел n_1, n_2, n_3 соответствует одно состояние частицы, и поэтому в статистицеской сумме мы должны суммировать по n_1, n_2, n_3 независимо друг от друга по всем значениям от 1 до ∞, а кратность вырождения $g\left(n_1, n_2, n_3\right)$ считать равной единнце. (Уровни энергии $\varepsilon\left(n_1, n_2, n_3\right)$ являются при этом вырождднными с кратностью вырождения, равной числу решений уравнения $n_1^2 + n_2^2 + n_3^3 = n$ в целых числах, одиако это вырождение учитывается автоматически благодаря тому, что мы ведем суммирование не по уровням энергии, а по всем значениям n_1, n_2, n_3.) Для статистической суммы мы имеем выражение

$$Z = \sum_{n_1=1}^{\infty}\sum_{n_2=1}^{\infty}\sum_{n_s=1}^{\infty}\exp\left[-\frac{h^2}{8mL^2kT}\left(n_1^2\ + n_2^3 + n_3^2\right)\right] = \left(\sum_{n=1}^{\infty}e^{-\left(\pi Tt'^T\right)n^2}\right)^3,$$

где характеристическая температура для поступательного движения T_i определяется формулой

$$T_t = \frac{h^2}{8\pi mL^2\hat{k}}.$$

Введем функцию $\theta(x)$, определенную формулой

$$\theta(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty}e^{-\pi n^2 x}.$$

Непосредственно из определения функции $\theta(x)$ следует ее асимптотическое представление при больших значениях аргумента, $x \geqslant 1$:

$$\theta(x) \approx 1 + 2e^{-\pi x} + 2e^{-4\pi x} + \ldots \approx 1.$$

Нам понадобится также асимптотическое представлениефункции $\theta(x)$ при малых значениях аргумента, $x \leqslant 1$, найти которое непосредственно из определения (41.11)

довольно трудно. Его можно найти, однако, воспользовавшись функциональным уравнением для функ«ии $\theta(x)$ (см. «Математическое приложение», формула (I.4)):

$$\theta(x) = \frac{1}{\sqrt{x}}\theta\left(\frac{1}{x}\right).$$

С помощю функции $\theta(x)$ формула для статистической суммы (41.9) может быть записана в виде

$$Z = \frac{1}{8}\left[\theta\left(\frac{T_t}{T}\right) - 1\right]^3,$$

а функцнональное уравнение (41.13) позволяет также представить статистическую сумму в виде

$$Z = \frac{1}{8}\left(\frac{T}{T_i}\right)^{3/2}\left[\theta\left(\frac{T}{T_t}\right) - \sqrt{\frac{T_t}{T}}\right]^3.$$

Заметим теперь, что согласно формуле (41.10) характеристическая температура T_t обратно пропорциональна L^2 или $V^{2/3}$. Поэтому при любой конечной температуре отношение $T_t/T \leqslant 1$ и все высшие степени T_t/T должны последовательно отбрасываться, а функцня $\theta\,(T/T_t)$ должна заменяться едннцей. Тогда согласно (41.15)

$$Z = \frac{1}{8}\left(\frac{T}{T_t}\right)^{3/9} = V\frac{(2\pi mkT)^{3/9}}{h^3}.$$

Так как при высоких температурах допустимо пренебречь квантованием энергии, это выражение должно совпадать со статистическим интегралом, деленным на объем ячейки а (так как g_i при переходе интегрированию переходит в $d\Gamma/a$, а не в $d\Gamma$). Сравнивая (41.16) с $Z_{\text{к.}}/a$ формулы (40.9), находим $a = h^3$, т. е. тот же результат, к какому мы пришли, рассматривая равновесное излучение. Поскольку характеристическая температура поступательного движения T_t должна считаться равной нулю, квантованне поступательного движения фактически не вносит никаких изменений в полученные в предыдущем параграфе формулы для внутренией энергии, теплоемкости, энтропин.

Итак, в §37 мы показалн, что для излучения (фотонного газа) фазовый объем ячейки a должен быть приравнен h^3. Эйнштейн в работе «Квантовая теория одноатомного идеального газа» (1924 г.) предложил распространить этот результат и на обычные частицы с $m \neq 0$. Он неходил при этом из иден де Бройля о том, что дуализм волна - корпускула присущ не только излучению, ио и обычным частицам. В этом параграфе мы видели, что и для одноатомного газа с тремя поступательными степенями свободы фазовый объем ячейки равеи h^3. В \$55 мы убедимся на примере двухатомного газа в том, что фазовый объем ячейки равен h^2 для четырехмерного фазового пространства вращательных степеией свободы и равеи h для двумерного фазового пространства колебательных степеней свободы.

Мы можем заключить в общем случае, что фазовый объем элементарной ячейкн идеального газа, молекулы которого имеют f степеней свободы, равен h^f.

Этот вывод находится в соответствии с принципом неопределенности квантовой механики. Как известно, классическое описание движения частицы с помощъю координиат и импульсов, которое, строто говоря, недопустимо в квантовой механике, может быть приблнженно применено, если координата и соответствующая проекция импульса определяются с неопределенностямн $\Delta x, \Delta\xi$, связанными неравенствами Гейзенберга

$$\Delta x \cdot \Delta \xi \geqslant h.$$

Это значит, что в оптимальном случае, когда в (41.17) стоит знак равенства, состояние на фазовой плоскости (x, ξ) изображается не точкой, а прямоугольннком с площадью $\Delta x \cdot \Delta \xi = h$. Соотношение неопределенности справедливо не только для декартовых прямоугольных координат и импульсов, но и для люоых канонически сопряженных пар обобщенных координат и импульсов, для которых классическая скобка Пуассона равна едииице. Поэтому для любого квантовомеханического объекта с f степенями свободы состояние описывается в квазиклассическом приближении не точкой в фазовом пространстве $2f$ измерений, а ячейкой с объемом h'. Иначе говоря, мы можем рассматрнвать двнжение частицы по классическим траекториям в фазовом пространстве, но проводить этн траекторни с определенной густотой: так, чтобы через каждую клетку с объемом h^j проходила одна фазовая траектория. Обратим вниманне читателя иа следующее: мы доказали, что объем ячейки равен h^f, сравннвая формулы, полученные в результате разбиения μ-пространства на ячейки, с точными квантовомеханическими формуламн. Следует, однако, решительиым образом подчеркнуть, что для нахождения численного зцачения объема ячейки нет никакой нужды в обращении к квантовомеханическим формулам. Действительно, как мы уже упоминали в § 35, внутренияя энергия газа неразличимых частиц параметрически зависит от a, и величина a может быть найдена из сравнения с экспериментом (например, из измерений теплоемкости C_V бозе- или ферми-газа). Это обстоятельство имеет необычайно глубокий смысл. Оно свидетельствует о том, что формальный прием разбиения μ-лросmранства газа на ячейки с нелью его cmamucmического описания вмесmе с aunomезой о неразличимости цастиц с необходиностью приводит появлению в физике новой мировой постоянной с размерностью действия. Эта постоянная (h), численное значение которой Планк нашел при изучении законов излучения, а Эйнштейн, - сравнивая с опытом свою формулу для фотозффекта, могла бы быть удивительным образом найдена путем, например, измерения теплоемкости газа бозонов или фермионов. Это значит, что пдеи квантовой механики (соотноиееие неопределенности, квантование энераии и пр.) имеют свои глубокие корни еиц в статистической физике и наряду с двумя путями открытия квантовомеханических идей (оптикомеханическая аналогия де Бройля - Шредингера и матричная модель Гейзенберга - Борна, основанная на принципе соответствия) существовала возможность третьего пути. То, что этот путь не был использован (или был использован с опозданием), есть явный пример исторической случайности. Вернемся теперь, в свете вышесказанного, к формулнровке принципа Паули, данной нами в § 32. Мы видим, что эта формулнровка (как и, вообще, пользование понятием μ-прострапгства $(x, y, z, \xi, \eta, \zeta)$ и отождествление каждого дискретного квантового состояния с ячейкой с фазовым объемом h^f) допустима только в Квазнклассическом приближенни. Как известно (см., например, [5]), квазиклассическое приближение получается путем предельного перехода $h \to 0$. Следовательно, в этом приближении объем ячейки есть малая величина, и играющие существени ую роль (в данной задаче) фазовье объемы должны содержать много ячєек.

Формулировка принципа Паули, не используюдая понятия μ-пространства, заключается в следующем: в системе тождественных фермионов вероятность того, уто два фермнона имеют одинаковые полные наборы квантовых чисел, равна нулю.

5.2 Boltzmann gases: Templates

Обсудим подробно свойства идеального больцмановского газа.
(for examples - see section below, after many sections about q. gases)

5.2.1 Monoatomic Nonrelativistic Gas

Факторизация статистической суммы

При высоких температурах $T \gg T_{\text{выр}}$, когда статистика не важна и газ становится больцмановским, числа заполнения малы $\bar{n}_{\text{р}} \ll 1$. Температура вырождения $T_{\text{выр}} \approx \hbar^2 (N/V)^{2/3}/m$ определяется равенством среднего расстояния между частицами и их дебройлевской длиной волны. Частицы «сидят» по квантовым состояниям системы так редко, что в статсумме Z сумма произведений экспонент равна произведению сумм, поэтому она записывается через статистическую сумму одной молекулы z :

$$Z = \frac{z^N}{N!}$$

Здесь тождественность частиц учитывается делением на $N!$. Соответственно, все термодинамические функции системы выражаются через одночастичную статсумму z. С учетом формулы Стирлинга $N! \approx (N/e)^N$, получаем

$$F = -T \ln \frac{z^N}{N!} = -TN \ln \frac{ez}{N}$$

Например, химпотенциал равен

$$\mu = \partial F/\partial N = -T \ln(z/N),$$

полная энергия

$$-N\varepsilon = -T^2 \partial (F/T)/\partial T,$$

энергия одной частицы $-\varepsilon = T^2 \partial \ln z/\partial T$.

Здесь важно подчеркнуть, что если не делить на $N!$, то F не будет аддитивна.

Это деление придумал Гиббс задолго до возникновения квантовой механики и соображений тождественности квантовых частиц.

По той же причине статистическая сумма одной молекулы z «распадается» на произведение статистических сумм соответствующих степеней свободы:

$$z = z_{\text{пост}} \cdot z_{\text{эл}} \cdot z_{\text{враи}} \cdot z_{\text{кол}} \cdot \ldots$$

«Поступательная» статистическая сумма одной молекулы связана с тремя степенями свободы ее поступательного движения:

$$z_{\text{пост}} = \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mT}} = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Это позволяет вычислить свободную энергию, химпотенциал, у равнение состояния и теплоемкость одноатомного газа выше температуры вырождения $T \gg T_{\text{выр}} \approx \hbar^2 (N/V)^{2/3}/m$. Например, из (7.17),(7.18) получаем уравнение Менделеева-Клапейрона: $PV = NT$ и закон «три вторых $kT \gg$: $E = 3NT/2$

Остальные множители одноатомной статсуммы (7.17) связаны с внутренними степенями свободы. Возбуждение высших электронных состояний требует огромных температур. Поэтому основное электронное состояние молекулы можно считать единственным с энергией ε_0 и кратностью вырождения g_0, т. е. $z_{\text{эл}} = g_0 e^{-\varepsilon_0/T}$. Это дает для химпотенциала формулу

$$\mu = \varepsilon_0 + T \ln \frac{N}{g_0 V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2}$$

Выражение для химпотенциала в (7.19) можно представить в виде

$$\mu = \varepsilon_0 + T \ln \left(N/VT^{3/2} \right) - \zeta_{\text{пост}} T,$$

где

$$\zeta_{\text{пост}} = \ln \left[\left(m/2\pi\hbar^2 \right)^{3/2} g_0 \right]$$

называется химической постоянной Тетроде. Ее учет важен при нахождении равновесия химических реакций.

Распределения Максвелла и Больцмана

5.2.2 Boltzmann Gas with Internal Degrees of Freedom

обзор

Обзор методов (??)

Суть расчета свободной энергии в больцмановском приближении заключается в последовательном учете всех степеней свободы молекулы. Свободная энергия F аддитивна, поэтому можно сразу резко упростить расчет, вычисляя свободную энергию «на одну молекулу» $f = -T \ln z$. А статсумма одной молекулы распадается на произведение по степеням свободы (7.17).

Обзор явлений и мотивация к ним (??)

(допишу потом для полноты, пока итак представляю, какие явления.)

теорема о равнораспределении

поступательные степени свободы

Начнем с простейшего случая атомов без внутренних степеней свободы, когда есть только поступательная статсумма. Поступательная статистическая сумма газа во внешнем поле $U(\mathbf{r})$ равна

$$z_{\text{пост}} = \int_0^\infty \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mT} - \frac{U(\mathbf{r})}{T}}$$

В простейшем случае, когда внешнего поля нет $U(\mathbf{r}) = 0$, это дает полученное выше выражение

$$z_{\text{пост}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\int_0^\infty e^{-\frac{x^2}{2mT}} dx \right)^3 = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Из (7.16) получаем $F = -NT \ln \left(e z_{\text{пост}}/N \right)$ и $f = -T \ln \left(e z_{\text{пост}}/N \right)$. Все остальные одночастичные статсуммы будут только домножаться, а свободные энергии $f = -T \ln z$ только складываться:

$$f = f_{\text{пост}} + f_{an} + f_{ep} + f_{кап} + \ldots$$

Поступательной свободной энергии $f_{\text{пост}}$ соответствуют следующие величины «на одну

молекулу»:

$$
\begin{aligned}
f_{\text{пост}} &= -T \ln \frac{z_{\text{посm}} e}{N}, \\
\mu_{\text{пост}} &= -T \ln \frac{z_{\text{пост}}}{N} \\
E_1 &= f - T\frac{\partial f}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{f}{T}\right) = +\frac{3}{2}T, \\
c &= -T\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = \frac{3}{2} \\
df &= -sdT - Pdv - mdH
\end{aligned}
$$

Химпотенциал, связанный с поступательным движением, по $\mu = \varepsilon_0 + T \ln \frac{N}{g_0 V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}$ равен

$$\mu_{\text{move}} = -T \ln \frac{V}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

Теперь рассмотрим случай, когда есть внешнее поле. Пусть это однородное гравитационное поле $U(\mathbf{r}) = +mgz$, в котором находится сосуд высотой h с площадью сечения S, содержащий N атомов газа. Тогда

$$z_{\text{move}} = \int_0^\infty \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mT} - \frac{U(\mathbf{r})}{T}} = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} S \int_0^h dz e^{-\frac{mgz}{T}} = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} S\frac{T}{mg}\left(1 - e^{-\frac{mgh}{T}}\right)$$

Поскольку $f = -T \ln e \cdot z_{\text{пост}}/N$ и $E_1 = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_{\text{пост}}$, получаем

$$E_1 = \frac{3}{2}T + T - \frac{mgh}{e^{\frac{mgh}{T}} - 1}$$

Тут первое слагаемое связано с кинетической энергией движения атомов, а два других - с их потенциальной энергией. Теплоемкость такого газа равна

$$c = \frac{3}{2} + 1 - \left(\frac{x}{\operatorname{sh} x}\right)^2$$

где $x := mgh/2T$.

Мы получили ответ с ясным физическим смыслом: к кинетической теплоемкости $3/2$ добавляется конфигурационная теплоемкость. Она связана с затратами энергии на поднятие центра масс столба газа. Например, в атмосфере плотность атомов экспоненциально распределена по высоте в соответствии с барометрической формулой: $n(z) = n_0 \exp(-mgz/T)$. Центр масс столба воздуха находится на высоте $h_c = T/mg$. Значит, дополнительная работа на его подъем требует добавки к теплоемкости $+1$ в расчете на один атом. (??? подумаю про это позже еще.)

Электронная статистическая сумма.

Вращательная статистическая сумма

Колебательная статистическая сумма

Колебательной степени свободы соответствует статистическая сумма:

$$z_{\text{кол}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega(n+1/2)}{T}} = \frac{1}{2}\operatorname{sh}^{-1}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right),$$

которая представляет собой геометрическую прогрессию и легко вычисляется. Колебательная теплоемкость: (? формула?)

$$c_{\text{кол}} = \left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^2 \text{sh}^{-2}\left(\frac{\hbar\omega}{2T}\right)$$

Температура вырождения колебательной степени свободы есть $T_{\text{кол}} = \hbar\omega$.

При высоких температурах $c_{\text{кол}} = 1$, то есть на каждую колебательную степень приходится две «половинкиkT».

При высоких температурах статистическая сумма при этом, как и полагается, имеет вид $z = e^{\zeta} \cdot T^c$ а именно: $z_{\text{кол}}(T \to \infty) = T^1/\hbar\omega$. Это означает, что

$$\zeta_{\text{кол}} = -\ln \hbar\omega, \quad c_{\text{кол}} = 1$$

5.2.3 Law of Equipartition for Classical Polyatomic Gases

(!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!?????????????)

Теория

Применим распределение Максвелла – Больцмана к многоатомным газам. Формулы (40.4) и (40.6)

$$Z = \int e^{-\varepsilon/kT} d\Gamma,$$

$$U = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\ln Z)$$

остаются справедливыми и в этом случае, но в выражении для элемента объема в μ-пространстве $d\Gamma = dVdV_p$ под dV и dV_p следует понимать теперь произведения дифференгиалов всех обобленных координат и всех обобщенных импульсов соответственно.

Энергия молекулы в отсутствие внешнего поля равна сумме кинетической энергии, которая, как известно из механики, представЛяет собой однороднуюо квадратичную функцню импульсов $a_{ik}p_ip_k$ (коэффициенты a_{ik} в общем случае зависят от обобщенных координат ql) и потенциальной энергии взаимодействня атомов. (Мы будем в дальнейшем пользоваться известным условием Эйнштейна по дважды повторяющимся индексам подразумеззатся суммирование.) Внутреniее движение атомов в молекуле (после исключения поступательного и вращательного движения молекулы как целого) представляет собой малые колебания около положения равновесия, в котором потенциальная энергия имеет минимум. Поэтому потенциальная энергия вблизи от равновесия представляет собой (если принять $u_{\min}$ за начало отсчета потенциальной энергиі и точіку равновесия за начало отсчета координат q_i) однородную квадратичную функцию обобщенных координат, характеризующих конфигурацию молекулы (т. е. всех координат за вычетом тех, которые описывают положение и ориентацию молекулы как целого). Для n-атомной молекулы число этих «внутренних» жоординат равно (3n - 5), если молекула линейна (положения равновесия атомов расположены на одной прямой), и $(3n - 6)$, если молекула нелинейна. Действительно, в случае линейной молекулы ее положение полностью задается тремя координатами x_C, y_c, z_C центра инердин и двумя углами. В случае же нелннейной молекулы ее ориентация в пространстве задается тремя углами. Такнм образом, для потенциальной энергии имеем выражение $b_{rs}q_rq_s$, где b_{rs} - постоянные коэффициенты. Следовательно,

$$\varepsilon(q,p) = a_{ik}p_ip_k + b_{rs}q_rq_s,$$

причем для малых отклонений от равновесия коэффициенты a_{ik} можно также считать постояннымн (в выражении (42.3) проводится суммнрованне по i и k от 1 до $3n$, по r и s от 1 до $(3n-5)$ в случае лннейных молекул и до $(3n-6)$ в случае нелннейных молекул). Отсюда имеем

$$Z = \int e^{-\varepsilon/kr} d\Gamma = BV \int e^{-a_{ik}p_ip_k/kT} \prod_l dp_l \int e^{-b_{rs}q_rq_5/kT} \prod_t dq_t$$

(Множитель V в этой формуле возникает в результате ннтегрирования по координатам центра инерции молекулы, а постоянный и безразмерный множитель B - в результате интегрирования по углам, определяющим ориентацию молекулы в пространстве,)

Для того чтобы сделать явной зависимость этого интеграла or температуры, сделаем замену переменных $p_i = P_iT^{1/2}$ и $q_r = Q_rT^{1/2}$. В результате этой замены подынтегральная функцня стаиовится не зависящей от T, а за знак интеграла выйдет множитель $T^{l/z}$, где l - полное число дифференцналов, входящих в интегралы (42.4). Еслн молекула содержит n атомов, то число обобщенных импульсов равно $3n$ и число «внутренних» обобщеиных координат равно $(3n-5)$ и $(3n-6)$. Сиедовательно, $l = (6n-5)$ в случае газа линейных молекул и $l = (6n-6)$ в случае газа нелннейных молекул. в том и в другом случае l есть сумма числа поступательных и вращательных степеней свободы и удвоенного числа колебательных степеней свободы. Отсюда

$$Z = \text{ const } T^{t/2},$$

и согласио формуле (42.2) получим

$$U = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln T^{l/2} \right) = \frac{1}{2} NkT.$$

Для одного моля газа находим

$$U = \frac{l}{2} RT$$

$$C_V = l \frac{R}{2}.$$

Полученный результат можно сформулировать в виде так называемого закона равнораспределения знераии по cтепеням свободы.

Каждая поступательная и вращательная степень свободы вносит во внутрениюю энергию одного моля газа слагаемое $RT/2$ и в молярную теплоемкость слагаемое $R/2$; каждая колебательная степень свободы вносит вклад вдвое большнй, т. е. RT в выражение внутренией энергии и R в выражение теплоемкости.

Таким образом, все виды движения в молекуле с точки зрения классической физики равноправны (вдвое больший вклад колебательных степеней свободы объясняется тем, что колебания связаны с наличием потенциальной энергии, в среднем равной кинетической энергии колебаний, в то время как поступательное и вращательное движения связаны с наличием только кинетической энергии).

Эксперимент, однако, подтверждает эти предсказания классической статистики только в случае одноатомных газов, для которых молярная теплоемкость C_V действительно очень близка к значению

$$3/2R \approx 3\kappa a\Omega/2pa\partial \cdot \mu b.$$

Однако для газов, состоящнх из многоатомных молекул, закон равнораспределения оказывается несостоятельным. Например, для случая двухатомных молекул закон

равнораспределения предсказывает значение C_V, одинаковое для всех газов и равное $\%/2R$, откуда

$$C_P = C_V + R = \frac{9}{2}R \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{9}{7}.$$

На опыте же оказывается, что при умеренных температурах для всех газов

$$C_V \approx \frac{5}{2}R, \quad C_P = \frac{7}{2}R \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{7}{5}.$$

С понижением температуры C_V уменьшатся и для H_2 и D_2 (дейтерий) достигает значения $3/2R$ (для остальных газов это значение не достигается, так как еще до этого происходит сжижегие). Наоборот, с повышением температуры теплоемкость увелниивается, однако тсоретическое значение теплоемкости $C_V = 7/2R$ не достигается, так как наступает днссоцнация молекул газа на атомы.

Причину этого расхождения между экспериментом и предсказаниями классической теории мы рассмотрим в $55 и убедимся, что в теории, учнтывающей квантование энергии, это противорецне исчезает.

Распределение Больцмана позволяет найти плотность вероятности для любой обобщенной координаты и любого обобщенного импульса. Особенно просто выглядят эти распределения, если ввести так называемые нормальные координаты, в которьх, как известио (см., например, [19]), квадратичные формы для кинетической и

\section{потенциальной энергии приводятся одновременно к диагоиальному виду

$$\varepsilon = a_i p_i^2 + b_r q_r^2.$$

Интегрируя распределение Больцмана по всем импульсам и координатам, кроме интересующих нас, получим

$$dW(p_i) = \frac{e^{-a_i p_i^2/kT} dp_i}{\int e^{-a_i p_i^2/kT} dp_i}, \quad dW(q_r) = \frac{e^{-b_r q_r^2/kT} dq_r}{\int e^{-b_r q_r^2/kT} dq_r}$$

т. е. гауссово распределение для каждой нормальной координаты и для каждого обобщенного импульса.

Закон равнораспределения энергии по степеням свободы можно сформулировать не для энергии одного моля газа, а для средней энергии одной молекулы. Все изменения сводятся тогда к замене газовой постоянной R на постоянную Больцмана $k = R/N$. Каждая вращательная и поступательная степень свободы вносит в среднюю энергию молекулы вклад $kT/2$, а каждая колебательная степень свободы - вклад kT. Пренмущество такой формулнровки заключается в том, что ее можно применить не только k идеальному классическому газу, состоящему из молекул, но и к отдельным, невзаимодействующим друг с другом объектам со сложной внутренией структурой, рассматривая каждый такой обьект как молекулу. Например, в § 37 мы воспользовалнсь таким приемом для излучения (при выводе классического закона Релея-Джинса), а в §38 мы применили его для классического рассмотрения теплоемкости кристаллов (вывод закона Дюлонта и Пти). При этом невзаимодействующимн объектамн считались нормальные колебания электромагнитного поля и решетки соответственио.

Other questions and examples about Law of Equipartition for Classical Polyatomic Gases

(??? I don't understand it. why is it so in general??? is it a consequence of energy of excitation of other vibrations?)

5.2.4 Law of Equipartition: Deeper Understanding

Law of equipartition in condensed matter

(I'll connect it with what is there, currently, I am not sure about it)

5.2.5 Maxwell Distribution of Velocity

Теория

В этом лараграфе мы рассмотрим поступательное движение частиц максвелл-больцмановского идеального газа, пренебрегая квантованием энергии. Это пренебрежение допустимо, как мы видели в $41, вплоть до любых достнжимых температур. Нз формул (сМ. §34)

$$dN = e^{(\mu-\mathrm{e})/kT}\frac{d\Gamma}{h^f},$$
$$N = \int e^{(\mu-\mathrm{e})/kT}\frac{d\Gamma}{h^f}$$

получаем выражение для вероятности нахождения изображающей точки в элементе объема $d\Gamma$-пространства

$$dW = \frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT}d\Gamma}{\int e^{-\varepsilon/kT}d\Gamma},$$

где выражение, стоящее в знамеиателе, есть статистический интеграл Z. Мы будем рассматривать газ, состоящий нз молекул с произвольным числом n атомов в молекуле. Поскольку, однако, нас интересует сейчас тодько поступательное движение, мы выделим из всех обобщенных координат и импульсов молекулы три координаты цеитра масс (x, y, z) и соответствующие им проекции полного импульса молекулы (ξ, η, ζ) и представим энергию молекулы в виде

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + u(x, y, z) + \varepsilon'$$

где $p^2 = \xi^2 + \eta^2 + \xi^2$-. квадрат импульса молекулы как целого, $\sqcap(x, y, z)$ - потенциальная энергия молекулы во внецием поле (предполагается, что она не зависит or ориентации молекулы) и ε' - энергия остальных степеней свободы, не зависящая от $(x, y, z,\ \xi, \eta, \zeta)$. Иитегрируя выражение (53.3) по всем степеиям свободы кроме поступательных, мы найдем вероятность того, что центр масс молекулы лежнт в объеме dV, а импульс ее заключен в интервале (р, $p + dp$). Эта вероятность распадается на два сомиожителя: один зависит только от импульса, а другой - только от координат

$$dW = \frac{e^{-p^2/2mkT}dV_p}{\int e^{-t^2/2mkT}dV_p}\frac{e^{-U_{(x,y,z)/kT}}dV}{\int e^{-U_{\{x,y,z);kT}}dV}.$$

Это значит, что распределение молекул по импульсам и растределение их по координатам не зависят друг от друга. Интегрируя выражение (53.5) по координиатам, получим

$$dW(p) = \frac{e^{-p^2/2mkT}dV_p}{\int e^{-p^2/2mkT}dV_p}.$$

Записав элемент объема пространства импульсов в виде $dV_p = 4\pi p^2 dp$ и вычисляя интеграл, стоящий в знаменателе

$$4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp = 4\pi J_2 = (2\pi mkT)^{3/2},$$

получим распределение молекул газа по импульсам

$$dW(p) = \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp.$$

Переходя от импульса к скорости, инеем

$$dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k}\bar{T}^2} dv.$$

Формулы (53.7), (53.8) называюотс формулама распределения Максвеляа и позволяют решать ряд конкретных задач.

Найдем наиболее вероятную скорость молекул газа. Для этой скорости выражение (53.8) догінио иметь максимум:

откуда

$$\frac{d}{dv}\left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k}\bar{T}}\right) = v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(2 - \frac{mv^2}{kT}\right) = 0,$$

$$v_{\text{B}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Легко также иайтн среднюю и среднюю квадратичную скорость молекуd

$$\bar{\jmath} = \int v dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^9 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{\pi m}},$$

$$\overline{v^2} = \int v^2 dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\pi/2} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{3kT}{m}.$$

Отсоода средняя энергия поступательного движепия молекул равна

$$\bar{E}_{\text{x}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT.$$

График распределения Максвелла имеет вид, изображьеный на рис. 56. С повышением температуры максимум кривой смещается

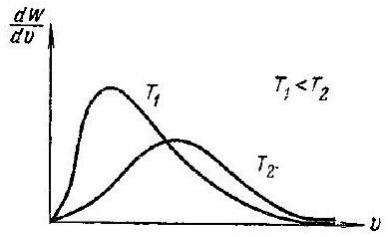


Рис.56.

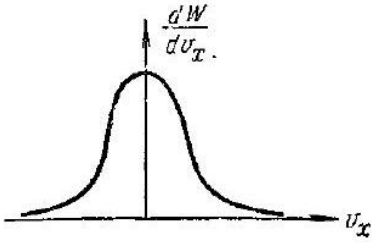


Рис. 57

в стороиу высокнх температур и сам графнк становитсл более пологнм с более существенным «хвостом», тянущимся в область больпих скоростей.

Если рассекать импульсное пространство не на шаровые слои, а на параллелегипеды $dv_x dv_y dv_z$, то распределение (53.6) можно записать в виде произведения трех множителей вида

$$dW\,(v_i) = \Big(\frac{m}{2\pi kT}\Big)^{1/2} e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}} dv_i \quad (i = x, y, z).$$

Это свидетельствует о том, что распределения по величние разных проекций скорости независимы. График распределения Максвелла по проекциям скорости имеет вид, изображенный на рис. 57.

Нетрудно понять из физических соображений и проверить путем прямого вычисления, что среднее значение проекций v_x, v_v, v_z равно и улю. Сделаем в заключение следующее замечание. Хотя мы вывели распределение Максвелла для идеаиьного газа, оно на самом деле имеет значительно более широкую область применимости. Оно спра- ведливо для всех систем взаимодействующих частнц, если температура настолько высока, что можно пренебрегать квантованием энергии. Это следует из того, что распределение Максвелла может быть получено из канонического распределения Гиббса (46.8), если представить энергию системы в виде $E = mv_l^2/2 + E'$, где E' - энергия системы (включая и энергню взаимодействия молекул) за вычетом жинетической энергии цеитра инерции i-й молекулы, и проинтегрнровать функцию распределения по координатам всех молекул и по всем обобщенным скоростям, кроме скорости центра инерции i-й молекулы.

5.2.6 Boltzmann Distribution of Distribution of Molecules in Space

Теория

Вернемся к формуле (53.5) и проинтегрируем ее по проекциям импульсов:

$$dW(x, y, z) = \frac{e^{-\mathcal{U}(x,y,z)/kT} dxdydz}{\int e^{-\mathcal{U}(x,y,z)/kT} dxdydz}.$$

Последняя формула описывает распределение молекул газа в пространстве. Как и следовало ожидать, она показывает, что молекулы газа скаплнваются в тех областях пространства, где минимальна потенцнальная энергия.

Рассмотрим частный случай газа в поле тяжести на небольших высотах (по сравнению с радиусом Земли), так что потеициальная энергия $u(z) = mgz$. Интегрируя (54.1) по x и y, получим

$$dW(z) = \frac{e^{-mgz/kT} dz}{\int\limits_0^\infty e^{-mgz/kT} dz} = \frac{mg}{kT} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz.$$

Перейдем or вероятности $dW(z)$ к $n(z)$ - числу молекул в единице объема на высоте z с помощью очевидного соотношения

Hueem

$$\frac{n(z)}{n(0)} = \frac{dW(z)}{dW(0)}$$

$$n(z) = n(0)e^{-mgz/kT}$$

и огсюда с помощью формулы $p = nkT$ получаем

$$p(z) = p(0)e^{-mgz/kr}.$$

Формулыт (54.3) и (54.4) носят иазвание барометрических формул. Следует, однако, отметить, что выводы, вытекающие из этих формул относительио изменения с высотой давления, плотности, химического состава (зависнмость от m), применнмы лишь к газу, иаходящемуся в замкнутом, теплонзолированном сосуде, и неприменимы к реальгой атмосфере. Это объясняется тем, что атмосфера, во-первых, не является замкнутой системой (получает энергию от Земли и от Солнца) и, во-вторых, вообще, не может находиться в статистическом равновесии. Последнее утверждение становится особенно очевидным, если вместо приближеиного выражения для потеициальной энергии воспользоваться выражением, вытекающим из закона тяготения Ньютона

$$U(r) = -\frac{\gamma^n M}{r} = -mg\frac{R^2}{r}$$

)R - средний радиус земного сферонда).

Тогда для плотности вероятности встретить молекулу на расстонини r от центра Земли получим

$$\frac{dW(r)}{4\pi r^2 dr} \sim e^{mgR*/kTr}.$$

Мы видим, что это выражение остается конечным при $r \to \infty$ и нормировочный интеграл $\int dW(r)$ оказывается расходящимся. Это значит, что в поле, убывающем с расстоянием, как $1/r$, статистическое равновесие невозможно и у любой планеты происходит растекание атмосферы. К этому выводу можно было прийти и иным образом. Как известно, для того чтобы уйти из поля притяжения планеты, любое тело должно обладать скоростью, превышающей вторую космическую скорость $v_2 = \sqrt{2gR}$. Но согласно формуле распределения Максвелла при любой температуре существует «хвост», тянущийся в область скоростей, превышающих v_2. Поэтому часть молекул атмосферы непрерывно уходит от своей планеты. Эта часть тем больше, чем меньше вторая космическая скорость v_2.

5.2.7 Boltzmann Gas in the Next Order of Approximation

(очень непонятно, как там следующий порядок считать, потому что очень много чего было приближено, особенно хим потенциал. в прочем, это вообще не нужно, просто для полноты когда-то мб додумаю)

5.3 Non-Ideal Gases

5.3.1 Non-Ideal Gases

Теория

В качестве примера задачи, которая не может быть решена с помощью распределенчя Максвелла - Больцмана, но может быть исследована методом Гиббса, рассмотрим поведение одноатомного газа, взаимодействнем между атомами которого нельзя пренебречь. Будем считать, что потенциальная энергия взаимодействия между атомами сводится к сумме энергий попарных взачмодействин, зависяшнх только от расстояний между атомами

$$u_N(r_1, r_2, ..., r_N) = \sum_{i<k=1}^{N} u(|r_i - r_k|)$$

Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов обладает следующими свойствами (рис. 63). При $r = |r_i - r_k| > r_0$ преобладают слабые Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения, которые весьма быстро спадают с расстоянием (в кванто-

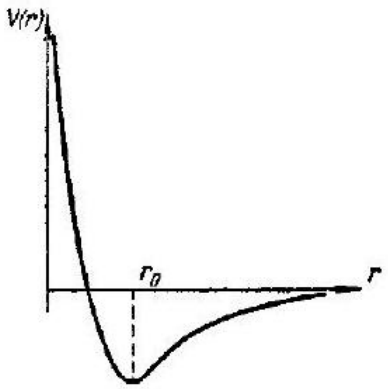


Рис. 63. вой механике доказывается, что в весьма общих предположениях, в этой области $u(r...) \sim r^{-6}$). Поэтому при r, существенно превышающих r_0, значение $-\mathcal{U}(r)/kT \& 1 \quad (u(r) < 0)$. При $r \leq r_0$ превалируют весьма быстро нарастающие силы отталкивания, связанные с деформацией электронных оболочек. В грубом приближении непроиицаемых сфер мы будем считать в дальнейшем $\mathcal{U}(r) \to \infty$ при $r < r_0$. При $r = r_0$ (r_0 приближенно представляет собой диаметр атома) силы притяжения и снлы отталкивания уравновешиваются, а потенциальная энергия взаимодействия имеет минимум.

Будем нсходить из формулы, связывающей я-потенциал газа с Q-суммой состояний:

$$e^{-\frac{2}{kT^-}} = Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu.N}{kT}} \sum_i e^{-\frac{E(i|N)}{kT}} g(i, N)$$

В задаче о поведении неидеального газа квантование энергетических уровней несущественно, и мы перейдем к классическому описаиию, заменяя кратность вырождения $g(i, N)$ выражением

$$\frac{d\mathbf{\Gamma}_N}{h^{3N}N!} = \frac{\prod_i dq_i dp_i}{h^{3N}N!},$$

а энергию $E(i^i, N)$ выражением

$$E_N(p,r) = \sum_{k=1}^{N} \frac{p_k^8}{2m} + u_N(r_1, r_2, ..., r_N), \quad N \geqslant 2,$$
$$E_0(p,r) = 0, \quad E_1(p,r) = p^2/2m.$$

Таким образом,

$$Q(z,V,T) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^n \frac{Z_n(V,T)}{n!}$$

где $z = e^{\mu/kT}$, $\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{1/2}$ - длина волны де Бройля, соответствзющая средней тепловой энергии,

$$Z_n(V,T) = \int d^3r_1 ... d^3r_n e^{-\beta} \sum_{i<k=1}^{n} u(r_{ik})$$

- конффигурационный интеграл.

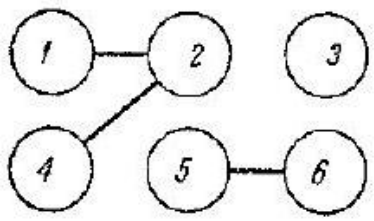
Введем величины $f_{ik} = e^{-\beta\langle(r_{ik})} - 1$. В соответствии со свойствами потенциальной энергии взаимодействия молекул $\mathcal{U}(r_{ik})$ величиины f_{ik} становятся весьма малымн при $r_{ik} > r_0$, стремятся к -1 при $r_{ik} \to r_0$ и являются ограиичеиными в промежуточной области расстояний. После введения величин f_{ik} выражение для конфигурациониого интеграла принимает вид

$$Z_n(V,T) = \int d^3r_1 ... d^3r_n \prod_{i<k=1}^{n} (1 + f_{ik}) =$$
$$= \int d^3r_1 ... d^3r_n \left[1 + (f_{12} + f_{13} + ... + f_{N-1,N}) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + ...) + ...\right]$$

Разложение подынтегральной функции по степеиям велjчин f_{ik} в выражении (58.6) особенно удобно для рассмотрешия поведения разреженных газов. Дело в том, что каждый множнтель f_{ik} эффективио ограничивает одно из интегрирований в интеграле $\int d^3r_i d^3r_k$ объемом порядка r_0^8 и, следовательно, вносит в результат малый множитель r_0^8/V (по сравнению с интегралом, не содержащим f_{ik}).

Это значит, что в разные слагаемые (58.7) вносят вклад разные области конфнгурационного пространства. В ннтеграл $\int d^3r_1 d^3r_2 ... d^3r_N$ (соответствующий слагаемому 1 в прямых скобках) вносит вклад все конфигурациоиное пространство. В интеграл, содержащий миожитель $\sum f_{ik}$, вклад вносят только те области конфигураинонного пространства, в которых $|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_k| \leq r_0$ (произошло «столкновениев двух молекул). В интеграл, содержащнй множитель $\Sigma f_{ik}f_{jl}$, вносят вклад те области конфигурацнонного пространства, которые соответствуют «столкновению» трех молекул (один из индексов j или l совпадает с одним из иидексов t или k) и одновременному «столкновению» двух пар молекул (i-я с k-й ij-я с l-й и т. д.

Так как в разреженном газе столкновения комплексов нз большого числа мо-



Pic. 64. лекул должны происходить редко, интуитивно лсно, что разложение (58.6) должно более или менее быстро сходиться.

Дляя наглядного изучения структуры выражения (58.6) сопоставим каждому члену этого разложения некоторый наглядный образ, который принято именовать графом. Каждой из переменных r_1, $r_2, ..., r_n$ мы приведем в соответствие проиумерованный кружок, а каждому миожителю $f_{ik} - \pi$ иниго, соединяющую i-й и k-й кружок, Например, интегралу $\int d^3r_1 ... d^3r_6 f_{12} f_{24} f_{5\beta}$ сопоставляется граф рис. 64. (Для наших целей достаточно рассматривать только такие графы, в которых два кружка могут быть соеднnены только одной линией - простые графы.) Нетрудно видеть, что выражению (58.6) соответствует сумма всевозможных графов из n кружков (n-частичные графы). При этом первому члену в квадратных скобках соответствует траф без соеднnительных линий, второму члену разложения $(f_{12} + \ + f_{13} + ...)$ соответствуют $n(n-1)/2$ графов с одной линией, третьену члену $(f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + ...)$ - графы с двумя линиями и т. д. Графы могут быть подразделены на связные, т. е. такне, в которых все крузкки связаны друг с другом прямо или косвенно (через другие кружки), и несвязные, в которых имеются изолированные друг от лруга группы кружков или отдельные кружки. Например, граф рис. $65, a$ - связный, граф рис. 65,6 - двусвязный, граф рис. 65, - трехсвязный и т. д.

Так как каждому графу однозначно сопоставляется интеграл и каждому ингегралу - граф, мы будем в дальнейшем часто для краткости употреблять слово «графф» вместо «интеграл», говорить о сумме или произведении графов вместо суммы или произведения соответствующих интегралов.

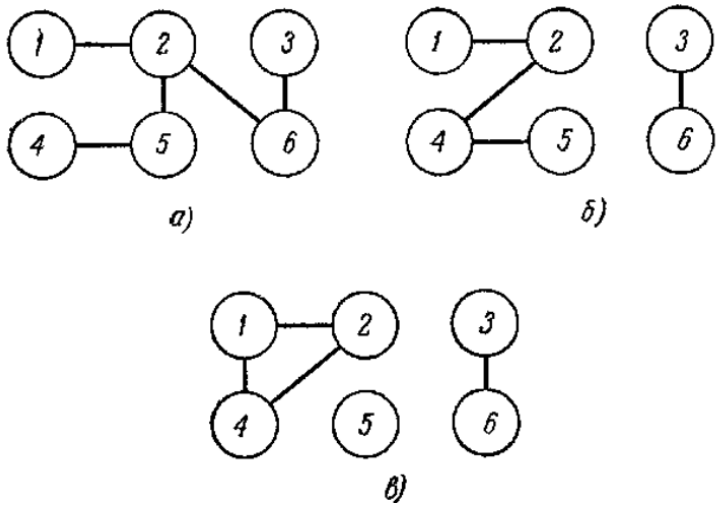


Рис. 65.

Ясио, что любой интеграл, соответствующкй k-связному графу, распадается иа произведение интегралов меньшей кратности. Например, интеграл, соответствующий рис. $65, \sigma$, равен

$$\int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_4 d^3r_5 f_{12} f_{24} f_{45} \int d^3r_3 d^3r_8 f_{96},$$

а иитеграл, соответствующий рис. $65, \theta$, равен

$$\int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_4 f_{12} f_{24} f_{14} \int d^3r_5 \int d^3r_3 d^3r_6 f_{3G}.$$

Будем иазывать k-группой любой k-частичный связный граф и введем понятие группового интеграла, определив его как произведение нормирующего множителя $1/k!V^{3k-3}$ на сумму интегралов,

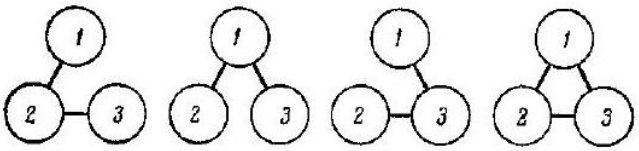
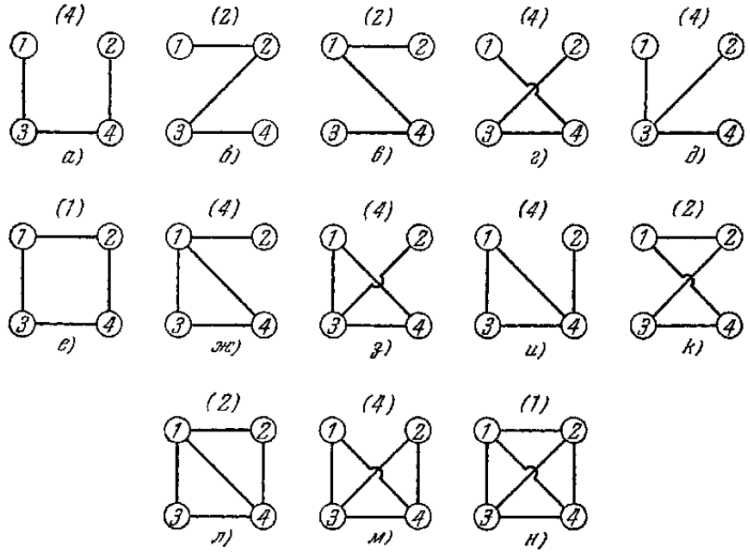


Рис. 66.

соответствующих всем различным k-группам. В этом определении различными k-группами считаются как графы, отличающиеся друг or друга числом и расположением соединительных линий, так и графы, отличающиеся нумерацией, соединенных друг с другом и не соединенных друг с другом кружков. Так, при $k = 3$ существуют четыре различных 3-группы, изображенные на рис. 66. При $k = 4$ существует 38 различных 4-групп. На рис. 67 изображены 13 типов существенно различных 4-групп, которые не могут быть получены друг из друга путем вращения рисунка в своей плоскостн. Рнс. 67, $а - д$ изображают группы с тремя соединяющимн линиями, рис. 67, е-к - группы с четырьмя линиями, рис. 67. л-м - группы с пятью линиямн и рнс, 67, N - группу с шестью линиямн, Цифры, стояцне над рнсунками, указывают, сколыко групп, отличающихся



Рис, 67,

нумерачней соедннненных и несоединеиных кружков (включая и изображенную на рнсунке), можно получить из данного рисунка, вращая его в своей плоскости (номера $1, 2, 3, 4$ остаются при этом вращенни на свонх местах). Так, нз графа 67, $а$ можно получить еще три эквнвалентных графа, поворачнвая рисунок на $90°, 180°, 270°$, нз графа 67,6 - еше один эквивалентный граф, вращая рнсунок па $90°$, графы 67, $е$ и 67, n инвариантны по отношению к вращению на $90°$ и каждый из ннх определяет только одиу 4-группу и т. д. Групповые ннтегралы обладают двумя важными свойствами: 1) $b_k(V, T)$ есть величина безразмерная (это нелосредственно внднo), 2) $b_h(V, T)$ имеет конечный предел при $V \to \infty$. Последнее свойство следует нз того, что все миожнтелн f_{im} стремятся к нулю при $r_{im} \gg r_0$, что эффективно ограннчнвает (для связных графов) $(k - 1)$ ннтегрнрований областью с объемом $\sim t$, и лншь одно интегрнрование ведется по всему объему V. При $k = 1$ граф (I) (на рнс. 67 едниица

в кружке) является 1-группой и соответственно этому

$$b_1 = \frac{1}{V} \int^{3} d_1 = 1,$$

2-группой является граф ($\nearrow$) $-$ (2) (на рнс. 67 цифры в кружке) и

$$b_2 = \frac{1}{2!V\lambda^3}\int d^3r_1 d^3r_2 f_{12}\left(r_{12}\right) = \frac{1}{21\lambda^3}\int d^3r_{12} f\left(r_{12}\right)$$

(мы перешли К нитегрироваиию по координатам центра инерции $R = \left(r_1 + r_2\right)/2$ и относительному радиусу-вектору r_{12}).

Четыре различные 3-группы изображены на рис. 66 и групповой интеграл b_3 равен

$$b_3 = \frac{1}{31V\lambda^6}\int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \left[f_{12}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{23}f_{13}\right].$$

Любой n-частичный граф представляет собой произведение нескольknx групп (с числом кружков, не превышающим n), Если число k-групп есть m_k, то имеет место соотношение

$$\sum_{k=1}^{n} k m_k = n.$$

Ясно при этом, что $m_n \leqslant 1$, причем если $m_n = 1$, то все остальные $m_k = 0 (k \neq n)$. Мы получаем при этом связный n-частичный граф.

Заданный набор чисел m_k определяет не один n-частичный граф, а множество таких гратов, так как, во-первых, k-частичные графы (при $k \geqslant 3$) могут быть разлнчнымн (см. рнс. 66, 67) и, во-вторых, номера перемеиных $r_1, r_2, ..., r_n$ могут по-разному распределяться no группам.

Обозначнм $S\left(m_k\right)$ сумму интегралов, сопоставляемых всем графам, соответствующнм набору чиселі m_k. Очевидно, что конфнгурационный интегралі Z_n тогда равен

$$Z_n = \sum_{\{m_k\}} S\left(m_k\right),$$

где суммированне ведется по всем наборам чисел m_k, удовлетворяющим устовию

$$\sum_{k=1}^{n} k m_k = n.$$

Выражение для суммы $S\left(m_k\right)$ можно получить следующим образом: фикснруем некоторую определенную нумерацию кружков и разобъё n кружков на k-группы с заданными значениями чисел k-групп m_k. Далее, заменнм каждую из k-групп на сумму всевозможных различных k-трупп. Соответствующий этому k-частичному графу интеграл, согласно определению группового интеграла b_k, равен

$$kIV\lambda^{3k-3}b_k.$$

Цнтеграл же, соответствующнй всему n-частичному графу, очевидно, равен

$$\prod_{k=1}^{n}\left[k!V\lambda^{3k-3}b_k\right]^{mk}.$$

Длля того чтобы получить $S\left(m_k\right)$, нам остается проделать всевозможные перестановки номеров кружков $1, 2, ..., n$ (переменных $\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_n$), приводящие к новым существенно различным графам. Так как значения интегралов не завнсят от обозначения переменных интегрирования, то все получаемые слагаемые одинаковы и нам достатоцно для получения $S\left(m_k\right)$ умножить полученное выше выражение на число существенно различных графов. При этом существенно различнымн графами являются только такие, которые отличаются друг от друга набором переменных $r_1, ..., \boldsymbol{r}_k$,

входящих хотя бы в две k-группы. Нахождение числа таких графов представляет собой уже известную нам задачу комбннаторикн. Обозначим интересj ющее нас число существенно различных графов через W, В каждом таком графе мы можем проделать k !перестановок номеров виутрн каждой k-группы и m_k !перестановок k-групп между собоґ. Ни те, ни другие перестановкн не приводят к новым существенно различным графам. Полное число полученных таким образом графов

$$W\prod_k (k!)^{m_k}\prod_k m_k!$$

равно, очевидно, n !, так как первый множитель учитывает перестановки номеров между k-группами, второй - перестановки внутри k-групп и третий - перестановки k-групп друг с другом, и мы перебнраем, таким образом, все перестаиовки n номеров.

Нмеем поэтому

$$W=\frac{n!}{\prod_{k=1}^{n}(k!)^m k_k m_k l}$$

н, следовательно, для $S\left(m_k\right)$ получаем выражение

$$S\left(m_k\right)=n!\prod_{k=1}^{n}\frac{\left(V\lambda^{3k-9}b_k\right)^m k}{m_k!}=n!\lambda^{3n}\prod_{k=1}^{n}\frac{1}{m_k!}\left(\frac{Vb_k}{\lambda^3}\right)^{m_k}$$

где мы воспользовались условием $\sum\limits_{k=1}^{n} km_k=n$.

Согласно (58.10) для конфигурациониого ннтеграла Z_n получаем

$$Z_n=\sum_{\{m_k\}}S\left(m_k\right)=n!\lambda^{3n}\sum_{\{m_k\}}\prod_{k=1}^{n}\frac{1}{m_k}\left(\frac{Vb_k}{\lambda^3}\right)^{m_k}.$$

Переход от Z_n к Q-сумме по формуле (58.4) позволяет освободиться от условня (58.11):

$$Q(z,V,T)=\sum_{m_k=0}^{\infty}\prod_{k=1}^{\infty}\frac{1}{m_k!}\left(\frac{Vz^kb_k}{\lambda^3}\right)^{m_k}=e^{\frac{V}{\lambda^3}}\sum_{k=1}^{\infty}\delta_{k^2}z^k,$$

откуда для Ω-потенциала получаем

$$\frac{\Omega}{kT}=-\ln Q=-\frac{V}{\lambda^3}\sum_{k=1}^{\infty}b_kz^k.$$

Для давления и числа частиц находим выражения

$$P=-\frac{\Omega}{V}=\frac{kT}{\lambda^3}\sum_{k=1}^{\infty}b_kz^k,$$

$$N=-\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}=-\frac{\partial\Omega}{\partial z}\frac{dz}{d\mu}=-\frac{z}{kT}\frac{\partial\Omega}{\partial z},$$

откуда

$$N=\frac{V}{\lambda^3}\sum_{k=1}^{\infty}kb_kz^k.$$

Для того чтобы получить уравнение состояния, следует из формул (58.17)Н(58.18) исключить параметр $z=e^{\mu/kT}$.

Как показалн Ли и Яиг (см, например, [7]), для разреженных газов можно перейти в уравнениях (58.17), (58.18) к пределу $V \to \infty$, $N \to \infty$ при условин, что $\omega = V/N$ остается конечным, и заменить групповые интегралы $b_k(V,T)$ нх предельными значениями $\beta_k(T)$

Тогда получнм

$$\beta_k(T) = \lim_{V\to\infty} b_k(V,T).$$

$$P = \frac{kT}{\lambda^3}\sum_{k=1}^{\infty}\beta_k z^k,$$
$$\frac{1}{\omega} = \frac{1}{\lambda^3}\sum_{k=1}^{\infty} k\beta_k z^k.$$

Будем искать уравнение состояния в форме так иазываемого внриальиого разложения

$$\frac{P_\omega}{hT} = \sum_{i=1}^{\infty} a_i(T)\left(\frac{\lambda^3}{\omega}\right)^{i-1},$$

где велнчиины $a_1(T), a_2(T), \ldots$ иазываются первым, вторым и т. д. вириальнымн коэффициентами.

Подставляя в левую и правую часть разложения (58.21) выражения (58.19) и (58.20), получим

$$\frac{\sum\limits_{k=1}^{\infty}\beta_k z^k}{\sum\limits_{k=1}^{\infty} k\beta_k z^k} = \sum_{i=1}^{\infty} a_i(T)\left(\sum_{k=1}^{\infty} k\beta_k z^k\right)^{i-1}$$

или в развернутой записи

$$\left(\beta_1 z + 2\beta_2 z^2 + 3\beta_3 z^3 + \ldots\right)\left[a_1 + a_2\sum_{k=1}^{\infty} k\beta_k z^k + a_3\left(\sum_{1=k}^{\infty} k\beta_k z^k\right)^2 + \ldots\right] = \beta_1 z + \beta_2 z^2 + \beta_8 z^3 + \ldots$$

Это соотношение должно выполняться тождественно при любых z. Прнравннвая коэффициенты при одннаковых степенях z, получим

$$a_1(T) = \boldsymbol{\beta}_1 = 1, \quad a_2(T) = -\boldsymbol{\beta}_2, \quad a_3(T) = 4\beta_{\text{a}}^2 - 2\beta_3, \ldots$$

н, следовательно, все вириальные коэффициенты могут быть выражены через предельные значения групповых иитегралов при $V \to 0$.

Вычислим приближенно $a_2(T) = -\beta_2$, пользуясь сведениямн об энергии взаимодействня $\mathcal{U}(r)$, изложеннымн в начале параграфа. Имеем

$$\beta_2 = \frac{1}{2\lambda^3}\int d^2r f_{12}(r) = \frac{2\pi}{\lambda^3}\left[\int_0^{r_0}\left(e^{-\beta U(r)} - 1\right)r^2 dr + \int_{r_0}^{\infty}\left(e^{-\beta u(r)} - 1\right)r^2 dr\right].$$

Замеияя в первом ннтеграле $\mathcal{U}(r) = \infty$ (молекула рассматривается как абсолютно твердая сфера с радиусом, равным $r_0/2$) и разлагая во втором ннтеграле экспоненту $e^{-\beta\tilde{u}(r)} = 1 + |\mathcal{U}(r)|/kT$, получим

где

$$\beta_2 = \frac{1}{\lambda^3}\left(\frac{a}{kT} - b\right),$$

$$b = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi\left(\frac{r_0}{2}\right)^8$$

- учетверенный объем атома, а величнна

$$a = \frac{1}{2}4\pi \int_{r_0}^{\infty} |u(r)|r^2 dr$$

связана со средним значением потенцнальной энергни сил притяжения между молекулами.

Таким образом, при учете только парных соударений, имеем

$$P = \frac{NkT}{V}\left(1 + \frac{Nb}{V} - \frac{aN}{kTV}\right).$$

Мы можем переписать это уравнение в виде

$$P + \frac{aN^2}{V^2} = \frac{NkT}{V}\left(1 + \frac{Nb}{V}\right).$$

Нньтерполяционную формулу, описывающую приближенно не только свойства газа, но и жидкости, мы можем получить путем замены

$$1 + \frac{Nb}{V} \approx \frac{1}{1 - \frac{Nb}{V}}.$$

Такая замена трубо учитывает плохую сжимаемость зкидкости (при $P \to \infty, V \to Nb$). Полученное таким образом уравнение

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT$$

есть известное уравнение Ван-дер-Ваальса.

Детальное Исследованне системы уравнений (58.19), (58.20), как и полное вычисление вириальных коэффициентов, представляет собой чрезвычайно сложи ую задачу, до сих пор полностью не решенную. Эти уравнения должны в принципе опнсывать не только однофазные состояния системы, но и фазовые переходы (как первого рода - типа конденсации, так и второго рода). При этом точки фазового перехода должны быть сингулярными точками рядов, входящих в (58.20) и (58.21). В связи с этнм оказывается полезным считать переменную z комплексной и рассматривать поведение соответствующих рядов в комплексной плоскости z, следя за поведением их особых точек. Таким образом, был получен ряд довольно общих результатов, относящихся к аналитическому поведению Q-суммы как функции z. Мы отсылаем читателя, интересующегося деталями, к книгам [6, 7] и к орнгннальным работам [8, 9].

5.3.2 Thermodynamics of Van der Waals Gas

Теория

Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$$

представляет собой интерполяционное уравнение состояния, приближенно описывающее как газообразное, так и жидкое состояние вещества. Типичная изотерма газа Ван-дер-Ваальса изображена на

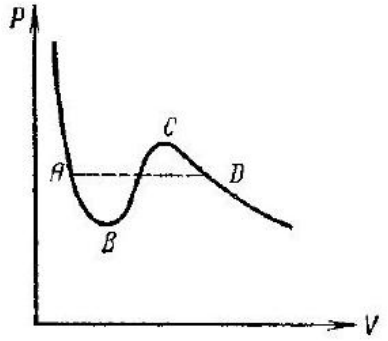


Рис. 16.

Левая круто спадающая ветвь изотермы $T = T_2$ соответствует жидкому состоянию венцества с его малой сжимаемостью, правая пологая ветвь - газообразному состоянию. Переход из жидкого состояния в газообразное (и обратно) при обычных условиях происходит не вдоль изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса $ABCD$, а вдоль изобары AD (изображенной пунктирной линией), которая одиовременно является и реальной изотермой.

Точки изобары $\sim$ изотермы AD изображают двухфазные состояния вещества. Чем ближе изображающая точка к A, тем больше в системе жидкосги и наоборот. Ветви AB и CD изотермы Ваи-дерВаальса изображают метастабнльные состояния вещества: переохлажденную жидкость и пересыщенный пар, н могут быть осуществлены при известных условиях (см. подробнее §24). J' часток BC, на котором $(\partial P/\partial V)_T > 0$, соответствует абсолютно неустойчнвым состояниям вещества и ни при каких условиях осушествлен быть не может (см. $22). С ростом температуры область горбов и впадии на изотерме Ван-дер-Ваальса уменьшается (рнс. 17) и при температуре T_s (кри-

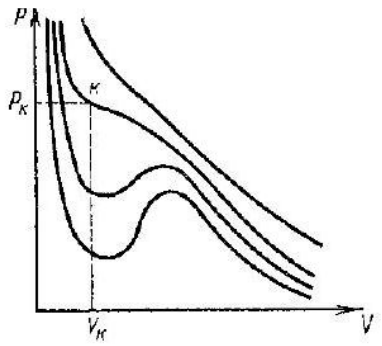


Рис. 17. тическая температура) превращается в точку перегиба. В этой точке (критическая гочка) имеем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_{T_\text{к}}=0,\quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_\text{к}}=0.$$

Њз уравнений (12.1) и (12.2) можно найтн все три параметра крн. тической точки - критическую температуру $T_{\text{к}}$, критическое давление P_{cr} и критический объем V_{cr}:

$$T_{\text{K}} = \frac{8a}{27Rb}, \quad P_{\text{K}} = \frac{a}{27b^2}, \quad V_{\text{K}} = 3b$$

При температурах более высоких, чем кригическая, изотермы Ван-дер-Ваальса изображают состояния однофазной системы, прнчем чем выне температура, тем ближе эти изотермы к изотермам идеальиого газа $PV = \text{coilst}$.

Найдем основные термодинамическне функции газа Ван-дерВаальса и в первую очередь его энгропию.

Согласно (11.18)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV,$$

откуда с помощью (12.1) нахотим

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV.$$

Как мы видели в предыдушем параграре, C_y для газа Ван-дер-Ваальса не зависит от обвема: $C_V = C_V(T)$. Поэтому в (12.4) оба слагаемых - полные дибффференциалы, и, интегрнруя, получаем

$$S = \int \frac{C_V(T)dT}{T} + R\ln(V-b) + S_0.$$

Если счнтать $C_V = \text{const}$, что можно делать в довольно цширокнх гемпературных ннтервалах, то

$$S - S_0 = C_V \ln\left(\frac{T}{T_u}\right) + R\ln\left(\frac{V-b}{V_0-b}\right).$$

Найдем внутрениюю энергню газа Ван-дер-Ваальса. С помощью (12.1) и (12.4) получаем

$$dU = TdS - PdV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV.$$

Интегрируя, находим

$$U = \int C_V(T)dT - \frac{a}{V} + \text{ const}$$

и при $C_V = \text{const}$

$$U - U_0 = C_V\,(T - T_0) - \frac{a}{V} + \frac{a}{V_0}.$$

Найдем разность $C_p - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса. Согласно формуле (11.11) имеем

$$C_P - C_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 = T\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}$$

и, находя с помощью (12.1) производные в числнтеле и знаменателе этого выражения, получнм

$$C_P - C_V = R\frac{P + \frac{a}{V^{23}}}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}.$$

Снитая $a/V^2 \leqslant p, b \leqslant V$ и сохраняя голько малые величниы первого порядка, найдем

$$C_P - C_V \approx R\left(1 + \frac{2a}{PV^2}\right) \approx R\left(1 + \frac{2a}{RTV}\right).$$

Найдем, иаконен, изменение темпераγуры ири адиабатическом расщирении газа в зависимости от давления. Нмеем согласно (11.13) Н)12.1)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}}\right)_S = \frac{T}{\bar{C}_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RT}{C_P\left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)} \approx \frac{RT}{PC_P}\left(1 + \frac{a}{PV^2}\right).$$

Так как правая часть этого выражения попожительна, то $(\partial T/\partial P)_S > > 0$ и с уменьшением давления (расширение газа) его температура падает, причем это понижение температуры является более силь. ным, чем для ндеального газа.

5.3.3 Overview of Other Non-Ideal Gases and Applications

(this is more written in thermodynamics, but here I'll also write a short version of it)

5.4 Bose gases: Templates

Обсудим подробно общие свойства бозе-газа, немного упомянув примеры.

5.4.1 Thermodynamics of Bose Gas in the General Case

Рассмотрим термодинамические свойства бозе-газа в общем случае.

основные формулы и свойства бозе-газа

Если энергия нулевого состояния $\varepsilon_0 = 0$, то химический потенциал идеального бозе-газа всегда отрицателен $\mu < 0$.

Распределение Бозе-Эйнштейна:

$$N_p = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - 1}$$

Бозе газ описывается термодинамическим потенциалом, который имеет вид:

$$\Omega = T\sum_p \ln\left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}\right] = T\nu V \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \ln\left[1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}\right]$$

Теплоемкость от 0 растет по параболе, пересекает 3/2, потом падает по гиперболе до 3/2.

бозе конденсация:
хим потенциал равен 0,
кинетическая энергия равна 0,
давление равно 0.

вывод распределения Бозе-Эйнштейна

Будем каждое состояние α системы описывать набором чисел заполнения $\{n_p\}$ одночастичных состояний с энергиями $\{\varepsilon_p\}$, или, другими словами, перейдем в пространство чисел заполнения.

Число частиц и энергия этого состояния находятся как сумма частей:

$$N_\alpha = \sum_p n_p, \quad E_\alpha = \sum_p n_p \varepsilon_p$$

Для бозе-газа число частиц в каждом одночастичном состоянии n_p может принимать любое значение от 0 до ∞.

Преобразуем определение Ω-потенциала, расписывая статистическую сумму через число состояний:

$$\begin{aligned}\Omega(V,T,\mu) &= -T\ln\left\{\sum_\alpha e^{-\beta(E_\alpha-\mu N_\alpha)}\right\} = -T\ln\left\{\sum_{\{n_p\}} e^{-\beta\sum\limits_p n_p(\varepsilon_p-\mu)}\right\} \\ &= -T\ln\left\{\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1-\mu)}\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta n_2(\varepsilon_2-\mu)}\sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-\beta n_3(\varepsilon_3-\mu)}\ldots\right\} \\ &= \sum_p \Omega_p,\end{aligned}$$

здесь $\Omega_p = -T\ln Z_p$ - термодинамический потенциал подсистемы частиц в состоянии p, и $Z_p = \sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n(\varepsilon_p-\mu)}$

То есть, например, для основного состояния

$$Z_0 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n(\varepsilon_0-\mu)}.$$

Чтобы эта сумма имела смысл, необходимо $e^{\beta(\mu-\varepsilon_0)} < 1, \quad \mu < \varepsilon_0$ то есть химический потенциал должен быть меньше минимальной энергии одночастичного состояния.

Далее мы будем рассматривать только нерелятивистские частицы со спектром $\varepsilon_p = p^2/2m$, поэтому$\varepsilon_0 = 0$, поэтому химический потенциал идеального бозе-газа всегда отрицателен $\mu < 0$.

При этом условии сумма ряда считается по формуле геометрической прогрессии и равна:

$$Z_p = \frac{1}{[1-e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}]}$$

поэтому

$$\Omega_p = T\ln\left[1-e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)}\right]$$

Дальше находим среднее число частиц в состоянии p

$$\langle n_p\rangle = N_p = -\left(\frac{\partial\Omega_p}{\partial\mu}\right)$$

$$N_p = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)}-1}$$

Мы получили функцию распределения идеального бозе-газа, распределение Бозе-Эйнштейна.

зависимость хим потенциала от температуры при больших температурах

Для зависимости хим потенциала от температуры посчитаем полное число частиц.

Оно считается так:

$$N = \sum_p N_p = \sum_p \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - 1}$$

и не зависит от температуры и, тем самым неявным образом задает зависимость химического потенциала от температуры.

Преобразуем его с помощью правила Бора-Зоммерфельда, согласно которому для любой функции от энергии сумма по импульсам эквивалентна интегралу

$$I = \sum_p f\left(\varepsilon_p\right) = \int \frac{L^3 d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} f\left(\varepsilon_p\right) = \nu V \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon f(\varepsilon)$$

где $\nu = \frac{m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}$.

Поэтому, переобозначив $z = p^2/2mT$, полное число частиц станет

$$N = T^{3/2}\nu V \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^z e^{-\beta\mu} - 1}.$$

Исследуем это выражение для поиска $\mu(T)$.

Запишем его в виде:

$$\int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^z e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{N}{T^{3/2}\nu V}$$

Чтобы при росте температуры интеграл падал как $T^{-3/2}$, необходимо падение подынтегрального выражения, т.е. член $e^{z-\beta\mu}$ должен расти с z.

Поэтому при достаточно высоких температурах единицей в подынтегральном выражении можно пренебречь и, считая $\mu(T) \neq \mu(z)$ (????), запишем равенство через гамма функцию:

$$N = \Gamma(3/2) T^{3/2} \nu V e^{\beta\mu},$$

поэтому $e^{\beta\mu} \sim T^{3/2}$ и видим понижение химического потенциала по закону

$$\mu \sim -\frac{3}{2} T \ln \frac{1}{T}$$

И видим, что при больших температурах в знаменателе распределения Бозе-Эйнштейна можно пренебречь единицей и перевести распределение Бозе в распределение Максвелла-Больцмана

$$N_p = e^{\beta(\mu - \varepsilon_p)}$$

зависимость химпотенциала от температуры при низких температурах

Попробуем понижать температуру. Исследуется всё то же уравнение:

$$\int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^z e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{N}{T^{3/2}\nu V}$$

С понижением температуры при заданной плотности газа правая его часть растет, поэтому и левая должна расти, то есть знаменатель должен убывать, то есть химический

потенциал должен на плоскости (T, μ) приближаться снизу к оси абсцисс, и обращаться в нуль при температуре

$$T_c = \left(\frac{N}{\nu V J_{3/2}}\right)^{2/3} \qquad \text{где } J_{3/2} = \int\limits_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^z - 1} \simeq 2,3$$

Другое о химпотенциале

Как так, что с одной стороны для бозонов химпотенциал зависит от температуры, с другой - у нас у фотонов химпотенциал всегда равен нулю? (???)

(Не очень это понимаю. Типа не все бозоны одинаково устроены?)

Ω-потенциал

Исследуем Ω-потенциал бозе-газа:

$$\Omega = T \sum_p \ln\left[1 - e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}\right] \equiv T\nu V \int\limits_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \ln\left[1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}\right]$$

Проинтегрируем по частям и получим

$$\Omega = -\frac{2}{3}\nu V \int\limits_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$$

Сравним это выражение с энергией бозе-газа

$$E = \sum_p N_p \varepsilon_p = \nu V \int\limits_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$$

Так что можно записать, что

$$\Omega = -\frac{2}{3} E$$

И поскольку $\Omega = -pV$, получаем зависимость давления от энергии

$$p = \frac{2}{3} E/V$$

И для уравнения состояния $p(T)$ осталось только знать зависимость энергии от температуры

Проще найти ответ при высоких температурах, когда распределение Бозе-Эйнштейна переходит в распределение Больцмана, тогда

$$E = \nu V \int\limits_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon e^{\beta(\mu-\varepsilon)} = T^{5/2} \nu V e^{\beta\mu} \int\limits_0^\infty z^{5/2-1} dz e^{-z} = T^{5/2} \nu V e^{\beta\mu} \Gamma(5/2)$$

А нам уже известна при высоких энергиях формула полного числа частиц N, так что

$$\frac{E}{N} = \frac{\Gamma(5/2)}{\Gamma(3/2)} T = \frac{3}{2} T$$

И уравнение состояния имеет вид Менделеева-Клапейрона:

$$p = NT/V$$

и теплоемкость больI,мановскоГо газа

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}N$$

Когда имеет место бозе-конденсаI,ия и химический потенIиал равен нулю, энер- Гия Газа равна

$$E = \nu V \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \nu V T^{5/2} J_{5/2}, \quad J_{5/2} = \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^z - 1} \simeq 1.8$$

(Вклад в энергию дают только возбужденные частицы) отсюда находим при $T \leq T_c$ Давление

$$p = -\frac{\Omega}{V} = \frac{2}{3}\nu T^{5/2} J_{5/2}$$

и теплоемкость бозе-газа

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}\nu V T^{3/2} J_{5/2}$$

В качестве последнего вопроса получим матригу плотности и деального бозе-газа в представлении вторичного квантования. Для идеального газа операторная форма матрицы плотности есть стрельба из пушек по воробьям. Но для сравнения с

уравнение состояния

xз

5.4.2 Bose–Einstein Condensate

(пока по Пухову)

Бозе-конденсация

А если дальше понижать температуру, то уже невозможно, чтобы выполнялось исследуемое уравнение, потому что уже стабильно $\mu = 0$. А так как мы его получили из правила Бора-Зоммерфельда, то понятно, что нужно как-то иначе его применить. Так как в области низких температур число частиц на нижнем уровне N_0 очень велико, то следует заменять сумму на интеграл только для возбужденных состояний плюс число частиц на нулевом уровне

$$N = \sum_p N_p = N_0 + T^{3/2}\nu V \int_0^\infty dz \frac{z^{1/2}}{e^z - 1}$$

В итоге выражаем находим температурную зависимость числа N_0 :

$$N_0 = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right]$$

И по такому закону накапливается число частиц на нижнем уровне.
Такое явление называется "конденсацией Бозе-Эйнштейна".

Theory

Низкотемпературная термодинамика бозе-газа определяется способностью бозонов скапливаться в низколежащих одночастичных состояниях в больших количествах.

Это приводит к явлению бозе-конденсации, макроскопическому квантовому явлению, когда практически все атомы газа находятся в одном квантовом состоянии.

Из распределения Бозе (5.10) видно, что $\mu(0) = 0$, иначе на уровне $\varepsilon_{\text{р}} = 0$ число частиц станет отрицательным. (??)

По той же причине ясно, что $\mu(T) < 0$ при любой температуре.

Кроме того, дифференцируя уравнение, неявно задающее зависимость химического потенциала бозе-газа $\mu(T)$ от температуры:

$$N = BV \int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} - 1}$$

по температуре, получаем, что $(\partial\mu/\partial T) < 0$.

Всё это наводит на мысль, что кривая $\mu(T)$, подходя «снизу» к оси температур, может «уткнуться» в неё

не в нуле, а при конечной температуре T_B. Проверим, так ли это. Полагая в (6.24) $\mu = 0$ и $T = T_B$, получаем

$$N = BVT^{3/2} \int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}$$

Безразмерный интеграл в (6.25) равен $(n-1)!\zeta(n)$, где $\zeta(n)$ - дзетафункция Римана, $n = 1/2$, что численно составляет 2.315. Для температуры T_B, которую ввиду дальнейшего будем называть температурой бозе- конденсации, получаем

$$T_B = (2.315)^{-2/3} \left(\frac{N}{BV}\right)^{2/3} \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

Видно, что она же является характерной температурой вырождения идеального бозе-газа: $T_{\text{вир}} = T_B$.

А что будет при дальнейшем понижении температуры $T < T_B$? В силу сказанного выше, химический потенциал должен остаться нулём $\mu(T) = 0$. Казалось бы, можно повторить наши рассуждения ещё раз, в них ничего не поменяется, и мы из (6.25) снова получим$N = N \cdot (T/T_B)^{3/2}$. Как же это могло получиться, куда девалась часть частиц, которых уже не хва- тает в нашем интеграле для того, чтобы удовлетворить равенству (6.25)? Всё дело в том, как мы заменяем сумму по одночастичным состояниям на интеграл. Аккуратная запись правила суммирования такова:

$$\sum_{\mathbf{p}} \cdots \bar{n}_{\mathbf{p}} = \bar{n}_0 + \int\limits_0^\infty \cdots \bar{n}(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$$

В обычной ситуации на уровне$\mathbf{p} = 0$ (т. е. $\varepsilon_0 = 0$) сидит «дифференци- ально малое» число частиц. В нашем же случае на нулевом уровне скапливается макроскопически большое число частиц, которое в честь этого мы даже обозначим большой буквой $N_0 = \bar{n}_0$. Это как раз столько, сколько не хватает в (6.25)

$$N_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}\right)$$

Видно, что при $T < T_B$ в состоянии $\mathbf{p} = 0$ начинает скапливаться макроско- пически большое число частиц, а при $T = 0$ все частицы газа находятся в

конденсате. Конденсат - это не фракция, не прослойка в пространстве, а скопление частиц в нулевом состоянии по импульсу. Визуально газ остается прозрачным.

Теперь вычислим энергию газа - с ней подобных проблем не возникает. Поскольку $\varepsilon_0 = 0$ при $\mathbf{p} = 0$ дополнительного слагаемого в (6.27) нет и при $T < T_B$ получаем

$$E = BVT^{5/2} \cdot \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}$$

Безразмерный интеграл в (6.29) численно равен 1.78, так что

$$E \approx 0.77 \cdot NT \left(\frac{T}{T_B} \right)^{5/2}$$

а теплоёмкость равна

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \approx 1.92 \cdot N \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \sim T^{3/2}$$

Давление идеального бозе-газа

$$P \approx 1.15 \cdot BT^{5/2}$$

ниже температуры бозе-конденсации$T < T_B$ и не зависит от объёма. Это

означает, что изотермы бозе-газа содержат характерные «полки» при низ- ких температурах.

Всегда ли возможна бозе-конденсация? Безразмерный интеграл в (6.25) сходится только для трёхмерного случая $D = 3$.В случаях $D = 1, 2$ интеграл расходится, аT_B обращается в ноль. Таким образом, в двумерной и одномерной задаче бозе-конденсация невозможна.

Температура бозе-конденсации

(отдельно ее обсудим, разные особенности приведу)

D Bose Low-Temperature Expansions: One Dimension

The starting point for this calculation is the $d = 1$ case of Eq. (17c), that is,

$$\frac{1}{\tau^{1/2}} = \Gamma(3/2)\mathrm{Li}_{1/2}(z) \tag{109}$$

from which it follows that τ is

$$\tau = \frac{4}{\pi} \left(\mathrm{Li}_{1/2}(z) \right)^{-2} \tag{110}$$

D. 1 Series Expansion

We are interested in the behaviour at small τ. At $\tau = 0$ we have $z = 1$ (all particles in the ground state) and then as τ increases from zero, z decreases from 1 towards zero. So at low temperatures $z - 1$ is a small quantity so we shall (or at least Mathematica will) expand τ in powers of this:

$$\tau = \frac{4}{\pi^2}(z-1) - \frac{8\zeta\left(\frac{1}{2}\right)}{\pi^{5/2}}(z-1)^{3/2} + \frac{2\left(6\zeta\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \pi\right)}{\pi^3}(z-1)^2 + \\ + \frac{2\left(-8\zeta\left(\frac{1}{2}\right)^3 - 3\pi\zeta\left(\frac{1}{2}\right) + 4\pi\zeta\left(-\frac{1}{2}\right)\right)}{\pi^{7/2}}(z-1)^{5/2} + \cdots \tag{111}$$

where $\zeta()$ are Riemann zeta functions.

D. 2 Fugacity and Chemical Potential

This expansion is reversed, to give z as a power series in τ:

$$z(\tau) = 1 - \frac{1}{4}\pi^2\tau - \frac{1}{4}\pi^{5/2}\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\tau^{3/2} + \frac{1}{32}\pi^3\left(\pi - 6\zeta\left(\frac{1}{2}\right)^2\right)\tau^2 + \\ + \frac{1}{16}\pi^{7/2}\left(\pi\left(\zeta\left(\frac{1}{2}\right) + \zeta\left(-\frac{1}{2}\right)\right) - 2\zeta\left(\frac{1}{2}\right)^3\right)\tau^{5/2} + \cdots \tag{112}$$

corresponding to Eq. (37), and then, the chemical potential $\mu^*(\tau) = \tau \ln z(\tau)$ is

$$\mu^*(\tau) = -\frac{1}{4}\pi^2\tau^2 - \frac{1}{4}\pi^{5/2}\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\tau^{5/2} - \frac{3}{16}\pi^3\zeta\left(\frac{1}{2}\right)^2\tau^3 + \\ + \frac{1}{16}\pi^{7/2}\left(\pi\zeta\left(-\frac{1}{2}\right) - 2\zeta\left(\frac{1}{2}\right)^3\right)\tau^{7/2} + \cdots \tag{113}$$

corresponding to Eq. (35).
The Mathematica calculation of these results is given in the Notebook MOESM4_ESM.nb in Supplementary Information. It follows the steps outlined above.

E Bose Low-Temperature Expansions: Three Dimensions

The starting point for this calculation is the $d = 3$ case of Eq. (17c), that is,

$$\frac{1}{\tau^{3/2}} = \Gamma(5/2)\mathrm{Li}_{3/2}(z) \tag{114}$$

from which it follows that τ is

$$\tau = \frac{2}{3^{2/3}}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/3}\left(\mathrm{Li}_{1/2}(z)\right)^{-2/3} \tag{115}$$

The (reduced) Bose temperature τ_B is the $z = 1$ value of this expression

$$\tau_\mathrm{B} = \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right)^{-2/3} \tag{116}$$

We note that for all $0 < z < 1$ (the allowed range for z), Eq. (115) will give values of τ only greater or equal to τ_B. In other words the inversion of this equation will apply only when $\tau \geq \tau_\mathrm{B}$.

E. 1 Series Expansion

We are interested in the behaviour at small τ. For $\tau < \tau_{\mathrm{B}}$ we have $z = 1$ (macroscopic number of particles in the ground state) and then as τ increases τ_{B}, z decreases from 1 towards zero. So at low temperatures $1 - z$ is a small quantity so we shall (or at least
Mathematica will) expand τ in powers of this:

$$\begin{aligned}\tau = &\left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right)^{-2/3} + \frac{8\times 2^{1/3}\pi^{1/6}}{3\times 3^{2/3}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^{5/3}}(1-z)^{1/2} + \\ &+ \frac{4\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/3}\left(3\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)+10\pi\right)}{9\times 3^{2/3}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^{8/3}}(1-z) + \\ &+ \frac{2\times 2^{1/3}\pi^{1/6}\left(9\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\left(20\zeta\left(\frac{1}{2}\right)+3\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right)+320\pi\right)}{81\times 3^{2/3}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^{11/3}}(1-z)^{3/2}+\cdots\end{aligned} \tag{117}$$

Observe that the first term is the Bose temperature τ_{B}.

E. 2 Fugacity

We want to find z as a power series in $\tau - \tau_{\mathrm{B}}$ or, equivalently, as a power series in $(\tau - \tau_{\mathrm{B}})/\tau_{\mathrm{B}}$. From Eq. (117) we have

$$\begin{aligned}\frac{\tau-\tau_{\mathrm{B}}}{\tau_{\mathrm{B}}} =& \frac{4\pi^{1/2}}{3\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}(1-z)^{1/2} + \frac{\left(6\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)+20\pi\right)}{9\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2}(1-z) + \\ &+ \frac{\pi^{1/2}\left(9\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\left(20\zeta\left(\frac{1}{2}\right)+3\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right)+320\pi\right)}{81\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^3}(1-z)^{3/2}+\cdots\end{aligned} \tag{118}$$

This is a series for $(\tau - \tau_{\mathrm{B}})/\tau_{\mathrm{B}}$ in powers of $1 - z$. We reverse this to get $1 - z$ as a series in $(\tau - \tau_{\mathrm{B}})/\tau_{\mathrm{B}}$. And then subtracting this from 1 we have the series for $z(\tau)$:

$$z(\tau) = 1 - \frac{9\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2}{16\pi}\left(\frac{\tau-\tau_{\mathrm{B}}}{\tau_{\mathrm{B}}}\right)^2 + \frac{9\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2\left(3\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)+10\pi\right)}{64\pi^2}\left(\frac{\tau-\tau_{\mathrm{B}}}{\tau_{\mathrm{B}}}\right)^3+\cdots$$

corresponding to Eq. (74).

E. 3 Chemical Potential

The reduced chemical potential is $\mu^* = \tau \ln z$. But here we need to be careful with the powers of $\tau - \tau_{\mathrm{B}}$. So let us write

$$\mu^* = (\tau - \tau_{\mathrm{B}})\ln z + \tau_{\mathrm{B}}\ln z \tag{120}$$

The series for $\ln z$ from Eq. (119) is

$$\ln z(\tau) = -\frac{9\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2}{16\pi}\left(\frac{\tau-\tau_{\mathrm{B}}}{\tau_{\mathrm{B}}}\right)^2 + \frac{9\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2\left(3\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)+10\pi\right)}{64\pi^2}\left(\frac{\tau-\tau_{\mathrm{B}}}{\tau_{\mathrm{B}}}\right)^3+\cdots \tag{121}$$

then, doing the multiplications by $\tau - \tau_{\mathrm{B}}$ and by τ_{B}, adding and collecting the $\tau - \tau_{\mathrm{B}}$ powers give

$\mu^*(\tau) = -\frac{9\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2}{16\pi}\tau_{\rm B}\left(\frac{\tau-\tau_{\rm B}}{\tau_{\rm B}}\right)^2 + \frac{27\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2\left(\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)+2\pi\right)}{64\pi^2}\tau_{\rm B}\left(\frac{\tau-\tau_{\rm B}}{\tau_{\rm B}}\right)^3 + \cdots$
corresponding to Eq. (72).
The Mathematica calculation of these results is given in the Notebook MOESM5_ESM.nb in Supplementary Information. It follows the steps outlined above.

Другие вопросы о бозе-конденсате

Становится ли газ более или менее прозрачным, когда происходит бозе-конденсация?

(??? не знаю, пока на это не могу ответить.)

В каких материалах может быть конденсат Бозе-Эйнштейна?

(см. нобелевская премия мб 2003 за это)

Теплота фазового перехода

(из максимова задача)
Найдем теплоту фазового перехода Бозе-конденсации.
В окрестности T_c давление равно

$$p = -\frac{\Omega}{V} = \frac{2E}{3V} = \frac{2}{3}\nu\int\limits_0^\infty \varepsilon^{3/2}d\varepsilon\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}$$

$$= \frac{2}{3}\nu T^{5/2}\int\limits_0^\infty z^{3/2}dz\frac{1}{e^z e^{-\beta\mu}-1} = \frac{2}{3}T^{5/2}\nu\left\{J_{5/2} + \int\limits_0^\infty z^{3/2}dz\left[\frac{1}{e^z e^{|\beta\mu|}-1} - \frac{1}{e^z-1}\right]\right\}$$

$$= \frac{2}{3}T^{5/2}\nu\left\{J_{5/2} - \left(e^{|\beta\mu|}-1\right)\int\limits_0^\infty z^{3/2}dz\frac{e^z}{\left(e^z e^{|\beta\mu|}-1\right)\left(e^z-1\right)}\right\}$$

здесь последний интеграл на нижнем пределе при $|\beta\mu| \to 0$ не расходится.

Поэтому под знаком интеграла химическим потенциалом можно пренебречь и в линейном приближении по $|\beta\mu|$ получить

$$p = \frac{2}{3}T^{5/2}\nu\left\{J_{5/2} - |\beta\mu|J_p\right\}$$
$$J_p = \int\limits_0^\infty z^{3/2}dz\frac{e^z}{\left(e^z-1\right)^2} \simeq 3.47$$

Отсюда находим химический потенциал, как функцию температуры и давле- ния

$$\mu = \frac{3}{2}\frac{p}{T^{3/2}\nu J_p} - \frac{J_{5/2}}{J_p}T$$

Воспользуемся термодинамическим тождеством

$$d\mu = -sdT + \frac{V}{N}dp$$

Из этой формулы,прежде всего, можно найти критический объем (50). Кроме того, получаем энтропию, отнесенную к одной частице

$$s = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \frac{p}{T^{5/2}\nu J_p} + \frac{J_{5/2}}{J_p} = \frac{3}{2}\frac{1}{J_p}\left\{J_{5/2} - |\beta\mu| J_p\right\} + \frac{J_{5/2}}{J_p} = (74)$$
$$\frac{5}{2}\frac{1}{J_p}J_{5/2} - \frac{3}{2}|\beta\mu|$$

Поскольку ниже критической температуры $\mu = 0$, то ниже T_c энтропия равна нулю, и искомая теплота фазового перехода равна

$$q = \frac{5}{2}\frac{1}{J_p}J_{5/2}T_c \simeq 1.3T_c$$

В каких размерностях может быть конденсат Бозе-Эйнштейна? (!???!)

(не знаю, не особо про это думал)

5.4.3 Degenerate Bose Gas

Теория

В §§37, 38 мы рассмотрели весьма специальные случаи бозе-газа: фотонный газ и фоноиный газ. Рассмотрим теперь одноатомный бозе-газ в отсутствие внешнего поля при ннзких температурах.

Если пренебрегать квантованием энергии, то распределение Бозе–Эйнштейна может быть записано в виде

$$dN = AV\frac{\varepsilon^{1/2}dz}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1},$$

Где

$$A = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/g}, \quad g = 1.$$

Заметим прежде всего, что химический потенциал газа бозонов не может быть положительным, так как иначе при $\varepsilon = \mu$ выражение для dN имело бы полюс, и ннтегралы, выражающие полное число частнц и энергию

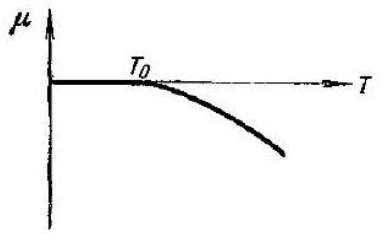
$$N = AV\int_0^\infty \frac{e^{1/z}d\varepsilon}{e^{(e-\mu)/kT} - 1},$$
$$U = AV\int_0^\infty \frac{e^{3/2}d\varepsilon}{e^{(e-\mu)/kT} - 1},$$

расходились бы, а при $\varepsilon < \mu$ выражение для dN стало бы отрицательным. Поэтому $\mu \leqslant 0$.

Как видно из формулы (43.3), химический потенцнал уменьшается по абсолютной величине при понижении температуры. Действительно, днфференцнруя это соотношение при $N = \text{const}$, получим

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_N = -\frac{1}{T}\frac{\int\limits_0^\infty}{\int\limits_0^\infty \frac{(\varepsilon-\mu)\varepsilon^{1/0}e^{(\varepsilon-\mu)/kT}}{\left(e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1\right)^2}d\varepsilon}\frac{\varepsilon^{1/2}e^{(\varepsilon-\mu)/kT}}{(e^{(\varepsilon-\mu)/kT-1)^2}d\varepsilon} < 0,$$

так как подынтегральные функции в числителе и знаменателе поло-



Pric, 52.

жительны. Введем в интегралах (43.3)
и (43.4) замену переменных $/kT = x$:

$$N = AV(kT)^{3/2}\int\limits_0^\infty \frac{x^{4/z}dx}{e^{x-\mu/kT}-1},$$

$$U = AV(kT)^{5/2}\int\limits_0^\infty \frac{x^{3/2}dx}{e^{x-\mu/kT}-1}.$$

Формула (43.5) определяет неявно хнмический потенциал как функцию плотгюсти числа частиц N/V и температуры T. При некоторой температуре T_0, которая определяется равенством

$$\bar{V} = A\,(kT_0)^{3/2}\int\limits_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{e^x-1},$$

химический потенцнал обратится в нуль (рнс. 52). Интеграл в (43.7) вычислен в «Математическом приложении», п. Е, и равеи

$$\int\limits_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{e^x-1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\xi\left(\frac{3}{2}\right) = 2,33,$$

где $\zeta(x) = \sum_{n=1}^\infty n^{-x}$ - функция Римана.

В результате получаем, подставляя значение A из (43.2),

$$kT_0 = 0,084\frac{k^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/s}.$$

Так как $(\partial\mu/\partial T)_N < 0$, то при $T < T_0$ уравнение (43.5) относительно μ не имеет отрицательных решений. Но оно не имеет, как мы видели, и положнтельных решений. Следовательно, при $T < T_0$ химический потенциал μ должен оставаться постоянным и равным нулю. Однако при $\mu = 0$ правая часть равенства (43.5) есть убывающая функция температуры, в то время как в левой части N есть заданное число, и мы приходим к кажущемуся парадоксу. Этот парадокс связан с тем, что формулы (43.1), (43.3) получены из соотношений

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(e_i-\mu)/kT}-1},$$
$$N = \sum_i \frac{gl}{e^{(e_i-\mu)/kT}-1}$$

заменой суммирования интегрированием. При этом первый член суммы заменяется выражением (при $\mu = 0$)

$$AV \int_0^{\varepsilon'} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{8/kT}-1} = AV(kT)^{8/q} \int_0^{\varepsilon'/kT} \frac{x^{1/2}dx}{e^x-1}$$

(ε' - некоторая, лежащая между $\varepsilon_1 = 0$ и ε_2 энергия, точное значсние которой несущественно). Мы видим, что этот вклад стремится к нулю при $T \to 0$. Однако ясно, что с понижением температуры бозоны должны скапливаться в состоянии $\varepsilon_1 = 0$ и при $T = 0$ все они окажутся в этом состоянии. Это обстоятельство проявляется в том, что при $\mu \to 0$ все члены в выражении (43.10) для N стремятся к нулю, а первый член ($\varepsilon_1 = 0$) стремнтся к бесконечности. На самом деле этот член должен быть конечным и равным полному числу частиц N. Устремляя μ не к нулю, а к макроскопически малому значению - g kT/N, мы можем сделать первый член суммы конечныц и равным N.

Переход от суммирования к интегрированию тем не меиее законен для всех уровней, кроме самого нижнего. Поэтому при $T < T_0$ полное число частиц N^* с энергиями $\varepsilon > 0$ определяется по формуле (43.3), если положить в этой формуле $\mu = 0$ (для всех уровней, кроме $\varepsilon_1 = 0$, значением $\mu = -g_1 kT/N$ можно пренебречь по сравнению с ε_i):

$$N^* = AV \int_0^{\infty} \frac{e^{1/2}de}{e^{e/kT}-1} = AV(kT)^{8/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}dx}{e^x-1}$$

Отсюда, сравнивая с (43.7), получнм

$$N^* = N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{a/2}.$$

Очевидно, остальные частицы будут иметь энергию $\varepsilon_1 = 0$

$$N_1 = N - N^* = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2}\right].$$

П Пр $T \to T_0$ имеем $N_1 \to 0, N^* \to N$, все частицы имеют положительные энергнн. C поннжением температуры шиже T_0 пачинается переход на основной уровень $\varepsilon_1 = 0$ и при $T \to 0°$К имеем $N_1 \to N$, $N^* \to 0$, все частицы оказываются на основном уровне. Таким образом, кажущееся уменьшение полного числа частиц при $T < T_0$ связано с накоплением частиц в состоянии с $\varepsilon_1 = 0$. Это явление носит название конденсации Бозе-Эйнштейна. Ясно, однако, что речь идет о «конденсации» на основной энергетический уровень в энергетическом пространстве, а не о реальной коиденсации газа.

Энергия газа определяется частицами с $\varepsilon > 0$. Из (43.4) получим при $T < T_0$

$$U = AV(kT)^{\tilde{a}/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2}dx}{e^x-1}.$$

Вычисляя интеграл (см. «Математическое приложение», формула (Е.4)), нмеем

$$\int_0^\infty \frac{x^{8/2}dx}{e^x-1} = K_{3/2} = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,78,$$

откуда находим

$$U = 1,78AV(kT)^{5/2} = 31,6\frac{m^{3/2}(kT)^{5/2}V}{h^3}.$$

Покажем, что для газа свободных бозонов в точке конденсации теплоемкость C_V меняется непрерывно. Цнфференцируя выражение (43.6) для внутренией энергии по температуре, найдем

$$C_V = AV(kT)^{2/2}\left[\frac{5}{2}k\int_0^\infty \frac{x^{3/2}dx}{e^{x-\mu/kT}-1} + \left(\mu' - \frac{\mu}{T}\right)\int_0^\infty \frac{x^{3/2}e^{x-\mu/kT}}{\left(e^{x-\mu/kT}-1\right)^2}dx\right].$$

Так как при $T = T_0$ химический потенциал μ меняется непрерывио (предель μ при стремлении T к $T_0 - 0$ и к $T_0 + 0$ оба равны нулю), то для скачка теплоемкости в точке конденсачии имеем

$$[C_V] = C_V(T_0+0) - C_V(T_0-0) = AV(kT_0)^8/2\mu'(T_0+0)\int_0^\infty \frac{x^3/a_e x}{(e^x-1)^2}.$$

Для нахождения $\mu'(T_0+0)$ (в дальнейшем для краткости обозначим μ_0'), дифференцируем по температуре выражение (43.5), справедлнвое для полного числа частиц N справа от точки нонденсации ($T > T_0$). Находим

$$\frac{3}{2}k\int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{e^{x-\mu/kT}-1} + \left(\mu' - \frac{\mu}{T}\right)_0^\infty \frac{x^{1/2}e^{x-\mu/kT}dx}{\left(e^{x-\mu/kT}-1\right)^2} = 0.$$

При $T \to T_0 + 0$ получаем

$$\mu_0' = \lim_{T\to T_0+0}\mu' = -\lim_{T\to T_0+0}\frac{\frac{3}{2}k\int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{e^{x-\mu/kT}-1}}{\int_0^\infty \frac{x^{1/k}e^{x-\mu/kT}dx}{\left(e^{x-\mu/kT}-1\right)^2}} = 0,$$

так как интеграл, стоящий в знаменателе, расходится на нижнем пределе (подынтегральная функция $\sim x^{-3/2}$), в то время как интеграл в числителе сходится. Следовательно, для газа свободных бозонов кривая $\mu(T)$ рис. 52 подходит в точке T_0, имея горизонтальную касательную.

Итак, согласно формулам (43.17) и (43.18) имеем $[C_V]_{T_0} = 0$, т. е. скачок теплоепкости в точке бозе-конденсации газа свободных бозонов равен нулю. Можно показать (см. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшнц «Статистическая физнка», задача k\$59), что производная $(\partial C_V/\partial T)_V$ в точке конденсации имеет конечный скачок и конденсация Бозе-Эйнитейна представляет собой (в отсутствие внешнего поля) фазовый переход третьего рода.

Рассмотрим теперь бозе-газ, находящийся во внешнем поле. Мы ограничимся случаем одномерпого поля $U(z)$, определенного в полупространсгве. $0 \leqslant z \leqslant \infty$, и нормированного условием $u(0) = 0$. Формулы (43.3), (43.4) следует теперь Ьисать в виде

$$N = \frac{4\pi\sigma}{h^3}\iint \frac{p^2dpdz}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1},$$
$$U = \frac{4\pi\sigma}{h^3}\iint \frac{\varepsilon p^2dpdz}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1},$$

где $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + u(z)$ и $\sigma = \iint dxdy$. Перейдем в формулах (43.19), (43.20) к интегрированию по перенвнныli и z. Акобиан перехода к (ε, z)-плоскости есть

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right) = \sqrt{\frac{m}{2[\varepsilon - U(z)]}}$$

и для N и U получаем из (43.19), (43, 20) выражения

$$N = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kr} - 1},$$

$$U = \int_0^\infty \frac{e\rho(e)de}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}.$$

Плотность числа состояний $\rho(\varepsilon)$ уже не выражается формулой $AVe^{1/2}$, справедЛивой в отсутствие поля, а равна

$$\rho(\varepsilon) = B \int_0^{\tilde{u}(\varepsilon)} \sqrt{\varepsilon - \tilde{u}(z)}dz_1$$

где $\hat{u}(\varepsilon)$ - функция, обратная ⊮ (z), и $B = \frac{4\sqrt{2}\pi\sigma m^{3/2}}{h^3}$.

Темпсратура конденсации при наличии поля определяется формудой

$$N = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_0} - 1} = kT_0 \int_0^\infty \frac{\rho\left(kT_0x\right)dx}{e^5 - 1}.$$

Формулы для скачка теплоемкости и для величины μ_0' имеют вид

$$[C_V]_{T_0} = kT_0\mu_j' \int_0^\infty \frac{x\rho\left(kT_0x\right)e^x dx}{\left(e^x - 1\right)^2},$$

Шзучим вопрос о сходимости ннтегралов, входящих в формулы (43.25) в (43.26), при малых x. Как видно из (43.23), при малых x и $\varepsilon = kTx$ существеннн только малые знапения z. Пусть при малых z потендиал U (z) стремнтся к нулю, Kak $z^n (n > 0)$, т. е. $U(z) = az^n$.

Тогда $\tilde{u}(e) = (e/a)^{1/n}$, и по формуле (43, 23) находим

$$\rho(\varepsilon) = B \int_0^{\left(\frac{\varepsilon}{a}\right)^{1/n}} \left(\varepsilon - az^n\right)^{1/2} dz.$$

Следовательно, при малых 8 плотность числа состояний имеет порядок $\rho(\varepsilon) \sim e^{1/z+1/n}$. Подынтегранвная функция в ннтеграпе, стонщем в знаменатеге фориулы (43.26), имеет порядок (при $\mu \to 0$)$x^{-3/8+1/n}$ и интеграл сходится при $n < 2$. Для таких потенциалов $\mu_j' \neq 0$, существует скачок теплоемкости в точке бозе-конденсации, и мы имеем дело с фазовым переходом второго рода. Дли потенцналов, убывающих при $z \to 0$, как z^2 или быетрее, фазовый переход при $T \to T_0$ остается, как и для газа свободных бозонов, переходом третьего рода. Высистение скачка $(\partial C_V/\partial T)_V$ в точке конденсации (см. [24]) показывает, что этот скачок бесконечен. В этом отношении газ свободных бозонов представляет собой исключительный случай, когда скачок $(\partial C_V/\partial T)_V$ оказывается конечным,

Рассмотрим в качестве илліюстрации бозе-газ в однородном поле $u(z) = fz$, где $\hat{f}$ - постоянная. Нмее согласно (43.23)

$$\rho(\varepsilon) = B\int_0^{\varepsilon/f}(\varepsilon - fz)^{1/a}dz = \frac{2Be^{9/a}}{3f}$$

Подставияя в (43.24), находим температуру конденсапши

$$\frac{2B}{3f}(kT_0)^{5/2}\int_0^{\infty}\frac{x^{3/z}dx}{e^x-1} = N,$$

отк уда

$$kT_0 = \left(\frac{0,084fN}{B}\right)^{2/s} = \left(0,047\frac{fNh^3}{\sigma m^{n/8}}\right)^{8/s}.$$

Подставляя в $(43,26)$ значение $\rho(\varepsilon)$ и численные значения интегралов, находим μ,

$$\mu_j' = -\frac{5}{2}k\frac{\int_0^{\infty}\frac{x^{3/2}dx}{e^x-1}}{\int_0^{\infty}\frac{x^{3/2}e^xdx}{(e^x-1)^2}} = -1,28k$$

п, наконец, из (43.25), учитывая формулу (E.6) «Математического прилохения»; nолучим

$$[C_V]_{T_0} = -(kT_0)^{5/2}\,1,28\frac{2B}{3f}k\int_0^{\infty}\frac{x^{5/e^x}dx}{(e^x-1)^2} = -3,19Nk$$

Вернемся к рассмотрению бозе-газа в отсутствие поля и найдем теплоємкость, энтропию и давление газа при $T < T_0$. Днфферени. щруя выражение (43.15) для внутренией энергии по температуре, НаХОН НМ

$$C_V = \frac{5U}{2}\frac{U}{T} = 79\frac{m^{3/2k^{5/2}VT^{3/2}}}{h^3}$$

и с помощвю формулы (43.8) получаем

$$C_V = 1,92Nk\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

Для нахождения энтропии и давления определим предварительно Ω-потенциал:

$$\Omega = -\frac{2}{3}U = -21\frac{m^{2/e}(kT)^{5/s}V}{h^3},$$

откуда

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{N,V} = -\frac{5}{2}\frac{\Omega}{T} = 52,5\frac{m^{3/2}k^{5/2}T^{3/2}V}{h^3}.$$

Сравнивая с (43.30), получаем

$$S = \frac{2}{3}C_V = 1,28Nk\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}.$$

Для давления находим выражение

$$P = -\frac{\Omega}{V} = 21\frac{m^{3/2}(hT)^{5/2}}{h^3}.$$

Таким образом, энтропия и теплоемкость бозе-газа стремятся к нулю при $T \to 0°\text{K}$ в согласии с теоремой Нернста, а давление его не зависит от объема. В этом отношении бозе-газ сходен насыщенным паром. Это сходство объясняется тем, что «конденснрованные» атомы в состоянии с $\varepsilon_1 = 0$ не обладают импульсом и не вносят вклада в давление.

Реально конденсацию бозе-газа наблюдать не удается, так как уже при температуре значительно выше T_0 бозе-газ превращается в жидкость, в которой нельзя пренебрегать взаимодействием между молекулами, как это делалось при рассмотрении идеального бозегаза. Нитересно, однако, отметить, что еднственная бозе-жидкость, существующая при температурах, близких к $0°\text{K}, \text{He}_z^4$, имеет при температуре 2,19° К точку фазового перехода (образование сверхтекучего гелия) и эта температура близка к температуре T_0, рассчитанной по формуле (43.8) в пренебрежении взаимодействием молекул. Мы рассмотрим в $ 61 теорию неидеального бозе-газа и увидим, что онд действительно приводит к свойству сверхтекучести.

Подчеркнем в заключение существенное различие в поведении при низких температурах газа бозонов и газа классических (различимых) большмановских частиц. И для тех и для другнх принцип Паули не имеет места, и поэтому с понижением температуры и те и другие частицы должны скапливаться на нижием энергетическом уровне $\varepsilon_1 = 0$. Однако в классическом газе доля частиц, находящихся на нулевом уровне, равна

$$\frac{g_1}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \approx \frac{g_1}{AV(kT)^{3/2}\int_0^\infty x^{1/3}e^{-x}dx}.$$

(??? степень там не видна, голову нужно включать)

Как мы уже подчеркивалн в $30, статистическая термодинамика есть асимптотическкая теория, выводы которой справедливы при $N \to \infty$ и $V \to \infty$. Поэтому доля частиц, определяемых уравнением (43.35), при любых конечных температурах должна рассматриваться как нулевая. В противоположность этому, в газе бозонов доля частнц, находящихся на нулевом уровне, как следует из формул (43.7), (43.9), равна

$$\frac{g_1\left(e^{-\mu/kT}-1\right)^{-1}}{2,33AV(kT)^{3/g}},$$

и еще для конечных температур TST_0 при макроскопически малом химическом потенциале $\mu \approx -g_1kT/N$ эта доля становится порядка величины $\frac{N}{2,33AV(kT)^{3/2}}$ и, следовательно, макроскопически больцюй (сравнимой с единицей). Таким образом, конденсация БозеЭйнштейна представляет собой явление специфическое для бозонов, связанное с принципом неразличимости частиц и особыми свойствами распределения Бозе-Эйнитейна.

Какие газы или жидкости могут иметь явление бозе-конденсации (??)

(?? висит вопрос)

О следующем порядке приближения (??????)

(очень непонятно, как там следующий порядок считать, потому что очень много чего было приближено, особенно хим потенциал. в прочем, это вообще не нужно, просто для полноты когда-то мб додумаю)

5.4.4 Density Matrix for Bose Gas

Найдем матрицу плотности бозе-газа в представлении вторичного квантования для сравнения с теорией неидеального бозе газа. В представлении чисел заполнения матрица плотности Гиббса подсистема частин в состоянии p имеет вид

$$\hat{\rho}_p = \frac{1}{Z_p} e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)\hat{n}_p} = \frac{1}{Z_p} \sum_n |n\rangle e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)n} \langle n|, \quad Sp\hat{\rho}_p = 1$$

Отсюда непосредственно получаются формулы (17) и (23):

$$Z_p = Sp e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)\hat{n}_p} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)n}$$

$$\langle \hat{n}_p \rangle = Sp\left[e^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)\hat{n}_p}\hat{n}_p\right] = \frac{1}{Z_p}\sum_{n=0}^{\infty}\left[ne^{-\beta(\varepsilon_p-\mu)n}\right]$$

5.4.5 Other General Properties of Bose Gas

уравнение состояния при переходе через точку конденсации

Найдем уравнение состояние бозе-газа при перехоле через точку бозеКонленсации в переменных $(p,T),(p,V)$ и (V,T).

Изохора (p,T). температуры при фИксированном объеме от закона (45) при $T > T_c$ постепенно превратцается в (42)

Изотерма (p,V). Зависимость давления от объема при фиксированной температуре, характерная д,ля больI,мановского газа ($p \sim V^{-1}$) с уменьшением объема приближенно сохраняется вплоть Ло критического объема (см. (31))

$$V_c = \frac{N}{\nu J_{3/2} T^{3/2}}$$

Согласно (45) при дальнешем уменьшении объема давление не меняется (увеличение плотности частиI компенсируется выпалением частиI в Бозе-конденсат). Изобара (V,T). При постоянном давлении с понижением температуры газ сжимается вплоть до объема (50). А затем скачком, как при обычном фазовом переходе первого рода, происходит сжатие до нулевого объема, Поскольку ниже критической температуры илеальный бозе-газ имеет бесконечную сжимаемость

$$\frac{\partial V}{\partial p} = \infty$$

среднее число частиц и флуктуация

Найдем среднее число частиц и их флуктуацию.

$$\langle n_p \rangle = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} ne^{-\beta n(\varepsilon_p-\mu)}}{Z_p} = -\frac{T}{Z_p}\frac{\partial Z_p}{\partial \mu} = N_p = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)}-1}$$

$$\langle n_p^2 \rangle = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} n^2 e^{-\beta n(\varepsilon_p-\mu)}}{Z_p} = \frac{T^2}{Z_p}\frac{\partial^2 Z_p}{\partial \mu^2}$$

$$\left\langle (\delta n_p)^2 \right\rangle = \left\langle n_p^2 \right\rangle - \left\langle n_p \right\rangle^2 = \frac{T^2}{Z_p}\frac{\partial^2 Z_p}{\partial \mu^2} - \left(\frac{T}{Z_p}\frac{\partial Z_p}{\partial \mu}\right)^2 = T^2 \frac{\partial}{\partial \mu}\left(\frac{1}{Z_p}\frac{\partial Z_p}{\partial \mu}\right) = -T\frac{\partial \left\langle n_p \right\rangle}{\partial \mu} = N_p(1+i$$

$$\frac{\left\langle (\delta n_p)^2 \right\rangle}{\left\langle n_p \right\rangle^2} = \frac{1+N_p}{N_p} = e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)}$$

Относительная флуктуатия чисел заполнения Бозе-частин больше единицы. Удивляться этому не стоит, поскольку свойство уменьшения относительной дисперсии с ростом числа частиц как $1/N$ (закон больших чисел) относится только к системам, составленным из большого числа независимых подсистем.

5.4.6 2D Bose gas

5.4.7 1D Bose gas

5.5 Bose Gases: Real Examples and Features

5.5.1 Equilibrium Radiation (Photon Gas)

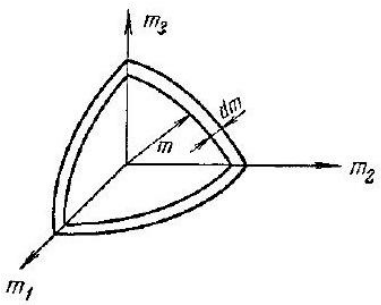
Теория

С точки зрения классической физики равновесное излучение в полости представляет собой систему стоячих волн с разнымн частотами v, направлениями распространения и поляризациями. Мы ставнм своей целью решить задачу, которая не могла быть решена средствами феноменологической термодинамики (см. §16): найти спектральную плотность энергии излучения $\rho(v, T)$.

Мы будем нсходить из так называемого закона равнораспределения энергии по степеням свободы, который будет доказан в & 42. Согласно этому закону каждая колебательная степень свободы (каждая элементарная волна) вносит в среднюю энергию вклад, равный kT. Ввиду этого для получения $\rho(v, T)dv$ надо найти число различных стоячих волн в единице объема с частотами в ннтервале от v до $(v + dv)$ и умножить это число на kT. Допустим для простоты, что полость представляет собой куб с ребрами длины l, орнентироваиными вдоль координатных осей (ясно, что результат не может завнсеть от формы полости).

Уравнение стоячей волны имеет внд

$$y = A\sin(fr + \delta), \quad (37.1)$$



Рнс, 48.

где под y можно понимать лнбо электрическое, либо магнитное поле волны, f представляет собой волиовой вектор, направление которого совпадает с направлением

распространения волны, а модуль равен $f = 2\pi/\lambda = 2\pi\nu/c, \delta$ - надальная фаза и A - амплитуда волны. Наложим периодические граничные условия, которые заключаются в том, что на протяжении каждого из ребер полости укладывается целое число волн (физически это следует из того, что в зависимости от отражающих свойств стенок на стенках должны находиться либо узлы, либо пучности стоячих волн). Отсюда получаются условия

$$f_i l = m_i 2\pi, \quad i = 1, 2, 3, \quad m_i = 0, \pm 1, \pm 2, ...$$

$)f_i$ - проекции волнового вектора). Частоты волн принимают, следовательно, квантованные значения

$$v = \frac{cf}{2\pi} = \frac{c}{l} m = \frac{c}{l}\sqrt{m_1^2 + m_3^2 + m_3^2}.$$

Введем пространство чисел m_1, m_2, m_3 (рис. 48). Обозначнм через dn (v) цисло различных волн с частотами в интервале от v до $(v + dv)$, равное удвоенному (за счет двух независнмых поляризацнй) числу точек с целочисленными координатами m_i, лежащих между сферами с радиусами m и $(m + dm)$. Так как на каждую такую точку приходится куб с объемом, равным единице, то искотое число точек равно с большой точностью объему, заключенному между указанными сферами. Поэтому

$$dn(v) = 2 \cdot 4\pi m^2 dm = \frac{8\pi l^3}{c^3} v^2 dv.$$

Полагая в этом выражении $l^3 = V = 1$ и умножая на kT, находим спектральную плотность энергии излучения

$$\rho(v, T) = \frac{8\pi kT}{c^3} v^2$$

Эта формула выражает закон Релея - Джинса. Мы обсуждали физическне следствия этого закоиа в & 16 и виделн, что формула (37.5) физически несостоятельна и приводит к так иазываемой ультрафнолетовой катастрофе $\left(\int\limits_0^\infty \rho(v, T) dv$ расходится на верхнем пределе).

Рассмотрим теперь излучение как газ световых квантов, или фотонов, которые обладают следующнми свойствами. Фотоны двнжутся со скоростью света в вакууме c и поэтому представляют собой безмассовые частицы, $m = 0$ (это следует хотя бы из формулы для энергии $E = mc^2/\sqrt{1 - v^2/c^2}\Big)$. Связь энергии с импульсом, нмеюцая для «обычных» частиц (у которых $m \neq 0$) вид $E^2 = m^2c^4 + p^2c^2$, для фотонов принимает вид $E = cp$. Фотоны имект целочисленный спин (равный единице) и поэтому авляются бозонгамн. Это значит, что число фотонов в элементарной ячейке не ограничено и может принимать любые значения. Более того, так как фотоны непрерывно нзлучаются и вновь поглощаются стенками полости, то полное число фотонов не фиксировано и условие $\sum\limits_i N_t = N$ для фотонного газа не имеет места. Поэтому множитель Латранжа α и связанный с ним химический потенциал μ должны быть для фотонного газа положены равными иулю. Таким образом, распределение Бозе - Эйнштейна для фотонов имеет вид

$$dN = \frac{2d\Gamma}{a\,(e^{\varepsilon/kT} - 1)}.$$

Подставляя $d\Gamma = 4\pi p^2 dp dV$, нитегрируя по координатам и полагая объем V, равным единице, получим для числа фотонов в едниде оббъема с импульсами в интервале от p до $(p + dp)$ или энергиями в интервале от ϵ до $(\varepsilon + d\varepsilon)$ выражение

$$dN = \frac{8\pi}{a}\frac{\rho^2 dp}{e^{\varepsilon/kT}-1} = \frac{b\pi}{c^3 a}\frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT}-1}.$$

Воспользуемся теперь формулами Планка, связывающими энергию и импульс фотона частотой световой волиы $\varepsilon = hv, p = hv/c$. Эти формулы являются выражением корпускулярио-волнового дуализма света, а множитель h представляет собой своеобразный Iгереводный множитель от волнового описания к корпускулярному. Выражение (37.7) принимает теперь вид

$$dN(v) = \frac{8\pi h^3}{c^3 a}\frac{v^a dv}{e^{hv/\hbar T}-1}.$$

Спектральную плотность энергии получим, умножая dN/dv на hv:

$$\rho(v,T) = \frac{8\pi h^4}{c^3 a e^{hv/kT}-1}.$$

Рассмотрнм два предельных случая. В области малых частот, когда $hv \ll kT$, разлагая экспоненту в знаменателе, находим

$$\rho(v,T) = \frac{8\pi h^3 kT}{v^3 a}v^2.$$

Естественно, что в этом предельном случае низкоэнергетических фотонов, корпускулярные свойства света не проявляются и получается формула, по существу совпадающая с классической формулой Релея - Джинса. Сравнивая формулы (37.5) и (37.10), мы находим выражение для объема ячейки a:

$$a = h^3.$$

Уравнение (37.9) принимает теперь ВНд

$$\rho(v,T) = \frac{8\pi ht}{c^3}\frac{v^3}{e^{hv/kT}-1}.$$

Эта формула носит название фор-

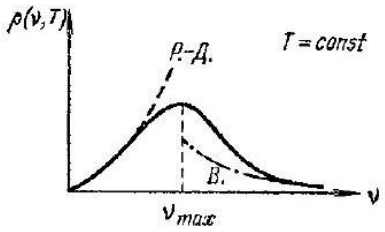


Рис. 49. мульь Планка и хорошо согласуется с опытом во всем интервале частот от 0 до ∞. В противоположном предельном случае, когда $h\vartheta \geqslant kT$, формула Планка переходит в формулу

$$\rho(v,T) = \frac{8\pi h}{c^3}v^9 e^{-hv/hT},$$

которая была предложена Вином и хорошо согласуется с опытом В области больцих частот.

На рие. 49 изображена зависимость ρ от чаетоты v при фиксированной температуре согласно формуле Планка (сплошная линия). Доя сравнения штрнховой линией изображена зависимость ρ от v согласно формуле Релея - Джннса (Р. - Д.) и

штрнх-пунктирной линией - согласно формуле Вина (В.). Формула Планка позволяет найтн численное значение постоянных a и b в законе Стефана - Больцмана и в законе смещения Вина соответственно.

Проинтегрировав формулу Планка для плотности энергии излучения, получим энергию излучения на всех частотах (объемную плотность энергии)

$$u(T) = \int_0^\infty \rho(v,T)dv = \frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty \frac{v^3 dv}{e^{hv/kT-1}} = \frac{8\pi k^1}{h^3c^3}K_3T^3,$$

где (см. «Математическое приложение», формула (Е.2))

$$K_\text{s} = \int_0^\infty \frac{x^3dx}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Окончательно получаем

$$u(T) = aT^4,$$

где постоянная закона Больцмана а равна

$$a = \frac{8\pi^5k^4}{15h^3c^3}.$$

Подставляя численные данные, можно убедиться, что (37.15) прекрасно согласуется с экспериментальным значением a.

Замегим, что если записать закон Стефана - Больцмана в виде

$$u(T) = a'(kT)^4$$

(перейти к температуре, измеренной по энергетической шкале), то для постояпной a' получим выражение

$$a' := \frac{8\pi^5}{15h^3c^3} = \frac{\pi^3\alpha^3}{15e^6},$$

где $\alpha = 2\pi e^2|ch$ - постоянная тонкой структуры. Дирак обнаружил (неопубликованное сообщение, что полученное выражение с огромной точностью (до пяти десятичных знаков) совпадает со следующим:

$$a' = \frac{1}{(4.\pi e)^\circ}.$$

Отсюда для величины обратной постоянной тонкой структуры имеен следующее приметательное выражение:

$$\frac{1}{\alpha} = \varepsilon 137 = (4\pi)^2\left(\frac{\pi^2}{(1\cdot 3\cdot 5}\right)^{1/3},$$

которое оказывается справедливым с колоссальгой точностью. Это совпадение Дарак интерпретирует сгедующим образом. В классической элекгродинамихе (так же, впрочем, как и в современной квантовой электродинамике) квантование электрического заряда является признесенным извне, чужеродяым понятием, т. е. с точки зрения электроднпамики электрон мог бы иметь и сколь угодпо малый заряд. Но при $e \to 0$ мы имели бы $a' \to \infty$. Будущая теория элементарных частиц должна выиснить причины

квантования заряда и установить снысл соотношения $/2\pi e^2 = 137$, связывающего релятивизм (c), квантование (h) п теорыю элементарных частиц (e).

Вместе с тем есть основанне думатт, что в этой будуцей теории и выражения для $a'(37.16)$ и деля $1/\alpha(37.17)$ перестанут быть простыми совпадениями и получат рациональное обьяснение.

LLля нахождения постоянной в законе смещения отыскиваем по обьтным правилам максимум выражкния (37.11). Нмеем

$$\frac{\partial \rho}{\partial v} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{v^2}{e^{hv/kT} - 1} \left[3 - \frac{\frac{hv}{kT} e^{hv/kT}}{e^{hv/kT} - 1} \right].$$

Частоту, соответствующую максимуму $\rho(v, T)$, получим, приравнивая нулю выражение в скобках. Вводя переменную $y = hv_m/kT$, находим уравнение

$$3\left(e^y - 1\right) = ye^y,$$

которое имеет однн корень, равный приблнженно $y = 2,85$. Отсюда погууаем закон смещения Вина в форме

$$\frac{v_m}{T} = b,$$

где постоянная b равна $2,85k/h$.

В заключение этого параграфа выведем формулу, связывающую давление излучения с объемной плотностью энергни

$$P = \frac{1}{3} u(T),$$

которой мы пользовались в 16 при изучении термодинамических свойств равновесного излучения. Так как выражение для внутренией энергии мы нашли в «чужих» переменных T, V ($U = aT^4V$), то для нахождения уравнения состояния $P = P(V, T)$ (а также энтропии излучения) удобно перейти к Ω-потенциалу. Пользуясь формулой (36.16), получаем

$$\Omega = -\frac{1}{3} U = -\frac{1}{3} u(T) V,$$

откуда находим

$$P = -\frac{\Omega}{V} = \frac{1}{3} u(T) = \frac{aT^4}{3},$$
$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3} u'(T) V = \frac{4}{3} aT^3 V.$$

5.5.2 Thermal Motion in Crystals. Phonon Gas

Теория

Статистическая теория теплового движения кристаллов во многих отношениях напоминает теорию светового излучения. Это связано с тем, что тепловое движение атомов (ионов, молекул) кристаллической решетки с хорошим приближением может рассматриваться как набор малых (гармонических) колебанй. Так как колебания атомов являотся благодаря сильному взаимодействию связанными, то это значит, что тепловое движение в кристаллической решетке представляет собой суперпозицию нормальных колебаний решетки или плоских монохроматических волн с разными частотами v_i и направлениями распространения.

Однако волны в кристалле во многих отношениях существенно отличаются от электромагннтных волн. Прежде всего электромагнитные волны поперечны и обладают двумя независимымн состояниями поляризации. В олнчие от этого волны в кристалле могут быть как поперечными (с двумя независнмыми поляризациями), так и продольиыми. Во-вторых, что еще более существенно, иабор электромагнитных волн не ограничен по частотам и существуют волны со сколь угодно большими частотами. Для волн в кристаллее из-за дискретности решетки длииа волны не может быть меныше минимального расстояния a между атомами $\lambda_{\min} \sim a$ и, следовательно, частота не может превышать значения $v_{\max} \sim u/\lambda_{\min} \sim u/a$ (u - средняя скорость распространения волн). Поэтому общее число различных волн в кристалле коненно и определяется нислом колебательных степеней свободы кристалла. Полное число различных колебаний равно $(3N-6)$ (из полного числа степеней свободы $3N$ надо вычесть три поступательные и три вращательные степени свободы твердого тела как целого), где N - число атомов или ионов в кристалие (атомы рассматриваются при этом как материальные точки). Наконец, следует сказать, что для электромагнитных волн в вакууме соотношение между частотой v и волновым вектором f имеет простой вид $v = cf/2\pi$, где множитель c постоннен (отсутствует дисперсия - зависимость скорости распространения от частоты). В противоположность этому, для волн в кристалле закон дисперсии (связь между $\vee$ и f) в общем случае не имеет столь простого вида, так как скорость распространения как поперечных волн u_t, так и продольных волн u_l Зависит от частоты.

Классическая теорня для внутренией энергии и теплоемкости твердого тела дает весьма простые предсказания. Согласно закону равнораспределения каждая степень свободы колебательного движения виосит в энергию вклад kT:

$$U(T) = (3N-6)kT \approx 3NkT = 3RT$$

(для одного моля вещества) и, следовательно,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R \approx 6\frac{\kappa a \Omega}{2pa\partial \cdot MOAt}.$$

Это утверждение называется законом Дюлонга и Пти и для ряда веществ хорошо выполняется при комнатных температурах. Однако для других твердых тел, особенно крнсталлов, обладающих боль- шой прочностью, построенных из легких атомов (например, алмаз), закон Дюлонга и Пти нарудается уже при комнатных температурах, а при низких температурах теплоемкость любых кристаллов становится существенно меньшей, чем $3R$.

Следует отметить, что значение $3R$ - это классическое значение теплоемкости для атомных кристаллов. Для ионных кристаллов число ионов в моле равно nN, где n - число ионов в элементарной ячейке крнсталла ($n = 2$ для $\mathrm{NaCl}, n = 3$ для $\mathrm{CaCl_2}$ и т. д.), и по классической физике теплоемкость должна равняться $3nR$. Что касается молекулярных кристаллов (твердый азот, лед $\mathrm{H_2O}$ и т. д.), то для них к решеточной теплоемкости следует добавить внутрениюю молекулярную теплоемкость (вращательные и колебательные степени свободы молекулы).

Перейдем, так же как и в случае светового излучения, к корпускулярной картине, в которой каждой волне сопоставляется квазичастица - фонон с энергией $\varepsilon_i = hv_l$ и импульсом $p_i = (h/2\pi)f_i$.

Мы будем в дальнейнем и в других задачах сталкиваться с термнном квазнчастнца (см. $\{61, 62). Этим термином мы обозначаем возбужденные энергетические состояния коллектива реальных частиц, соответствующие тем или иным коллективным движениям. В случае фононов это - колебательные коллективные движения нормальные колебания или упругие волны.

Как средство математического описания явлений, понятие квазичастиц и, в частности, фононов, является весьма удобным. Так же как и для фотонов, числа фононов в ячейке не ограничены и, следовательно, фононы подчиняются распределению БозеЭйнцтейна. При этом химический потенциал фононного газа следует считать равным нулю, так как (так же как и для фотонного газа) полное число фононов не фнксировано - фононы непрерывно "поглощаются» и «излучаются» кристаллической решеткой.

Запишем распределение Бозе–Эйнштейна и выражение для внутренией энергии фононного газа

$$N_i = \frac{g_i}{e^{8_i/kT}-1} = \frac{g_i}{e^{hv_i/kT}-1},$$
$$U = \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{R_i/hT}-1} = \sum_i \frac{g_i h v_i}{e^{hv_i/kT}-1},$$

или после перехода k интегрированио

$$dN = \frac{4\pi V}{h^3}\frac{p^2 dp}{e^{\varepsilon(p)/kT}-1} = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3}\frac{f^2 df}{e^{hv(f//kT}-1},$$
$$U = \frac{4\pi V}{h^3}\sum_\lambda^\infty \int_0^\infty \frac{\varepsilon(p)p^2 dp}{e^{\varepsilon(p)/kT}-1} = \frac{4\pi V h}{(2\pi)^a}\sum_\lambda^\infty \int_0^\infty \frac{v(f)f^2 df}{e^{hv(f)/kT}-1}$$

(суммирование в этом выражении ведется по двум поперечным и о.дной продольной поляризации). Мы видим, что для вычисления внутренией энергии падо знать спектр частот крнсталлической решетки v_i или вид дисперснонного уравнения $v = v(f)$. Одиако нахождение спектра частот или вида закоиа дисперсии представи ляет собой весьма сложную задану даже для сравнительно простых кристаллических решеток.

Дебай использовал для расчета виутренией энергии и теплоемкости кристалла так называемую непрерьекую модель. В этой модели закон дисперсни предполагается таким же, как для сплошной среды (и для электромагнитного излучения), т. е. линейным. В соответствии с этим для частоты продольных и поперечных фононов имеем $v = u_i f/2\pi$ и $v = u_i f/2\pi$, где u_i и u_t - скорости распространения продольных и поперечных упругих волн соответственно, которые считаются не зависящими от частоты. Заметим, что эти выражения для частоты получаюття, если разложить функцию $v(f)$ в ряд по степеням f и огранничиться первым (линейным) членом разложения. Поэтому они, строго говоря, пригодны лишь при малых f (см. подробнее конец параграфа).

Переходя в формуле внутренией энергии от интегрирования по волновому числу fk интегрированию по частоте v, получим

$$U = \frac{12\pi h v}{u^3}\int_0^{v_{\max}} \frac{v^{\mathrm{a}} dv}{e^{hv/kT}-1}.$$

Это выражение отличается от формулы (37.13) для плотности энергии фотонного газа (помимо наличия множителя V) трех отноцеениях: 1) благодаря тому, что имеется три состояния поляризацни, а не два, как у фотонов, в формуле (38.7) имеется лишний множитель $3/2;2)$ вместо множителя c^{-3} в формуле (38.7) появляется множитель $u^{-3} = 1/\mathrm{s}\left(u_t^{-3} + 2u_t^{-8}\right)$, где u - усредненная скорость распространения упрутих волн в кристалле; 3) верхний предел интегрирования в формуле (38.7) равен $v_{\max}$ (дебаевская частота), а не ∞, как в случае фотонов. Как мы уже упоминали, дебаевская частота по порядку величины равна u/a, где a - минимальное расстояние между атомами в решетке. Более точно в теории Дебая она определяется соотношением

$$\frac{12\pi V}{u^3}\int\limits_0^{v_{\max}} v^2 dv = 3N$$

(число упругих волн в интервале частот $(v, v+dv)$ получается из формулы (37.4), если ввести дополнительный множитель $3/2$ и заменить c^3 на u^3), откуда получаем

$$v_{\max} = u\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{\mathrm{T/s}}.$$

Введем в (38.7) новую переменную интегрирования x с помощью соотношения $hv/kT = x$ и определим характеристическую температуру кристалла или температуру Дебал θ формулой

$$\Theta = \frac{hv_{\max}}{k} = \frac{hu}{k}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/s}.$$

Тогда выражение (38.7) для внутренней энергии примет вид

$$U = \frac{12\pi(kT)^4 V}{h^9 u^8}\int\limits_0^{\theta/T}\frac{x^3 dx}{e^6-1}.$$

Рассмотрим два предельных случая: $T\theta$ и $T\&\Theta$.

При высоких температурах $T \gg \Theta$ имеем $x < \Theta/T \ll 1$ и, разлагая в ряд e^x в знаменателе, получим

$$U = \frac{12\pi(kT)^4 V}{h^3 L^3}\int\limits_0^{\theta/T} x^2 dx = \frac{4\pi k^\star \theta^3}{h^3 u^9} VT.$$

Подставляя значение Θ из формулы (38.9), иаходим

$$U = 3NkT = 3RT,$$
$$C_V = 3R$$

в согласии с закоиом Дюлонга и Птн.

При низких температурах $T\&\Theta$ имеем

$$\int\limits_0^{\theta/T}\frac{x^3 dx}{e^x-1} \approx \int\limits_0^{\infty}\frac{x^3 dx}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15}$$

(см. «Математическое приложение», формула (Е.2)), откуда для энергии находим выражение, сходиое с формулой Стефаиа-Больцмана для энергии светового излучения

$$U = \frac{4\pi^5 k^a V}{15h^9 u^3}T^4$$

и для теплоемкостн

$$C_V = \frac{16\pi^{8/h} h^2 V}{15h^3 u^3}T^3.$$

Этот результат хорошо согласуется с данными экспериментов.

В промежуточной области температур выражение для внутренией энергии имеет вид

и для теплоемкости

$$U = 3NkTD\left(\frac{\theta}{T}\right)$$

$$c_V = 3Nk\left[D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{\theta}{T}D'\left(\frac{\theta}{T}\right)\right],$$

где

$$D(y) = \frac{3}{y^3}\int\limits_0^4 \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Заметим, что формула Дебая представляет собой интерполяционную формулу, строго говоря, верную только при $T \gg \Theta$ и при $T \leqslant \Theta$. Действительно, предположение о том, что днсперсионное уравнение имеет вид $v = uf/2\pi$, справедливо только при малых частотах (длинноволновые колебания, при которых большое число атомов колеблется почти в одной фазе и среду можно рассматривать как непрерывную). Поэтому при низких температурах, когда в сумме формулы (38.4) существеины лишь малые частоты, модель Дебая заведомо применима. С другой стороны, при очень высоких температурах все колебательные степени свободы возбуждены и вносят свой «классический вклад»: kT. Поэтому предположения о распределении частот несущественны, и теория Дебая опять приводит К хорошим результатам. В промежуточной области температур теория Дебая является сугубо приближенной и удовлетворительно согласуется с опытом только для простейцих кристаллов. В общем же случае построение теории требует знания спектра частот кристалла или дисперсионного уравнения.

Выражение (38.9) для дебаевской температуры $\Theta = hv_{\max}/k$ показывает, что дебаевские температуры особенно высоки для лрочных кристаллов, построенных из легких атомов, и низки для малопрочных кристаллов, построенных из тяжелых атомов (так как характерные частоты пропорциональны $\sqrt{x/m}$, где x - коэффициент квазиупругой силы, а m - масса атомов). Экспернмент приводит, например, к следуюпим значениям Θ (в °К): С (алмаз) - 1860, $\mathrm{Be} - 1000, \mathrm{Fe} - 453, \mathrm{Al} - 398, \mathrm{Ag} - 215, \mathrm{Na} - 172$, I-106, $\mathrm{Pb} - 88$.

Поэтому комнатные температуры являются высокими для такнх веществ, как $\mathrm{Pb}, \mathrm{I}, \mathrm{Na}$, для которых при этих температурах хорощо выполняется закон Дюлонга и Пти. Наоборот, для таких веществ, как алмаз, Be и т. Д., комнатные температуры являются низкими и теплоемкость этих тел при комнатных температурах подчиняется закону $\sim T^3$.

Сделаем в заключение следующее важное замечание. Часто при вычислении внутренией энергии кристалла исходят не из формулы $\varepsilon_i = hv_i$ для энергии фонона, а из формулы $\varepsilon_{n,i} = (n + 1/2)hv_i$ для энергии n фононов (формула для n-го возбужденного уровня гармонического осцндлятора). Слагаемое $1/2hv_i$ называется энерэией нулевых колебаний. В результате такого изменения в выражении для внутренией энергии появится дополнительное постоянное (не зависящее от текгературы) слагаемое - энергия нулевых колебанй кристалла

$$\frac{3}{2}Nh\bar{v} = \frac{9}{8}Nhv_{\max}$$

где

$$\bar{v} = \frac{4\pi V}{u^3 N}\int\limits_0^{v_{\max}} v^3 dv = \frac{\pi V}{Nu^3}v_{\max}^4 = \frac{3}{4}v_{\max}.$$

При высоких температурах $T \geqslant \theta$ это слагаемое пренебрежимо мало, но при $T \to 0°\mathrm{K}$ оно существенно входит в выражение для U, так что

$$U(0) = \frac{9}{8} N h v_{\max} = \frac{9}{8} N k \Theta.$$

На значении теплоемкости это слагаемое естественно не сказывается в силу его независимости от температуры. Мы предпочли из методических соображеиий выбрать начало отсчета энергии так, что нулевые энергии осиидляторов исчезалот. Заметпм, что с аналогичным положением мы сталкиваемся и в теории фотонного газа, с тем отличием, что там энергия нулевых колебаний фотонов бесконечно велика ($\bar{v}$ и $v_{\max}$ для фотонов равны бесконечности). Это еще раз показывает целесоооразность введенной перенормировки Энергии.

5.5.3 Bose Gases with Various Features

всякие изменения всяких параметров, что будет с газом?
ну вот тут все эти модели прорешены и прописаны.

О бозе-газах в потенциалах

(решу задачу - допишу)

5.5.4 Experimental confirmations of Bose-Einstein condensate

(there was an experiment from MIT, I'll later understand how it was done. It is a big topic, so here will be just main experiments and overview of ideas)

(see article "Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor" M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman,* E. A. Cornell)

5.5.5 Bose Gas in the Next Order of Approximation

(очень непонятно, как там следующий порядок считать, потому что очень много чего было приближено, особенно хим потенциал. в прочем, это вообще не нужно, просто для полноты когда-то мб додумаю)

5.5.6 Other about Bose Particles

Мотивация работать с бозе частицами

что типа квазичастицы, которые возникают, это всегда бозоны.
и то есть фотоны, фононы, для них все методы тут и используются.

О применениях модели бозе-газа

примеры бозе-газов в жизни

и тут примеры бозе конденсации придумаю для каждого случая.
вроде фотоны, фононы

5.6 Fermi gases: Templates

Обсудим подробно общие свойства ферми-газа, немного упомянув примеры.

5.6.1 Formalism for Describing of Fermi Gas

Density of States

Для дальнейших вычислений будет удобно использовать понятие плотности состояний: числа квантовых состояний на единичный интервал энергии. Как мы показали, в k− пространстве на одно состояние приходится объём $\frac{(2\pi)^3}{V}$. Тогда (считаем $S = 1/2$) для невзаимодействующих частиц, пользуясь сферической симметрией задачи:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = 2\frac{V}{(2\pi)^3}\frac{dV_{\vec{k}}}{dE} = 2\frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi k^2 dk}{\frac{\hbar^2}{m}kdk} = \frac{Vm}{\pi^2\hbar^2}k = \frac{Vm}{\pi^2\hbar^2}\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} =$$
$$= V\frac{\sqrt{2}}{\pi^2}\left(\frac{\sqrt{m}}{\hbar}\right)^3\sqrt{E} = \frac{3N}{2}\frac{1}{E_F}\sqrt{\frac{E}{E_F}}$$

Плотность состояний на уровне Ферми (для трёхмерного нерелятивнстского ферми-газа) равна

$$D\left(E_F\right) = \frac{3N}{2E_F}$$

Аналогично в двумерном случае:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = 2\frac{S}{(2\pi)^2}\frac{dS_{\vec{k}}}{dE} = 2\frac{S}{(2\pi)^2}\frac{2\pi kdk}{\frac{\hbar^2}{m}kdk} = \frac{Sm}{\pi\hbar^2},$$

то есть в двумерном ферми-газе электронная плотность состояний постоянна.

Теория

Рассмотрим вначале ферми-газ при температуре абсолютного нуля (полностью вырожденный ферми-газ).

Изучим поведение фермиевского множителя $f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$ при $T \to 0°\mathrm{K}$:

$$\lim_{T\to 0°\mathrm{K}}\left(e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1\right)^{-1} = \sigma\left(\mu_0-\varepsilon\right) = \begin{cases}1 \text{ при } \varepsilon < \mu_0,\\ 0 \text{ при } \varepsilon > \mu_0.\end{cases}$$

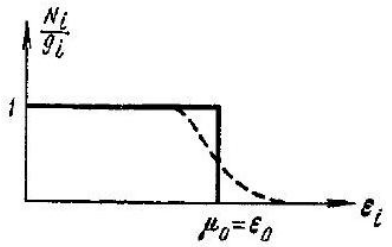
В формуле (44.1) величина $\mu_0 = \mu|r \to 0 \circ \mathrm{K}$ - предельное значение химического потенциала $T \to 0°\mathrm{K}$, а $\sigma(x)$ - ступенчатая функция. Распределение Ферми-Дирака

$N_i = g_i f\left(\varepsilon_i\right) = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}+1}$

принимает при $T = 0°\mathrm{K}$ вид

$$\frac{N_i}{g_i} = \sigma\left(\mu_0-\varepsilon_i\right) = \begin{cases}1 \text{ при } \varepsilon_i < \mu_0,\\ 0 \text{ при } \varepsilon_i > \mu_0\end{cases}$$

и изображается ступенчатым графиком (рис. 53).



Pic. 53.

Физический смысл (44.3) очевиден. При $T = 0°\mathrm{K}$ фермионы заполняют самые низкие энергетические уровни. Однако по принциту Паули каждое состояние может быть занято только одним фермионом, и поэтому уровни до некоторого максимального $\varepsilon_{\max}$ при $T = 0°\mathrm{K}$ являются занятыми, причем для этих уровней числа заполнения на одну ячейку N_i/g_i равны единице, а для выщележащих уровней они равны нулю. Как видно из (44.2), максимальная энергия фермионов при $T = 0°\mathrm{K}$ совпадает с предельным значением химического потенциала $\varepsilon_{\max} = \mu_a$.

Для вычисления термодинамических величин при $T = 0°\mathrm{K}$ заметим, что в импульсном пространстве фермионы также заполнят все состоялия с импульсамн от нуля до максимального импульса $p_{\max}$. число квантовых состояний в ннтервале импульсов от p до $(p + dp)$ равно $g4\pi p^2 dpV/h^3$, где g - кратность спинового вырождения. Чмея в внду электронный газ, будем полагать g = 2. Число электронов с импульсами от 0 до максимального импульса $p_{\max}$ равно

$$N = \frac{8\pi V}{h^3} \int\limits_0^{p_{\max}^{\max}} p^2 dp = \frac{8\pi V}{3h^3} p_{\max}^2$$

Отсюда для граннчного нмпульса (импульс Ферми) имеем

$$p_{\max} = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} h,$$

а для граничной энергии (энергия Ферми) находим выражение

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\max} = \frac{p_{\mathrm{mix}}^2}{2m} = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}.$$

Наконец, полная энергия газа равна

$$U = \frac{4\pi V}{mh^3} \int\limits_0^{p_{\max}} p^4 dp = \frac{4\pi V}{5mh^3} p_{\max}^5.$$

и, подставляя значение $p_{\max}$ из (44.5), находим

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_{\max}.$$

Согласно уравнению состояния ндеального газа $PV = 2/3$ находим давление фермигаза при $T = 0°\mathrm{K}$

$$P = \frac{1}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}.$$

Таким образом, даже при температуре абсолютного нуля давление электронного газа отлично от нуля и, более того, весьма велико по сравцению с давлением идеального классического газа при комнатных температурах $P = NkT/V$. Модстановка численных значений $N/V \sim (10^{22} \div 10^{23})\,\mathrm{cm}^{-3}$ в формулу (44.9) дает $P \sim (10^4 \div 10^5)$ амм. Это обстоятельство является, разумеется, следствием того, что электроны не находятся в покое даже при $T = 0°\mathrm{K}$. Как видно (из (44.8), средняя энергия электронов при $T = 0°\mathrm{K}$, равная U/N, составляет ${}^3/\varepsilon_{\max}$ и средняя квадратичная скорость $\sqrt{v^2}$ равна

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3}{5}\frac{p_{\max}}{m}} = \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} \frac{h}{m}.$$

Подстановка численных данных в эту формулу приводит к значениям средней квадратичной скорости порядка $(10^7 + 10^8)\,\mathrm{cm/s}$.

Все полученные выше формулы приближеино применимы не только при $T = 0°\mathrm{K}$, но и при достаточно низкнх температурах. ′ словием применимости этнх формул, очевидно, является малость отношения kT/μ. Действнтельио, при температурах, отличных от нуля, часть электронов переходит с уровней, лежащих иже границы Ферми $\varepsilon = \mu_0$, на уровни, лежацне выше этой границы. В результате этого ступенька (рис. 53) расплывается и превращается в пунктирную кривую, изображенную иа том же рнсунке. Из формулы распределения Фермн–Дирака (44.2) легко вндеть, что полуширина разности распределения есть величина $\Delta 8 \sim kT$ и для применимости всех ранее выведенных формул необходимо выполнение неравенств

$$kT \ll \mu_0 = \varepsilon_{\max} \quad \text{или} \quad T \ll T_0 = \mu_0/k = \varepsilon_{\text{пах}}/k,$$

где T_0 естественно назвать температурой вырождения электронного газа (ср. §35). Численная оценка величин $\varepsilon^{\text{и}}_{\max} T_0$ приводит к значениям $\varepsilon_{\max} \sim 10^{-12}$ эрс и $T_0 \sim (10^4 \div 10^5)\,°\mathrm{K}$. Следовательио, электронный газ в металлах при любых температурах вплоть до точки плавления остается вырожденным.

Если рассматривать электроны проводимости в металле как классическнй электронный газ, то, согласно закону равномерного распределения энергии по степеням свободы, эти электроны до.тжны были бы дать добавочный вклад в теплоемкость, равный $^3/2Nk$. В действнтельности вклад электронов в теплоемкость металла при комнатной температуре оказывается на два порядка меньше этого значения. Кроме того, оказывається, что электронная теплоемкость C_V зависит от температуры (C_V прямо пропорциональна T). Эти факты необъяснимы в статистике Максвелла-Больцмана и могут быть поняты лишь с точки зрения статистики Ферми-Дирака.

Качественно малая теплоемкость электронного газа объясняется Тем, что при ниэких температурах $T \& T_0$ в тепловом движении прининают уиастие только те ялектронь, энераия которых близка к границе Ферми. Так как их доля маля (она порядка отошения ширины размытости распределения Ферми $2kT$ к μ_0), то вклад их в тенлоемкость оказывается малым $C_V \sim \frac{3}{2} - Nk2kT/\mu_0$ и линейно зависит от T.

Перейдем к количественному рассмотрению. Будем опять исХодить из формул

$$N = AV \int_0^\infty \frac{e^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1},$$

$$U = AV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{8/\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1},$$

где в случае электронного газа $A = 4\pi\,(2m/h^2)^{3/2}$, и покажем, что при низких температурах ($kT \leqslant \mu_0$) химический потенциал μ может быть исключел из формул (44.10) и (44.11).

В «Математическом приложении», п, и, вычислены интегралы

$$M_n = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}$$

при условии $kT/\mu \ll 1$ и показано, что с точностью до членов $\sim (kT/\mu)^2$

$$M_n = \frac{\mu^{n+1}}{n+1}\left[1 + \frac{n(n+1)\pi^2}{6}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right].$$

(comment more, why it is so???)

Тогда уравнение (44.10) принимает вид

$$\frac{N}{A}\bar{V} = M_{1/2} = \frac{2}{3}\mu^{3/3}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right].$$

При $T = 0°\mathrm{K}$ мы вновь иаходим, подставляя значение A,

$$\mu_0 = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2m}.$$

при $T \neq 0°\mathrm{K}$ уравнение (44.12) может быть нереписано в виде

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

(в малом слагаемом $(\pi^2/8)\,(kT/\mu)^2$ мы можем положить $\mu \approx \mu_0$), откуда с точностью до велжчин $\sim (kT/\mu_0)^2$ получаем

$$\mu = \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right].$$

Для нахождения внутренией энергии разделим (44.11) на (44.10)

$$\frac{U}{N} = \frac{M_{B/\bar{2}}}{M_{2/2}} = \frac{3}{5}\mu\frac{1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2}{1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2} \approx \frac{3}{5}\mu\left[1 + \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

и при помощи формулы (44.13) (с точностью до членов $\sim (kT/\mu_?)^2$) имеем

$$U = \frac{3}{5}N\mu_0\left[1 + \frac{5\pi^3}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right].$$

Отсюда для теплоемкости электронного газа получим выражение

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2}Nk\frac{kT}{\mu_0}$$

в соответствии с опытом и качествеиной оценкой, сделанной в начаste параграфа.

Заметим, что хотя электронная теплоем кость существенно меньше классицеской теплоемкости решетки $3Nk$, она на самом деле стаиовится больше решеточной теплоемкости при достаточно ннзкой температуре, так как в этой области $C_{V,\mathrm{latt}} \sim T^3$, а $C_{V,\mathrm{el}} \sim T$.

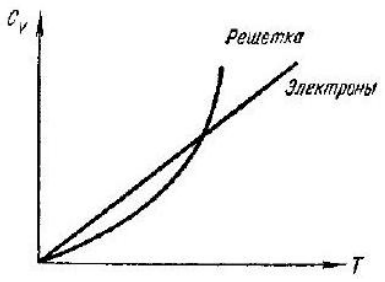


Рис. 54.

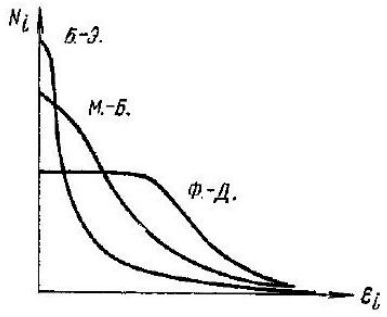


Рис. 55.

Ω-potential, entropy, pressure of an electron gas

Для того чтобы найти энтропию и давление электронного газа, определим Ω-потенциал. Согласно (44.14) и (44.12)

$$\Omega = -\frac{2}{3}U = -\frac{2}{5}N\mu\left[1+\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] = -\frac{4}{15}AV\mu^{8/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right].$$

Отсюда энтропия газа с точностью до членов $(kT/\mu_0)^2$ равна

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V_1\mu} = \frac{\pi^3}{3}AV\mu_0^{8/2}k\frac{kT}{\mu_0} = \frac{\pi^2}{2}Nk\frac{kT}{\mu_0}.$$

Мы видим, что энтропия и теплоемкость электронного газа стремятся к нулю при $T \to 0°\mathrm{K}$ в согласин с теоремой Нернста. Давление электронного газа равно согласно (44.17)

$$P = -\frac{\Omega}{V} = \frac{2}{5}\frac{N\mu}{V}\left[1+\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right] = \frac{2}{5}\frac{N\mu_0}{V}\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] = P_0\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right],$$

где P_0 - давление газа при $T = 0°\mathrm{K}$ из формулы (44.9).

Сравним в заключение графики распределений Бозе-Эйнштейна, Ферми-Дирака и Максвелла-Больцмана при иизких температурах (рис. 55). Функция распределения Бозе-Зйнштейна имеет резкнй максимум при $\varepsilon = \varepsilon_1 = 0$ (явление бозе-эйиштейновской конденсации) и экспоненциально убывает с ростом ϵ. Крнвая распределения Ферми-Дирака имеет пологое плато при $\varepsilon_i < \mu_0$, после чего идет вннз также по показательному закону. В области малых чисел заполнения обе кривые почти совпадают друг с другом и с кривой распределения Максвелла–Больцмана,

5.6.2 Fermi Energy and Fermi Surface

(here I'll discuss some cond matter consequences of Fermi surface. Later.)

Связь энергии Ферми и поверхности Ферми с некоторыми известными физическими явлениями.

Оказывается, множество наблюдаемых явлений связано именно с понятиями энергии Ферми и ферми-поверхности.

Но в качестве наглядных иллюстраций "реальности" этого нового понятия можно привести два уже известных примера, оказывается связанных со спецификой вырожденных ферми- систем:

1. работа термопары, широко применяемой и в технике, и в лабораторном практикуме;
2. ряд свойств фотоэффекта - выбивания квантами света электронов из металлического катода.

По-прежнему будем считать, что в хорошем металле электроны образуют почти идеальный вырожденный ферми-газ.

Термодинамический смысл химического потенциала - это цена добавления одной частицы к системе: $dE = TdS - pdV + \mu dN$ и $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = ...$

Представим, что проводник, содержащий наш электронный ферми-газ нагрет с одной стороны, так что температура по проводнику теперь меняется (рисунок 3).

Пусть при этом длина пробега электронов достаточно мала, так что локально установится равновесие между электронным ферми-газом и кристаллом: температура ферми-газа также меняется по образцу. Предположим, что концентрация электронов осталась бы неизменной при нагреве.

Тогда возникнет изменение химпотенциала, связанное с изменением температуры $\mu(T) \approx \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12}\frac{T^2}{\mu_0^2}\right)$: химпотенциал горячего конца окажется ниже химпотенциала холодного конца.

Это приводит к тому, что можно понизить энергию системы без изменения числа частиц, если забирать электроны на холодном конце (где химпотенциал больше) и переносить их на горячий конец (где химпотенциал меньше).

Следовательно, возникнет перераспределение электронов вдоль образца, в k-пространстве немного меняются радиусы ферми-сфер для электронного газа на горячем и холодном концах образца. Из-за наличия у электрона заряда этот процесс перераспределения будет остановлен тем, что в образце возникнет электрическое поле, делающее перенос электронов невыгодным. Холодный конец обедняется электронами и приобретает положительный заряд, горячий конец обогащается электронами и приобретает отрицательный заряд. Равновесное состояние установится тогда, когда при переносе электрона выигрыш в изменении химпотенциала будет точно компенсироваться изменением его электростатической потенциальной энергии: $\mu(x) - e\phi(x) = \text{const}$. Знак "минус» в этом выражении явно выражает отрицательность заряда электрона, константаe считается по определению положительной.

Комбинацию $\tilde{\mu} = \mu + q\phi($ для электронов $\tilde{\mu} = \mu - e\phi)$ называют электрохимическим потенциалом. В равновесии он постоянен по всей системе заряженных частиц: то, что выигрывается в химпотенциале, проигрывается за счёт изменения электростатического потенциала.

$$\frac{d\mu}{dx} = e\frac{d\phi}{dx}$$

$e\frac{d\phi}{dx} = \frac{2}{3}\frac{\mu_0}{n}\frac{dn}{dx} - \frac{\pi^2}{6}\frac{T}{\mu_0}\frac{dT}{dx}$ здесь отброшено квадратичное по $\frac{T}{\mu}$ слагаемое. Для строгого анализа нужно связать градиент концентраций электронов с граднентом температур - этот анализ требует учёта диффузии электронов, может быть учёта взаимодействия электронов и фононов и выходит за рамки качественных оценок. Качественно понятно, что градиент концентраций должен быть в первом порядке линеен по градиенту температур. Тогда разность потенциалов между горячим и холодным концами образца пропорциональна разности температур на концах образца. Коэффицнент пропорцнональности $S = -\frac{\Delta\varphi}{\Delta T}$ называют коэффициентом Зеебека (абсолютным коэффициентом Зеебека), он является одним из фнзических свойств матернала. В качестве грубой оценки порядка величины эффекта оставим только второе слагаемое, положительный коэффициент Зеебека соответствует тому, что у горячего конца образца меньший потенциал, чем у холодного, напряженность электрического поля внутри образца направлена от холодного конца образца к горячему. При комнатной

температуре для реального материала может приводить к отличию от полученной выше оценки как по величине, так и по знаку.

(??????)

давление ферми-газа

(у глазкова мб)

5.6.3 Heat Capacity of Fermi Gas

(глазков)

Оценка теплоемкости вырожденного ферми-газа

(вроде можно как-то быстро неточный результат получить.)

Теплоёмкость вырожденного ферми-газа

Получим точный результат для теплоёмкости вырожденного ферми-газа.

Изменение энергии при конечной температуре по сравнению с нулевой температурой равно

$$\Delta E = \int\limits_0^\infty En(E)D(E)dE - \int\limits_0^{E_F} ED(E)dE$$

Кроме этого есть условне нормировки $N = \int\limits_0^\infty n(E)D(E)dE$ Дифференцируем оба равенства по температуре:

$$C = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \int\limits_0^\infty E\frac{\partial n(E)}{\partial T}D(E)dE$$

$$0 = \int\limits_0^\infty \frac{\partial n(E)}{\partial T}D(E)dE$$

Домножая второе равенство на E_F и вычитая, получим:

$$C = \int\limits_0^\infty (E - E_F)\frac{\partial n(E)}{\partial T}D(E)dE$$

Для вырожденного ферми-газа (как уже использовалось при рассмотрении температурной зависимости химпотенциала) функцня $\frac{\partial n}{\partial T}$ отлична от нуля только в окрестности $E = \mu$. При низких температурах можно пренебречь температурной зависимостью химпотенциала [11] и считать его равным фермиевской энергии.

Таким образом, под интегралом стоит произведение функции с резким максимумом на E_F, функции обращающейся в ноль на E_F и функции $D(E)$ плавной в окрестности E_F. В низкотемпературном пределе мы можем заменить плотность состояний её значением на уровне энергии Ферми и вынести из-под интеграла. Далее пользуясь уже полученным значением для пронзводной функции распределения (см. также сноску ниже) получаем для теплоёмкости:

$$C = D\left(E_F\right)\frac{1}{4\ \mathrm{T}^2}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{\mathrm{ch}^2\frac{x}{2\ \mathrm{T}}}x^2dx = 2D\left(E_F\right)T\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{\xi^2}{ch^2\xi}d\xi = 3\ \mathrm{N}\frac{T}{E_F}\frac{\pi^2}{6} = \frac{\pi^2}{2}N\frac{T}{E_F}$$

где $x = E - E_F$, пределы расширены до $-\infty$ пользуясь острым максимумом интегрируемой функции при $x = 0$, табличный интеграл $\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi^2}{ch^2\xi} d\xi = \frac{\pi^2}{6}$. Для совместимости с литературой перепишем окончательный ответ, возвращая постоянную Больцмана:

$$C = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{k_B T}{E_F} = \gamma \frac{N}{N_A} T, \text{где} \quad \gamma = \frac{\pi^2}{2} N_A \frac{k_B^2}{E_F} = \frac{\pi^2 m N_A k_B^2}{\hbar^2 \left(3\pi^2 n\right)^{2/3}} = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{mRk_B}{\hbar^2 n^{2/3}}$$

Точный ответ отличается от ответа, полученного при качественных рассуждения, в полтора раза.

Отметим также, что полученный нами результат для теплоёмкости может быть записан в более общем виде:

$$C = \frac{\pi^2}{3} D\left(E_F\right) T$$

Такая форма записи нигде не использует представления о размерности пространства, типе или виде спектра фермионов - эта информация содержится в плотности состояний на уровне Ферми. Поэтому эта формула может быть применена к любым вырожденным ферми-системам.

О математических методах работы с ферми-газом

(подробнее в дополнениях, тут укажу, еще не уверен, что это нужно.)

5.6.4 Low-Temperature Thermodynamics of Fermi Gas

итоговые свойства

(пока см 1ю часть, думаю не помешает и сюда написать тоже это)

C Fermi Low-Temperature (Sommerfeld) Expansions

The low-temperature Fermi expansions procedure was pioneered by Sommerfeld [26]. We shall follow the intuitive treatment of Reif [27], based on the observation that the derivative of the Fermi-Dirac distribution is sharply peaked at low temperatures.

As in the high-temperature case we shall keep d general at this stage and then specify it at the end. Alternatively d could be set now, whereupon the following expressions are much simplified.

C. 1 Fermi Energy

We start from Eq. (13) for the quantum energy:

$$\varepsilon_{\mathrm{q}}^{d/2} = \frac{d}{2} \int\limits_0^{\infty} \varepsilon^{(d-2)/2} n(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon$$

Since here we are restricted to fermions only we shall revert to the terminology ε_{F}. We integrate by parts:

$$\varepsilon_{\mathrm{F}}^{d/2} = \varepsilon^{d/2} n'(\varepsilon)\big|_0^{\infty} - \int\limits_0^{\infty} \varepsilon^{d/2} n'(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \tag{94}$$

Here $n'(\varepsilon)$ is the derivative of the Fermi-Dirac distribution function with respect to energy and we note that the first term vanishes so long as $d > 0$.

Now $n'(\varepsilon)$ is sharply peaked about $\varepsilon = \mu$. We transform the variable of integration to $x = (\varepsilon - \mu)/kT$:

$$\varepsilon_{\mathrm{F}}^{d/2} = \int_{-\mu/kT}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x+1)^2}(\mu + kTx)^{d/2}\, \mathrm{d}x \tag{95}$$

and then, only small values of x will contribute to the integral. This means that "negligible error" will be introduced by extending the lower limit of the integral to $-\infty$. Thus we are making an approximation for the Fermi energy integral:

$$\varepsilon_{\mathrm{F}}^{d/2} = \mu^{d/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x+1)^2}(1 + kTx/\mu)^{d/2}\, \mathrm{d}x \tag{96}$$

We call this a Sommerfeld integral.
Upon dividing both sides of this equation by $(kT)^{d/2}$ we have an equation in reduced variables

$$\tau^{-d/2} = \left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^{-d/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x+1)^2}\left(1 + \frac{\tau}{\mu^*}x\right)^{d/2}\, \mathrm{d}x \tag{97}$$

This is an expression for τ in terms of τ/μ^*. We shall invert this to obtain τ/μ^* in terms of τ, and from this, obtain μ^* in terms of τ.

Equation (97) is the starting point for the Mathematica series calculation.

C. 2 Sommerfeld Expansion

The Sommerfeld expansion then follows by expanding the rightmost bracket of Eq. (97) in powers of x and integrating term by term.

$$\tau^{-d/2} = \left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^{-d/2} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x\, \mathrm{d}x}{(e^x+1)^2} + \frac{d}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x x\, \mathrm{d}x}{(e^x+1)^2}\left(\frac{\tau}{\mu^*}\right) + \frac{d(d-2)}{8}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x x^2\, \mathrm{d}x}{(e^x+1)^2}\left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^2 + \cdots \right\} \tag{98}$$

These integrals are pure numbers. Denote

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x x^n\, \mathrm{d}x}{(e^x+1)^2} \tag{99}$$

so that

$$\tau^{-d/2} = \left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^{-d/2} \left\{ I_0 + \frac{d}{2} I_1 \left(\frac{\tau}{\mu^*}\right) + \frac{d(d-2)}{8} I_2 \left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^2 + \cdots \right\} \tag{100}$$

The integrals I_n are given in terms of the Riemann zeta function $\zeta(n)$:

$$I_n = \begin{cases} (2 - 2^{2-n})\,\zeta(n) n! & n \text{ even} \\ 0 & n \text{ odd} \end{cases} \tag{101}$$

Since only the even n terms contribute to the series I shall remove the odd terms of Eq. (100) and include a further term, giving

$$\tau^{-d/2} = \left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^{-d/2} \left\{ 1 + d(d-2)\frac{\pi^2}{24}\left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^2 + \right. \\ \left. + d(d-2)(d-4)(d-6)\frac{7\pi^4}{5760}\left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^4 + \cdots \right\} \tag{102}$$

Then we take the $-2/d$ power of this, so that

$$\tau = \left(\frac{\tau}{\mu^*}\right) \left\{ 1 - (d-2)\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^2 - (d-2)\left(d^2-35d+94\right)\frac{\pi^4}{1440}\left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^4 + \cdots \right\} \tag{103}$$

or

$$\tau = \left(\frac{\tau}{\mu^*}\right) - (d-2)\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^3 - (d-2)\left(d^2-35d+94\right)\frac{\pi^4}{1440}\left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^4 + \cdots \tag{104}$$

C. 3 Chemical Potential

Equation (104) is series expression for τ in powers of τ/μ^*. We reverse this to give the series for τ/μ^* in powers of τ:

$$\frac{\tau}{\mu^*} = \tau + (d-2)\frac{\pi^2}{12}\tau^3 + (d-2)\left(d^2-5d+34\right)\frac{\pi^4}{1440}\tau^5 + \cdots \tag{105}$$

so $1/\mu^*$ is

$$\frac{1}{\mu^*} = 1 + (d-2)\frac{\pi^2}{12}\tau^2 + (d-2)\left(d^2-5d+34\right)\frac{\pi^4}{1440}\tau^4 + \cdots \tag{106}$$

We take the reciprocal of this series, to give

$$\mu^*(\tau) = 1 - (d-2)\frac{\pi^2}{12}\tau^2 - (d-2)(d-6)(d-9)\frac{\pi^4}{1440}\tau^4 + \cdots \tag{107}$$

The $d = 1$ and $d = 3$ cases of this correspond to Eqs. (28) and (64). We note immediately a problem for $d = 2$; in this case, there is no power series in τ (see Sect. C.5).

C. 4 Fugacity

The fugacity may be expressed as $z(\tau) = e^{\mu^*(\tau)/\tau}$. From Eq. (107) we see that $\mu^*/\tau \to \infty$ as $\tau \to 0$ so z will diverge and there is no low-temperature power series expansion. But $(\mu^* - 1)/\tau$ remains finite as $\tau \to 0$ and so $e^{(\mu^*-1)/\tau} = e^{\mu^*/\tau}e^{-1/\tau} = ze^{-1/\tau}$ will have a low-temperature power series expansion. This gives

$$z(\tau) = e^{-1/\tau}\left\{ 1 - (d-2)\frac{\pi^2}{12}\tau + (d-2)^2\frac{\pi^4}{288}\tau^2 + \cdots \right\} \tag{108}$$

The $d = 1$ and $d = 3$ cases of this correspond to Eqs. (30) and (66).
Again there is a problem for $d = 2$; right from Eq. (102), there appear $(d-2)$ factors in the expansion coefficients (see Sect. C.5).

C. 5 Errors in the Sommerfeld Expansion

Landau and Lifshitz [28], in treating the 3d Fermi gas, note that the error introduced in the Sommerfeld procedure, whereby the lower limit of the integral is extended to $-\infty$ involves neglecting "exponentially small" terms. These terms are negligibly small so long as the Sommerfeld series does not terminate. However, for even d the series does terminate, and then, these exponential terms can dominate. Indeed when $d = 2$ we have the Sommerfeld approximation $\mu^* = 1$; there are no powers of τ. Fortunately in 2 d we have the exact result, expressed as the series of Eq. (45). This shows the "neglected" exponential terms. There is a further discussion of the errors in Sachs [2], p. 165 .

C. 6 Mathematica Calculation

This Mathematica calculation is given in the Notebook MOESM3_ESM.nb in Supplementary Information. These are the steps.

To perform the Mathematica calculation of the low-temperature expansions we start from the Sommerfeld expression for $\tau^{-d/2}$, Eq. (97):

$$\tau^{-d/2} = \left(\frac{\tau}{\mu^*}\right)^{-d/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{\left(e^x+1\right)^2} \left(1 + \frac{\tau}{\mu^*} x\right)^{d/2} \, \mathrm{d}x$$

1. Expand the rightmost bracket in powers of the small $\tau x/\mu^*$.
2. The integration is then done term by term with the expansion, giving a series in τ/μ^*.
3. The integral series is raised to the power $-2/d$ and multiplied by τ/μ^* to give τ as a series in τ/μ^*.
4. This series is "reversed" to give a τ/μ^* as a series in τ.
5. Finally this series is divided by τ and we then take the reciprocal; this gives the series for μ^* in powers of τ.

Note: Mathematica looks after the I_n integrals automatically. Actually it cannot do the general (symbolic) n case, but for each numerical integer value it is happy.

Is it true that always a heat capacity for low-T Fermi gas is $\sim T^1$ (this follows from Sommerfeld formula)?

(??? не знаю, получается так, нарешаю задачи ещё.)

энергия и число частиц ферми газа при поверхности ферми

Запишем, выражения для полного числа частиц и энергии:

$$N = BV \cdot \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1}$$

$$E = BV \cdot \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} \cdot \varepsilon d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1}$$

Низкотемпературные свойства фермионов определяются тем, что при $T = 0$ сфера Ферми заполнена, а при увеличении температуры заполненность состояний изменяется в узком слое шириной$\sim T$ около поверхности Ферми.

Как отмечалось выше, при $T \ll T_{\text{выр}}$ функция распределения Ферми-Дирака имеет вид резко выраженной «ступеньки», так что, полагая$\mu = \mu(0)$, получаем

$$E = \frac{2}{5}BV\mu^{5/2}(0) = \frac{3}{2}PV$$

и так как $E = 3/2PV$

$$E = \frac{3}{2}PV$$

и

$$N = \frac{2}{3}BV\mu^{3/2}(0)$$

энергия ферми

Химический потенциал фермионов при $T = 0$ принято называть энергией Ферми $\mu(0) = \varepsilon_F$.

Она же является характерной температурой вырождения $T_{\text{выр}} = \varepsilon_F$:

$$\varepsilon_F = \left(\frac{3}{2B}\cdot\frac{N}{V}\right)^{2/3} \overset{s=1/2}{=} \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

как и для любого квантового газа температура вырождения равна

$$T_{\text{вбр}} \approx \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

Принцип Паули запрещает фермионам тесно рассаживаться по квантовым состояниям.

Это приводит к возникновению огромной энергии E_0 и давления P_0 у идеального ферми-газа даже при нулевой температуре:

$$E_0 = \frac{3}{5}\varepsilon_F N, \quad P_0 = \frac{2}{5}\varepsilon_F\frac{N}{V}$$

При комнатной температуре $T = 300$ K электронный газ металлов уже сильно вырожден.

Для типичного металла $n \sim 5{\cdot}10^{22}$ cm^{-3} энергия Ферми$\varepsilon_F \sim 5$ В ~ 50000 K, а давление $P_0 \sim 10^5$атм.

5.6.5 Chemical Potential μ of Degenerate Fermi Gas

Зависимость химическоео потенциала вырожденноео ферми-газа от температуры

Рассмотрим сначала этот вопрос качественно, при качественном рассмотрении ограничнмся только трёхмерным случаем. Температуру будем счнтать малой, так что числа заполнения отличаются от значений при $T = 0$ только в узкой окрестности энергии Ферми. Построим на одном графике (рисунок 2) завнсимость чисел заполнения от энергии при нашей температуре $n(T)$ и «ступенькообразную» фермиевскую функцию при $T = 0$ для того же значения химпотенциала $n(T = 0)$ (рисунок 2).

(крч тут понятно какой рисунок)
Эти кривые пересекаются при $E=\mu, n(E=\mu)=\frac{1}{2}$.
Заметим, что при $E<\mu$

$$n(T=0)-n(T)=1-\frac{1}{e^{(E-\mu)/T}+1}=\frac{1}{e^{|E-\mu|T}+1},$$

а при $E>\mu \quad n(T)-n(T=0)=\frac{1}{e^{|E-\mu/T}+1}$, где μ - химпотенциал при данной температуре. Эти функции совпадают, а значит площади криволинейных треугольников, образующихся между крнвыми $n(T=0)$ и $n(T)$ совпадают [5], эти площади равны $\int\limits_0^\infty \frac{1}{e^{a/T}+1}d\varepsilon = T\int\limits_0^\infty \frac{dx}{e^x+1} = T\ln 2$. С друтой стороны, мы должны соблюдать условие нормировки $N=\int\limits_0^\infty n(E)D(E)dE$, а плотность состояний для трёхмерного случая является растушей функиней энергии $D(E)=\frac{3N}{2}\frac{1}{E_F}\sqrt{\frac{E}{E_F}}$. Для грубой оценки можно считать, что в правом криволинейном треутольнике плотность состояний больше чем в левом на $\Delta D \simeq \frac{dD}{dE}\big|_{E=\mu_0} T = \frac{3}{4}N\frac{T}{\mu_0^2}$, где μ_0 - значение химпотенциала при $T=0$. Это означает, что если бы химотенуиал остался неизменным, то вычисленное по условию нормировки число частиц увеличиось бы на $\Delta N \simeq N\frac{T^2}{\mu_0^2}$ (с точностью нашей оценки, это изменение равно произведению плошади криволинейного треугольника на характерную разницу плотностей состояний).

Чтобы скомпенсировать этот эффект необходимо уменьшить химпотенциал - друтих степеней свободы в этой задаче нет. Так как при нулевой температуре $\mu_0 \sim N^{2/3}$, то с точностью нашей оценкн $\frac{\delta\mu}{\mu_0} \simeq \frac{\delta N}{N}$ и, следовательно, $\mu(T)=\mu_0\left(1-a\frac{T^2}{\mu_0^2}\right)$, где $a\sim 1$ Точный расчёт, который мы приведём ниже, даёт ответ $\mu(T)=\mu_0-\frac{\pi^2}{12}\frac{T^2}{\mu_0}$

Найдём теперь строго, как меняется химпотеншиал идеального фермн-газа с температурой, этот вывод следует книге [6]. Этот вывод является дополнительным материалом. температуры. Продифференшруем с учетом этого по температуре:

$$\frac{\partial n}{\partial T}=\frac{e^{\frac{E-\mu}{T}}}{\left(e^{\frac{E-\mu}{T}}+1\right)^2}\left(\frac{E-\mu}{T^2}+\frac{1}{T}\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)$$

Заметим, что $\frac{\partial n}{\partial E}=-\frac{1}{T}\frac{e^{\frac{E-\mu}{T}}}{\left(e^{\frac{E-\mu}{T}}+1\right)^2}=-\frac{1}{4T}\frac{1}{\mathrm{ch}^2\left(\frac{E-\mu}{2\ T}\right)}$ то есть $\frac{\partial n}{\partial T}=-\frac{\partial n}{\partial E}\left(\frac{E-\mu}{T}+\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)$

Для вырожденного ферми-газа функци $\frac{\partial n}{\partial E}$ имеет острый максимум вблизи $E=\mu$ и равна нулю вдали от этой точпи.

Дифференцируя по температуре условие нормировки, из сохранения числа частиц имеем $\frac{dN}{dT}=0\to\int\frac{\partial n}{\partial T}d^3k=0$, откуда $\int\frac{\partial n}{\partial E}\left(\frac{E-\mu}{T}+\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)\sqrt{E}dE=0$

Пользуясь тем, что $\frac{\partial n}{\partial E}$ отлична от нуля только в узкой области вблизн $E=\mu$ мы можем разложнть все функшии энергин вблизи $E=\mu$ и распространить интегрирование на бесконечные пределы. Обозначаем $x=E-\mu$, тогда $\sqrt{E}=\sqrt{\mu+x}\approx\sqrt{\mu}+\frac{x}{2\sqrt{\mu}}$ и интегральное уравнение преобразуется в

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{ch^2\frac{x}{2T}}\left(\frac{x}{T}+\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)\left(\sqrt{\mu}+\frac{x}{2\sqrt{\mu}}\right)dx=0$$

Из-за чётности квадрата пиперболического косинуса при раскрытин скобок нечётные степени x уничтожаются при интегрировании. Тогда, после замены переменной

$\xi = x/(2T)$ остаётся:

$$\frac{4T^{2+\infty}}{\sqrt{\mu}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi^2}{ch^2\xi} d\xi + 2T\sqrt{\mu}\frac{\partial \mu}{\partial T} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{ch^2\xi} d\xi = 0$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -2\frac{T}{\mu}\frac{\int\limits_{-\infty}^{-\infty} \frac{\xi^2}{ch^2\xi} d\xi}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{ch^2\xi} d\xi} = -2\frac{T}{\mu}\frac{\pi^2/6}{2} = -\frac{\pi^2}{6}\frac{T}{\mu}$$

И окончательно

$$\mu(T) \approx \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12}\frac{T^2}{\mu_0^2}\right).$$

Отметим, что в двумерном случае химпотенцнал оказывается с этой точностью не завнсяшим от температуры, а в одномерном он наоборот растёт с температурой.

Вычисления (???)

For $k_B T \ll e_F$,

$$\begin{aligned}
\frac{N}{V} &= \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \int\limits_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{\frac{1}{2}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \\
&= \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \int\limits_0^{\mu} d\epsilon \epsilon^{\frac{1}{2}} + \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \int\limits_0^{\mu} d\epsilon \epsilon^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} - 1\right) + \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \int\limits_{\mu}^{\infty} d\epsilon \epsilon^{\frac{1}{2}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \\
&= \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2\hbar^3}\mu^{\frac{3}{2}} - \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \int\limits_0^{\mu} d\epsilon \epsilon^{\frac{1}{2}} \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}+1} + \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \int\limits_{\mu}^{\infty} d\epsilon \epsilon^{\frac{1}{2}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \\
&= \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2\hbar^3}\mu^{\frac{3}{2}} + \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \int\limits_0^{\infty} \frac{k_B T dx}{e^x+1} \left((\mu + k_B T x)^{\frac{1}{2}} - (\mu - k_B T x)^{\frac{1}{2}}\right) + O\left(e^{-\beta\mu}\right) \\
&= \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2\hbar^3}\mu^{\frac{3}{2}} + \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \sum_{n=1}^{\infty} (k_B T)^{2n} \left[\mu^{\frac{3}{2}-2n} \frac{1}{(2n-1)!} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}-2n\right)} \int\limits_0^{\infty} dx \frac{x^{2n-1}}{e^x+1}\right] \\
&= \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2\hbar^3}\mu^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{3}{2}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 I_1 + O\left(T^4\right)\right]
\end{aligned}$$

with

$$I_k = \int\limits_0^{\infty} dx \frac{x^k}{e^x+1}$$

We will only need

$$I_1 = \frac{\pi^2}{12}$$

Hence,

$$(\epsilon_F)^{\frac{3}{2}} = \mu^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{3}{2}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 I_1 + O\left(T^4\right)\right]$$

To lowest order in T, this gives:

$$\begin{aligned}\mu &= \epsilon_F \left(1 - \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2 I_1 + O\left(T^4\right)\right) \\ &= \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2 + O\left(T^4\right)\right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{E}{V} &= \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{\frac{3}{2}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \\ &= \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\mu d\epsilon \epsilon^{\frac{3}{2}} + \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\mu d\epsilon \epsilon^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} - 1\right) + \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \int_\mu^\infty d\epsilon \epsilon^{\frac{3}{2}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \\ &= \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{5\pi^2\hbar^3}\mu^{\frac{5}{2}} - \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\mu d\epsilon \epsilon^{\frac{3}{2}} \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}+1} + \frac{m^{\frac{1}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \int_\mu^\infty d\epsilon \epsilon^{\frac{3}{2}} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} \\ &= \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{5\pi^2\hbar^3}\mu^{\frac{5}{2}} + \frac{m^{\frac{3}{2}} 2^{\frac{1}{2}}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{k_B T dx}{e^x+1} \left((\mu + k_B T x)^{\frac{3}{2}} - (\mu - k_B T x)^{\frac{3}{2}}\right) + O\left(e^{-\beta\mu}\right) \\ &= \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{5\pi^2\hbar^3}\mu^{\frac{5}{2}} + \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \sum_{n=1}^\infty (k_B T)^{2n} \left[\mu^{\frac{5}{2}-2n} \frac{1}{(2n-1)!} \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{7}{2}-2n\right)} \int_0^\infty dx \frac{x^{2n-1}}{e^x+1}\right] \\ &= \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{5\pi^2\hbar^3}\mu^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{15}{2}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 I_1 + O\left(T^4\right)\right] \\ &= \frac{3}{5}\frac{N}{V}\epsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2 + O\left(T^4\right)\right)\end{aligned}$$

Hence, the specific heat of a gas of free fermions is:

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{k_B T}{\epsilon_F}$$

Note that this can be written in the more general form:

$$C_V = (\text{ const. }) \cdot k_B \cdot g\left(\epsilon_F\right) k_B T$$

The number of electrons which are thermally excited above the ground state is $\sim g\left(\epsilon_F\right) k_B T$; each such electron contributes energy $\sim k_B T$ and, hence, gives a specific heat contribution of k_B. Electrons give such a contribution to the specific heat of a metal.

5.6.6 Heat Capacity of Fermi Gas at Low Temperatures

качественные соображения

(глазков, пока хз)

количественный результат

(пухов)
Из энергии мы найдем теплоемкость.
Посмотрим на формулы

$$N = BV \cdot \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1}$$

$$E = BV \cdot \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} \cdot \varepsilon d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1}$$

при распределении чуть-чуть отличающемся от ступеньки.

Это отличие мало в меру малости $T/\varepsilon_F \ll 1$, наши интегралы нужно разложить по этому малому параметру. Для любой функции $f(\varepsilon)$ делается это так:

$$\int_0^\infty \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} + 1} = \int_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}T^2 f'(\mu) + ...$$

Подставляя разложение (6.19) в (6.13), (6.14), для числа частиц и энергии получаем выражения

$$N = \frac{2}{3}BV\mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{T}{\mu}\right)^2 + ...\right]$$

$$E = \frac{2}{5}BV\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{T}{\mu}\right)^2 + ...\right]$$

Обращая (6.20), (6.21) методом итераций, получаем температурные зависимости химического потенциала и теплоёмкости:

$$\mu(T) = \varepsilon_F\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{\varepsilon_F}\right)^2 + ...\right]$$

$$C_V(T) = \frac{\pi^2}{2} \cdot N \cdot \frac{T}{\varepsilon_F} + ...$$

Здесь учтено, что в соответствии с (6.15) (???) $2BV\mu^{5/2}(0)/5 = 3N\varepsilon_F/5$.

Линейная зависимость теплоемкости от температуры имеет ясный физический смысл. При нулевой температуре сфера Ферми полностью заполнена. При нагревании газа до небольшой температуры T происходит изменение чисел электронов только в узком слое $\sim T$ вблизи поверхности Ферми. Относительная доля переместившихся в возбужденные состояния электронов $\sim T/\varepsilon_F$, а изменение энергии каждого $\sim T$, так что теплоёмкость газа получается $C_V \sim NT/\varepsilon_F$, в полном соответствии с (6.23).

произвольная размерность и дисперсия

5.6.7 2D Fermi gas

(see web for now about all of it)

States in 2D k-Space

The 2D Electron Gas at Zero Temperature

The 2D Electron Gas at Non-Zero Temperature

2D Electron Gas in an Applied Electric Field

Overview of applications of 2D Fermi gas

(напишу, что в конд. средах такие-то модели рассматриваются, может, какие-то приборы и делаются с ними, наверняка такое есть.)

5.6.8 1D Fermi gas

(see web for now about all of it)

States in 1D k-Space

The 1D Electron Gas at Zero Temperature

The 1D Electron Gas at Non-Zero Temperature

1D Electron Gas in an Applied Electric Field

Overview of applications of 1D Fermi gas

(напишу, что в конд. средах такие-то модели рассматриваются, может, какие-то приборы и делаются с ними, наверняка такое есть.)

5.7 Fermi Gases: Real Examples and Features

5.7.1 Idea of Magnetism of Fermi Gas

(full description of magnetism is below. here, I'll explain, what in general happens and why???? so maybe a reader will derive all formulas by his/her own)

соотношения в магнетизме

к каким выводам мы придем в итоге

свободный электронный газ всегда парамагнитен. (?? this is not true as far as I know, I'll write more later ...)

Overview of derivation of magnetism of a Fermi gas

There is a complicated derivation of properties of magnetism of a Fermi gas, so here there will be an overview of it to make reader not lost in it.

(?? currently, I am myself lost in it)

модель магнетизма ферми газа электронов по Максимову (?)

Рассматривается электронный газ в магнитном поле.

Наличие спинового магнитного момента приводит к тому, что спины выстраиваются вдоль магнитного поля - парамагнитный эффект. Однако, наряду с парамагнетизмом электронный газ обнаруживает и диамагнитные свойства, имеютие чисто квантовое происхождение. Это следует из известной из теории поля теоремы Бора - Дорфмана - ванЛеевен. Качественно это можно понять из того, что сила Лоренца действуютая на заряд в постоянном магнитном поле перпендикулярна его скорости и не выполняет над

ним работу. Поэтому энергия электрона (если отвлечься от энергии спина в магнитном поле) не зависит от поля и магнитный момент $\mathcal{M} = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathcal{H}} = 0$. Как показал Ландау, энергия электрона в постоянном магнитном поле, напрвленном по оси z, квантуется в поперечном направлении и имеет вид

$$\varepsilon\left(p_z, \mathcal{H}\right) = \mu_B \mathcal{H}(2n+1) + \frac{p_z^2}{2m} \pm \mu_B \mathcal{H}, n = 0, 1, ...$$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ - магнетон Бора, $\mathcal{H}$ - величина магнитного поля, направленного по оси z.

Для вывода формулы (40) рассмотрим уравнение II редингера для электрона в магнитном поле, направленном по оси z. Выберем вектор потенциал в виде $A_y = \mathcal{H}x, A_x = A_z = 0$. Уравнение Шредингера запишется

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla_y - \frac{e}{c}\mathcal{H}x\right)^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial \psi}{\partial z^2} = \varepsilon\psi$$

Решение этого уравнения следует искать в виде

$$\psi(x, y, z) = e^{-ip_y y/\hbar} e^{-ip_z z/\hbar} \psi(x)$$

Подставляя (42) в (41), получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2m}\left(p_y - \frac{e}{c}\mathcal{H}x\right)^2 \psi(x) + \frac{p_z^2}{2m}\psi(x) = \varepsilon\psi(x)$$

или

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{e^2\mathcal{H}^2}{2mc^2}\left(x - \frac{cp_y}{e\mathcal{H}}\right)^2 \psi(x) = \left(\varepsilon - \frac{p_z^2}{2m}\right)\psi(x)$$

Введем обозначение $\omega = \frac{e\mathcal{H}}{c}$. Тогда последнне уравнение перепишется в виде уравнения Предингера дия осцидлятора, с точкой равновесия, сметенной в $\frac{cp_y}{e\mathcal{H}}$. Энергетический спектр полученного уравнения Iредингера совпадает с выражением (40), в котором учтена энергия спина в магнитном поле.

Выйслим число состояний с фиксированным n и продольным импульсом в интервале $(p_z, p_z + dp_z)$. Рассмотрим движение электрона в прямоугольном яшике размера L_x, L_y, L_z. По своему физическому смыслу $x_0 = \frac{cp_y}{e\mathcal{H}}$ есть равновесное положение осцидлятора, которое должно находиться в пределах яшика

$$0 < \frac{cp_y}{e\mathcal{H}} < L_x \leftrightarrow 0 < p_y < \frac{e\mathcal{H}L_x}{c}$$

Число состояний в интервале dp_y и dp_z совпадает с таковым для свободного движения

$$dn_y = dp_y L_y / 2\pi\hbar$$
$$dn_z = dp_z L_z / 2\pi\hbar$$

Число состояний с фиксированным n и продольным импульсом в интервале $(p_z, p_z + dp_z)$ равно

$$\rho_z dp_z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^2}\frac{e\mathcal{H}}{c}dp_z$$

Ω -потенциал электронного газа для $T \neq 0$

Запишем выражение для Ω -потенциала электронного газа в форме

$$\Omega(\mu, \mathcal{H}, T) = -T \sum_q \ln\left(1 + e^{(\mu - \varepsilon_q)/T}\right)$$

где символ q обозначает набор индексов, определяютих состояние электрона n, p_z и проекцию спина на направление магнитного поля. Поэтому

$$\sum_q \ldots = \sum_{\text{spin}} \sum_{n=0}^{\infty} \int \rho_z dp_z \ldots$$

При $V = \text{const}$ имеем

$$d\Omega = -SdT - MVd\mathcal{H} - Nd\mu$$

Откуда получаем выражения для числа частиц и намагниченности

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,\mathcal{H}}, M = -\left(\frac{\partial \Omega}{d\mathcal{H}}\right)$$

Теперь его преобразуем к виду:

$$\Omega(\mu, \mathcal{H}, T) = \frac{1}{T} \int\limits_{-\infty}^{\infty} du \frac{\Omega(u, \mathcal{H}, 0)}{4 \cosh^2 \frac{u-\mu}{2T}}$$

(вот это хз как, пока просто принимаю эти переходы, суть их отдельно нужно думать) воспользуемся тремя формулами

$$\frac{1}{2\pi i} \int\limits_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} \frac{\pi\lambda}{\sin \pi\lambda} \frac{e^{\lambda\xi}}{\lambda^2} d\lambda = \ln\left(1 + e^{\xi}\right)$$

$$\frac{1}{2\pi i} \int\limits_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} \frac{e^{\lambda\xi}}{\lambda^2} d\lambda = \xi\theta(\xi)$$

где $\theta(\xi)$ - ступенчатая функция Хевисайда и

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\lambda\xi}}{4ch^2 \frac{\xi}{2}} d\xi = \frac{\pi\lambda}{\sin \pi\lambda}$$

Используя формулу (53), преобразуем (49) к виду

$$\Omega(\mu, \mathcal{H}, T) = -\frac{1}{2\pi i} \int\limits_{\sigma - i\infty}^{\sigma + \infty} \frac{\pi\lambda T}{\sin \pi\lambda T} \frac{\sum\limits_q e^{\lambda(\mu - \varepsilon q)}}{\lambda^2} d\lambda$$

С помощью (55) приведем (56) к виду

$$\Omega(\mu, \mathcal{H}, T) = -\frac{1}{2\pi i} \int\limits_{\sigma - i\infty}^{\sigma + \infty} \frac{d\lambda}{\lambda^2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\sum\limits_q e^{\lambda(\xi T + \mu - \varepsilon_q)}}{4ch^2 \frac{\xi}{2}}$$

Положим в (100) $T = 0$ и проинтегрируем по ξ (используя то, что интеграл равен единице в пределе $\lambda \to 0$)

$$\Omega(\mu, \mathcal{H}, 0) = -\frac{1}{2\pi i} \int\limits_{\sigma - i\infty}^{\sigma + \infty} \frac{\sum\limits_q e^{\lambda(\mu - \varepsilon_q)} d\lambda}{\lambda^2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{4ch^2 \frac{\xi}{2}} =$$
$$= -\frac{1}{2\pi i} \int\limits_{\sigma - i\infty}^{\sigma + \infty} \frac{\sum\limits_q e^{\lambda(\mu - \varepsilon_q)} d\lambda}{\lambda^2}$$

Изменим в (100) порядок интегрирования

$$\Omega(\mu, \mathcal{H}, T) = -\frac{1}{2\pi i} \int\limits_{\sigma - i\infty}^{\sigma + \infty} \frac{d\lambda}{\lambda^2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\sum\limits_q e^{\lambda(\xi T + \mu - \varepsilon_q)}}{4ch^2 \frac{\xi}{2}} =$$
$$= \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{-\frac{1}{2\pi i} \int\limits_{\sigma - i\infty}^{\sigma + \infty} \frac{d\lambda}{\lambda^2} \sum\limits_q e^{\lambda(\xi T + \mu - \varepsilon_q)}}{4ch^2 \frac{\xi}{2}}$$
$$= \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\Omega(\mu + \xi T, \mathcal{H}, 0)}{4ch^2 \frac{\xi}{2}} =$$
$$= \frac{1}{T} \int\limits_{-\infty}^{\infty} du \frac{\Omega(u, \mathcal{H}, 0)}{4ch^2 \frac{u - \mu}{2T}}$$

Таким образом, мы связали термодинамический потенциал Ω при произвольной температуре с его значением при $T = 0$.

Ω-потенциал электронного газа для $T = 0$

Теперь поизучаем его при нулевой температуре.
Известно, что $\left(4Tch^2 \frac{u-\mu}{2T}\right)^{-1} = -\frac{\partial f}{\partial u} = \delta(u - \mu)$.
То есть выражение (59) непротиворечиво.
Воспользуемся теперь формулой (54) и преобразуем (58) к виду

$$\Omega(\mu, \mathcal{H}, 0) = -\frac{1}{2\pi i} \sum_q \int\limits_{\sigma - i\infty}^{\sigma + \infty} \frac{e^{\lambda(\mu - \varepsilon q)} d\lambda}{\lambda^2} = -\sum_q (\mu - \varepsilon_q)\, \theta\,(\mu - \varepsilon_q)$$

Выполним вначале суммирование по n и по проекции спина.

Заметим, что разность $\mu - \varepsilon$ для квантового числа $n-1$ и спина направленного по полю равна значению этой разности для квантового числа n и спина направленного против поля

$$\mu - \mu_B \mathcal{H}[2(n-1) + 1] - \frac{p_z^2}{2m} - \mu_B \mathcal{H} =$$
$$\mu - \mu_B \mathcal{H}[2n + 1] - \frac{p_z^2}{2m} + \mu_B \mathcal{H} = \mu - 2n\mu_B \mathcal{H} - \frac{p_z^2}{2m}$$

Это имеет место кроме квантового числа$n = 0$ и спина направленного вверх. ПоэTony

$$\Omega(\mu,\mathcal{H},0)=-\frac{V}{(2\pi\hbar)^2}\frac{e\mathcal{H}}{c}\int dp_z\left[\left(\mu-\frac{p_z^2}{2m}\right)+2\sum_{n=1}\left(\mu-2n\mu_B\mathcal{H}-\frac{p_z^2}{2m}\right)\right]$$

Интегрирование по p_z проходит в пределах $-\sqrt{2m\left(\mu-2n\mu_B\mathcal{H}\right)}\ \sqrt{2m\left(\mu-2n\mu_B\mathcal{H}\right)}$

$$\int dp_z\left(\mu-2n\mu_B\mathcal{H}-\frac{p_z^2}{2m}\right)=2\cdot\left(\mu-2n\mu_B\mathcal{H}\right)\sqrt{2m\left(\mu-2n\mu_B\mathcal{H}\right)}$$
$$-\frac{2}{3\cdot 2m}\left(2m\left(\mu-2n\mu_B\mathcal{H}\right)\right)^{3/2}=\frac{4}{3}\sqrt{2m}\left(\mu-2n\mu_B\mathcal{H}\right)^{3/2}$$

Введем обозначения для химического потенциала газа при $T=0$

$$\mu_0=\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{(2\pi\hbar)^2}{2m}$$

Тогда

$$\frac{V}{(2\pi\hbar)^2}\frac{e\mathcal{H}}{c}\frac{4}{3}\sqrt{2m}=\frac{8\pi V}{3N}\frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\frac{e\mathcal{H}}{c}\frac{\hbar\cdot N}{2m}=\mu_B N\mathcal{H}\frac{1}{\mu_0^{3/2}}$$

Теперь омега-потенциал станет:

$$-\Omega(\mu,\mathcal{H},0)=\mu_B N\mathcal{H}\left[\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2}+2\sum_{n=1}^{l}(\ frac\mu-2n\mu_B\mathcal{H}\mu_0)^{3/2}\right]$$

Перепишем это выражение в виде

$$-\Omega(\mu,\mathcal{H},0)=N\mu_0\left(\frac{\mu_B\mathcal{H}}{\mu_0}\right)^{5/2}\left[\left(\frac{\mu}{\mu_B\mathcal{H}}\right)^{3/2}+2\sum_{n=1}^{l}\left(\frac{\mu}{\mu_B\mathcal{H}}-2n\right)^{3/2}\right]$$

Теперь введем обозначение

$$x=\frac{\mu}{\mu_B\mathcal{H}}$$

и

$$R_a(x)=ax^{a-1}+2a\sum_{n=1}^{\infty}(x-2n)^{a-1}\theta(x-2n)$$

Дифференцируя последнее выражение

$$\frac{\partial R_a(x)}{\partial x}=a\left[(a-1)x^{a-2}+2(a-1)\sum_{n=1}^{\infty}(x-2n)^{a-2}\theta(x-2n)\right]+$$
$$2a\sum_{n=1}^{\infty}(x-2n)^{a-1}\delta(x-2n)$$

Отсюда следует, что для любого $a>1$

$$\frac{\partial R_a(x)}{\partial x}=aR_{a-1}(x)$$

И теперь у нас еще одна форма для потенциала:

$$-\Omega(\mu,\mathcal{H},0)=\frac{2}{5}N\mu_0\left(\frac{\mu_B\mathcal{H}}{\mu_0}\right)^{5/2}R_{5/2}(x)$$

химпотенциал и намагниченность при $T = 0$ в общем виде

Число частиц находится дифференцированием омега-потенциала:

$$N = N \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{\mu_0} \right)^{3/2} R_{3/2}(x)$$

Откуда следует, что

$$\frac{\mu_0}{\mu_B \mathcal{H}} = \left[R_{3/2}(x) \right]^{2/3}$$

или

$$\frac{\mu}{\mu_0} = x \left[R_{3/2}(x) \right]^{-2/3}$$

Определив восприимчивость как

$$\chi = \frac{M}{\mathcal{H}} = -\frac{1}{V\mathcal{H}} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{H}} \right) = \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{\mu_0} \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{\mu_0} \right)^{1/2} \left(R_{5/2}(x) - x R_{3/2}(x) \right)$$

и введя обозначение $\chi_0 = \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{\mu_0}$,
в итоге получаем:

$$\frac{\chi(\mathcal{H}, 0)}{\chi_0} = \left(R_{5/2}(x) - x R_{3/2}(x) \right) \left[R_{3/2}(x) \right]^{-1/3}$$

Рассмотрим некоторые предельные случаи.

химпотенциал и намагниченность при $T = 0$ в сильных полях

Если

$$\frac{\mu}{\mu_B \mathcal{H}} < 2$$

то в (67),(69) вы живет только первый член и

$$R_{5/2}(x) = 5/2 x^{3/2}, R_{3/2}(x) = 3/2 x^{1/2}$$

Тогда, подставляя эти оценки (75) и (77) и используя (68), получим

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(\frac{2}{3} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu}{\mu_B \mathcal{H}} \right)^{2/3}$$

Откуда

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{4}{9} \left(\frac{\mu_0}{\mu_B \mathcal{H}} \right)^2$$

Аналогично можно получить выражение для восприимчивости

$$\frac{\chi(\mathcal{H}, 0)}{\chi_0} = \frac{8}{27} \left(\frac{\mu_0}{\mu_B \mathcal{H}} \right)^4$$

химпотенциал и намагниченность при $T = 0$ в слабых полях

Б. Чуть сложнее исследуется случай слабых полей $x \gg 1$. Выведем асимптотическое выражение дот функции $R_a(x)$. Из (69) имеем

$$a^{-1}R_a(2l) = (2l)^{a-1} + 2\sum_{n=1}^{\infty}(2l-2n)^{a-1}\theta(2l-2n) =$$

$$= (2l)^{a-1} + 2^a\left[(l-1)^{a-1} + (l-2)^{a-1} + ...2^{a-1} + 1^{a-1}\right] = 2^a\sum_{n=1}^{l} n^{a-1} - (2l)^{a-1}$$

Для оценки этого выражения воспользуемся формулой Пуассоны

$$\sum_{k=1}^{l} f(k) = \int_{1/2}^{l+1/2} f(x)dx - \frac{1}{24}\left[f'(l+1/2) - f'(1/2)\right]$$

Согласно этой формуле при $a > 2$

$$\sum_{n=1}^{l} n^{a-1} = \int_{1/2}^{l+1/2} n^{a-1}dn - \frac{a-1}{24}\left[(l+1/2)^{a-2} - 1/2^{a-2}\right]$$

$$\approx \frac{(l+1/2)^a - 1/2^a}{a} - \frac{a-1}{24}l^{a-2}$$

$$= \frac{l^a\left(1 + \frac{a}{2l} + \frac{a(a-1)}{2*(2l)^2}\right)}{a} - \frac{a-1}{6}(2l)^{a-2}$$

Домножим ответ на $2^a a$ и вычтем $a(2l)^{a-1}$(cm.(83))

$$R_a(2l) = (2l)^a - \frac{a(a-1)}{6}(2l)^{a-2}$$

$$R_a(x) = x^a\left(1 + \frac{a(a-1)}{3x^2}\right)$$

Эта оценка справедлива для $a > 2$.

Теперь потенциал становится:

$$-\Omega(\mu, \mathcal{H}, 0) = \frac{2}{5}N\mu_0\left(\frac{\mu_B\mathcal{H}}{\mu_0}\right)^{5/2} x^{5/2}\left[1 + \frac{5}{4x^2}\right] =$$

$$\frac{2}{5}N\mu_0\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{5/2}\left[1 + \frac{5}{4}\left(\frac{\mu_B\mathcal{H}}{\mu}\right)^2\right]$$

Тогда

$$N = -\frac{\partial\Omega(\mu, \mathcal{H}, 0)}{\partial\mu} = N\left[\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} + \frac{(\mu_B\mathcal{H})^2}{4\mu_0^{3/2}\mu^{1/2}}\right]$$

Откуда следует, что в нулевом магнитном поле $\mu = \mu_0$.

В слабом магнитном поле $\mu = \mu_0 + \Delta\mu$

$$\frac{3\Delta\mu}{2\mu_0} = -\frac{(\mu_B\mathcal{H})^2}{4\mu_0^{3/2}\mu^{1/2}}$$

$$\Delta\mu/\mu_0 = -\frac{(\mu_B\mathcal{H})^2}{6\mu_0^2}$$

Намагниченность

$$\mathcal{M} = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathcal{H}}\right)_{\mu,T} = N\frac{\mu_B^2\mathcal{H}}{\mu_0}$$

и восприимчивость

$$\frac{\chi(\mathcal{H},0)}{\chi_0} \approx 1$$

Последнее выражение показывает, что свободный электронный газ всегда парамагнитен.

Напомним, что при пренебрежении квантованием электронных уровней в магнитном поле, магнетизм электронного газа связан только с наличием спинового магнитного момента, при этом парамагнитная восприимчивость равна $\chi_{\text{para}} = 3\chi_0/2$.

Таким образом, учет квантования приводит к диамагнитному эффекту $\chi_{\text{dia}} = -\chi_0/2$

Несмотря на то, что свободный электронный газ, в целом, парамагнитен, в природе существует большое число диамагнитных металлов.

Этот кажущийся парадокс разрешается следующим образом. Связанная с спином парамагнитная восприимчивость зависит от массы электрона через магнетон Бора, который определяется массой голого электрона. В то же время, поступательное движение электрона в металле, приводящее к диамагнитному эффекту, определяется эффективной массой электрона в металле m_*. При этом оказывается, что

$$\chi_{\text{para}}/\chi_{\text{dia}} = 1/3(\ \text{m}/\text{m}_*)$$

Эта величина может быть больше единицы.

Ω -потенциал электронного газа для высоких температур

Рассмотрим предельный случай высоких температур $T \gg \mu_B\mathcal{H}$.

В этой области температур химпотенциал имеет большое отрицательное значение. Используя это обстоятельство, можно записать

$$-\Omega(\mu,\mathcal{H},T) = T\sum_q e^{(\mu-\varepsilon_q)/T} = T\sum_{\text{spin}}\sum_{n=0}^{\infty}\int dp_z \frac{V}{(2\pi\hbar)^2}\frac{e\mathcal{H}}{c}e^{\frac{\mu-\mu_B\mathcal{H}(2n+1)-\frac{p_z^2}{2\pi}\mp\mu_B\mathcal{H}}{T}}$$

Преобразуем.

Проинтегрируем

$$\int dp_z e^{-\frac{p_z^2}{2mT}} = (2\pi mT)^{1/2},$$

суммирование

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\mu_B\mathcal{H}(2n+1)}{T}} = \frac{1}{e^{\frac{\mu_B\mathcal{H}}{T}} - e^{-\frac{\mu_B\mathcal{H}}{T}}}$$

и суммирование по проекции и спина, получим

$$-\Omega(\mu,\mathcal{H},T) = \frac{VT(2\pi mT)^{1/2}}{(2\pi\hbar)^2}\frac{eH}{c}\frac{e^{\frac{\mu_B\mathcal{H}}{T}} + e^{-\frac{\mu_B\mathcal{H}}{T}}}{e^{\frac{\mu_B\mathcal{H}}{T}} - e^{-\frac{\mu_B\mathcal{H}}{T}}}e^{\mu/T}$$

химпотенциал и намагниченность при высоких температурах

Число частиц получим дифференцированием последнего выражения по химпотенциалу

$$N = \frac{V}{4}\left(\frac{2mT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{T}} cth\frac{\mu_B\mathcal{H}}{T}$$

Из этого выражения с помощью логарифмирования находится химический потенциал:

$$\mu = -T \ln \left[\frac{V}{4N} \left(\frac{2mT}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} cth \frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} \right]$$

которое является большим отрицательным числом и в случае высоких температур переходит в выражение для химпотенциала больцмановского газа в отсутствие внешних полей.

Для намагниченности получим

$$M(H,T) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{\mu T} =$$
$$\frac{1}{4\mathcal{H}} \left(\frac{2m}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} T^{5/2} e^{\frac{\mu}{T}} \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} cth \frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} - \left(\frac{\mu_B \mathcal{H}}{T} \right)^2 \right)$$

Подставляя сюда выражение (103) для химпотенциала получим

$$M(H,T) = \frac{N\mu_B}{V} \frac{T}{\mu_B \mathcal{H}} \left(1 - \frac{\frac{2\mu_B \mathcal{H}}{T}}{\operatorname{sh}\left(\frac{2\mu_B \mathcal{H}}{T}\right)} \right)$$

Это выражение существенно отличается от ланжевеновской зависимости $M(H,T) = \frac{N\mu_B}{V} th \frac{\mu_B \mathcal{H}}{T}$, которое в области высоких температур приводит к насыщению намагниченности.

(последняя откуда???)

Эта зависимость не учитывает диамагнитного эффекта. В области высоких температур $T \gg \mu_0$ и сильных магнитных полей $T \ll \mu_B \mathcal{H}$ учет диамагнетизма приводит к тому, что намагнтченность монотоннонно как $1/\mathcal{H} \to 0$

(какие итоги короче?)

5.7.2 Overview of Applications of Fermi Gases

(there are many things to mention here, maybe there will several parts about it)

переходим к электронам

В представлении вторичного квантования гамильтониан системы невзаимодействующих электронов имеет вил

$$H = \sum_k \varepsilon_k n_k$$

где ε_k - энергия электрона в состоянии k, n_k - оператор числа частиц в этом состоянии, имеющий собственные значения $0, 1$.

В этом случае выражение для Ω упростится:

$$\Omega = -T \ln \sum_{n_1, n_2, \ldots n_N} e^{-\frac{\sum_k (\varepsilon_k - \mu) n_k}{T}} = -T \sum_k \ln \left(1 + e^{\frac{(\varepsilon_k - \mu)}{T}} \right) = \sum_k \Omega_k$$

Аддитивность Ω по k означает, что частицы, находящиеся в состоянии k можно рассматривать как подсистему, находящуюся в термостате и обменивающейся частицами с последним.

Тогда выражение для $\bar{n}$ можно записать для некоторого $k-$го состояния:

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon_k - \mu)}{T}} + 1}$$

Для свободного электронного газа имеем

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

Число состояний в элементе фазового пространства $dp_x dp_y dp_z dV$ равно

$$g \frac{dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3}$$

где $g = 2s + 1$, а s - спин частицы. Откуда чило частиц в этом элементе фазового пространства равно

$$dN_p = \frac{\bar{n}_k g dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3}$$

Переходя к сферическим координатам получим

$$dN_p = \frac{gVp^2 dp}{2\pi^2\hbar^3 \left(e^{\frac{(\varepsilon_p - \mu)}{T}} + 1\right)}$$

Учитывая, что $\varepsilon = p^2/2m$, получим распределение по энергиям

$$dN_\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3 \left(e^{\frac{(\varepsilon - \mu)}{T}} + 1\right)} = \frac{bV\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon - \mu)}{T}} + 1}; \qquad b = ...$$

Полное число частиц, в системе имеет вид

$$N = \int dN_\varepsilon = bV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon - \mu)}{T}} + 1}$$

И энергия системы:

$$E = \int \varepsilon dN_\varepsilon = bV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon - \mu)}{T}} + 1}$$

Найдем термодинамический потенциал. Для этого перейдем к интегрированию от суммирования за счет добавки dN и переписали через $d\varepsilon$ (а дальше я хз, что с преобразованием этого делать????)

$$\Omega = -bVT \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln\left(1 + e^{\frac{(\mu - \varepsilon)}{T}}\right) d\varepsilon$$

И остается вычислить интеграл. Проинтегрируем по частям:

$$\Omega = -\frac{2}{3} bV \int \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon - \mu)}{T}} + 1}$$

и, вспоминая формулу для E, запишем

$$\Omega = -\frac{2}{3} E$$

И так как $\Omega = -pV$, то можно записать зависимость давления от температуры, то есть уравнение состояния:

$$p = \frac{2}{3} b \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}}+1}$$

Перепишем это соотношение в виде

$$p = \frac{2}{3} b T^{5/2} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^{z-\frac{\mu}{T}}+1}$$

Выражение для числа электронов в системе в этих же обозначениях имеет вил

$$\frac{N}{V} = \frac{2}{3} b T^{3/2} \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^{z-\frac{\mu}{T}}+1}$$

При равной нулю температуре выражение для давления (19) перепишется

$$p = b\mu^{5/2}(0)$$

Ниже будет показано (cm.(30))$\mu(0) = \varepsilon_F \sim (N/V)^{2/3}$. Поэтому давление фермигаза при нулевой температуре пропорционально его плотности в стерени 5/3. Вычислим теплоемкость многоэлектронной системы. Из (15) имеем

$$c = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = b \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \frac{\partial}{\partial T} f(\varepsilon)$$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{(z-\mu)}{T}}+1}$$

Производная $\frac{\partial}{\partial T} f(\varepsilon)$ имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}}}{\left(e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}}+1\right)^2} \left(\frac{(\varepsilon-\mu)}{T} + \mu'\right)$$

С другой стороны,

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{T} \frac{e^{\frac{|\varepsilon-\mu)}{T}}}{\left(e^{\frac{(\varepsilon-\mu)}{T}}+1\right)^2}$$

Следовательно,

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left(\frac{(\varepsilon-\mu)}{T} + \mu'\right)$$

Подставляя (27) в (23) и в соотношение $\frac{\partial N}{\partial T} = 0$ (см. (14)), означаютее постоянство числа частиц при изменении температуры, получим

$$c = -b \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left(\frac{(\varepsilon-\mu)}{T} + \mu'\right) d\varepsilon$$

$$\int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left(\frac{(\varepsilon-\mu)}{T} + \mu'\right) d\varepsilon = 0$$

При$T \to 0$ функция распределения $f(\varepsilon) \to \theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$, то есть заполнены все состояния с энергией $0 < \varepsilon < \varepsilon_F$. Подставляя это предельное выражение для функции распределения в (14), получим

$$N = bV \int_0^\infty \theta(\varepsilon_F - \varepsilon)\, \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} bV \varepsilon_F^{3/2}$$

Откуда

$$\varepsilon_F = \left(\frac{3N}{2bV}\right)^{2/3}$$

Теория ферми-газа обы чно применяется к металлам, для которых в области комнатных температур $T \ll \varepsilon_F$

В приложениях полезной оказывается полезной формула для вычисления интегралов следующего вида

$$\int F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

Представим формулу (26) в виде

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{4T} \frac{1}{\mathrm{ch}^2\left(\frac{\varepsilon - \mu}{2T}\right)^2}$$

По мере удаления от точки $\varepsilon = \mu$, эта функция быстро убы ваеп, поэтому пределы интегрирования в интеграле (31) можно заменить на $\pm\infty$. По этой же причине в (31) для функции$F\ (\varepsilon)$ можно ограничиться конечны м числом членов в разложении

$$F(\varepsilon) = F(\mu) + (\varepsilon - \mu) F'(\mu) + \frac{1}{2}(\varepsilon - \mu)^2 F''(\mu) ...$$

В силу четности функции (32) вклад в интеграл (31) дают только четные члены разложения (33). Оставшиеся интегралы равны

$$\int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -1, \qquad \int (\varepsilon - \mu)^2 \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -\frac{1}{4T} \int \frac{z^2}{\mathrm{ch}^2(z/2T)} dz = -\frac{\pi^2 T^2}{3}$$

Таким образом,

$$\int F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -F(\mu) - \frac{\pi^2 T^2}{6} F''(\mu)$$

Применяя правило (35) к интегралам (28), получаем

$$c = -b \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \left(\frac{(\varepsilon - \mu)}{T} + \mu'\right) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = b\mu^{3/2} \frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{\pi^2 T^2}{6} b \left(\frac{3}{4\mu^{1/2}} \frac{\partial \mu}{\partial T} + 3\mu^{1/2}/T\right)$$

и

$$\int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \left(\frac{(\varepsilon - \mu)}{T} + \frac{\partial \mu}{\partial T}\right) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \mu^{1/2} \frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{\pi^2 T^2}{6} \left(-\frac{1}{4} \mu^{-3/2} \frac{\partial \mu}{\partial T} + \mu^{-1/2}/T\right) = 0$$

Второй член в (37) содержит дополнительный малый множитель $\left(\frac{T}{\mu}\right)^2$, и им можно пренебречь. Тогда

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{\pi^2 T}{6\mu}$$

Соотношение (38) позволяет опустить первый член в скобках в правой части (36), малый по сравнению со вторым по параметру $\left(\frac{T}{\mu}\right)^2$. Поэтому, подставляя (38) в (36) для теплоемкости имеем

$$c = \frac{\pi^2 bT}{3\mu}$$

То есть теплоемкость вырожденного ферми-газа линейно зависит от температуры. Этот результат не зависит от размерности системы.

5.7.3 Fermi Gas in the Next Order of Approximation

(очень непонятно, как там следующий порядок считать, потому что очень много чего было приближено, особенно хим потенциал. в прочем, это вообще не нужно, просто для полноты когда-то мб додумаю)

5.7.4 Other about Fermi Gas

Ферми газ в произвольной размерности и дисперсии

Оказывается, в других размерностях принципиально другие законы изменения параметров.

произвольная размерность и дисперсия

формула $PV = \frac{2}{3}E$ имеет универсальный характер и годится для любых температур. Численный множитель в ней зависит от закона дисперсии частиц$\varepsilon_{\text{p}} \sim p^d$ и размерности пространства D, в котором находится газ. Поскольку объём сферического слоя$\sim p^{D-1}dp$, то в общем случае получаем

$$PV = \frac{d}{D}E$$

одномерный ферми газ

в одномерном химпотенциал растёт с температурой.

двумерный ферми газ

двумерном случае химпотенциал оказывается с этой точностью не зависящим от температуры6,

О различных магнитных явлениях

следствие нашей теории.

мб про де Гааз и ван Альфена (??)

Перейдем теперь к исследованию осцидляционных эффектов в ферми-газе.

Еше в 1931 году де Гааз и ван Альфен экспериментально обнаружили периодическое изменение магнитной восприимчивости в висмуте при изменении магнитного поля в области низких температур.

Выше подробно был исследован случай низких (в пределе нулевых) температур. Мы выяснили, что если поле достаточно сильное $\frac{\mu}{\mu_B \mathcal{H}} < 2$, то имеет место монотонная зависимость химического потенциала и восприимчивости с ростом поля.

Эта область не представляет практического интереса и едва ли достижима.

Затем была получена первая поправка к химическому потенциалу.

Проанализируем теперь, поведение восприимчивости в области слабых магнитных полей $\mu_B\mathcal{H} \ll \mu_0$.

Для простоты рассмотрим случай нулевых температур ограничимся исследованием эффектов в двумерном ферми-газе.

В этом случае уровни энергии равны

$$\varepsilon_l(\mathcal{H}) = \mu_B\mathcal{H}(2l+1), l = 0, 1, ...$$

В двумерном случае для степени вырождения уровня имеем

$$g_l = 2\frac{S}{2\pi\hbar}\frac{e\mathcal{H}}{c} \equiv \beta\mathcal{H}, \beta = \frac{S}{\pi\hbar}\frac{e}{c}$$

Здесь S - площадь системы. Если g_l больше полного числа электронов то все они занимают состояние с $l = 0$. При этом, полная энергия равна $\mathcal{E} = N\mu_B\mathcal{H}$, намагниченность $\mathcal{M} = -N\mu_B$, а восприимчивость равна нулю. По мере уменьшения магнитного поля уменьпается энергия до тех пор, покаg_l не станет меньше N. Тогда, вследствие принципа Паули, часть электронов перейдет на уровень с $l = 1$. При этом энергия системы системы возрастет с уменьшением поля и ситема становится парамагнитной.

Найлем общее выражение для энергии системы $\mathcal{E}$, когда N электронов полностью заполняют r низших уровней Ландау и, частично $r+1$ уровень, согласно неравенству

$$r\beta\mathcal{H} < N < (r+1)\beta\mathcal{H}$$

или

$$N/(r+1) < \beta\mathcal{H} < N/r$$

При этом предполагается, что

$$\beta\mathcal{H}/N < 1$$

Напомним, что уровеню с номером r отвечает $l = r-1$ в (106). Энергия электронов целиком, заполняюIих r первых уровней, равна

$$g_l\sum_{l=0}^{r-1}\mu_B\mathcal{H}(2l+1) = \beta\mu_B\mathcal{H}^2r^2$$

Энергия остальных $(N - rg_l)$ электронов частично заполняютих $r+1$ уровень равна

$$(N - rg_l)\,\mu_B\mathcal{H}(2r+1)$$

Полная энергия

$$\mathcal{E} = N\mu_B\mathcal{H}(2r+1) - \beta\mu_B\mathcal{H}^2r(r+1)$$

В интервале значений поля, определенных неравенством (109), имеем

$$\mathcal{M} = -\partial\mathcal{E}(\mathcal{H}, r)/\partial\mathcal{H} = -N\mu_B[(2r+1) - 2r(r+1)\beta\mathcal{H}/N]$$

Вывод этой формулы справедлив при условии, когда уровень с $r = 1(l = 0)$ заполнен полностью, то есть при выполнении условия (110).

Итак, намагниченность как функция магнитного поля ведет себя следуютим образом. Если $\beta\mathcal{H}/N > 1$, то первый уровень Ландау заполнен частично, намагниченность $\mathcal{M} = -N\mu_B$, а восприимчивость не зависит от температуры. В области магнитных полей

$$N/2 < \beta\mathcal{H} < N$$

намагниченность имеет вид

$$\mathcal{M} = -N\mu_B[3 - 4\beta\mathcal{H}/N]$$

и с уменьшением поля падает по закону $4\mu_B\beta\mathcal{H}$, изменяясь от значения $N\mu_B$ до значения $-N\mu_B$. Таким образом, при достижении полем значения $\mathcal{H} = N/\beta$ начинает заполняться второй уровень Ландау, что сопровождается скачком намагниченности от значения$-N\mu_B$ до значения $N\mu_B$. Далее, после того, как магнитное поле станет меньше значения $\mathcal{H} = N/2\beta$, начнется заполнение третьего уровня Ландау, а намагниченность опять скачком возрастет от значения $-N\mu_B$ до значения $N\mu_B$ с последуютим изменением по закону $12\beta\mathcal{H}/N$ до достижения значения $-N\mu_B$ и т.д.

Этот результат был получен Пайерлсом в 1933 гду

применения ферми газа

по идее отдельно пройдемся по разным применениям другим ферми газа
уже в качестве электронного газа применение рассмотрели.
(пока нет структуры тут)

связь модели ферми газа с работой выхода из металла

(у глазкова перепишу, пока что не актуально)

5.8 Quantum Gases: Extra General Properties

5.8.1 Relativistic quantum gases

3D relativistic fermions and bosons with $\mu = 0$

(тут теория по Бауману и добавлю свои размышления. попробовал разное вывести, пока вопросы остаются, потому что разные подходы разные дают результаты)

3D relativistic fermions and bosons with $\mu \neq 0$

(у Баумна есть задачи про это, возможно, они решаются просто если повозиться с мат. преобразованиями)

2D relativistic fermions and bosons with $\mu \neq 0$

(я не знаю, что тут сделать. не получаются аналитические выржаения, фигня какая-то получается. мб потом напишу что получилось и забью. интегралы не оцениваются, хим пот очень усложняет всю картину)

Useful integrals for relativistic gases

(это в 1 части и дополнениях тоже, подумаю потом, где подробнее писать, а где просто указать для удобства коротко еще раз)

5.8.2 Chemical Potential of Ideal Fermi and Bose Gases by Brian Cowan 1

Knowledge of the chemical potential is essential in application of the Fermi-Dirac and the Bose-Einstein distribution functions for the calculation of properties of quantum gases. We give expressions for the chemical potential of ideal Fermi and Bose gases in 1, 2 and 3 dimensions in

terms of inverse polylogarithm functions. We provide Mathematica functions for these chemical potentials together with low- and hightemperature series expansions. In the 3 d Bose case we give also expansions about T_{B}. The Mathematica routines for the series allow calculation to arbitrary order.

1 Introduction

The properties of ideal Fermi and Bose gases are the starting points for the understanding of the low-temperature behaviour of a broad range of physical systems, including electrons in metals [1,2], the helium liquids [3,4] and systems of trapped gases [5]. Associated with these is interest in systems of lower dimensionality including graphene [6], helium films [7] and ultra-cold atoms in quasi-1d and quasi-2d traps [8].

The properties of ideal quantum gases are expressed, conveniently and succinctly in terms of the so-called Fermi-Dirac and Bose-Einstein functions. And essential to this is knowledge of the chemical potential [9].

Traditionally Fermi-Dirac and Bose-Einstein functions have been found from tables and power series expansions. The 1938 paper by McDougall and Stoner [10] gave extensive tables for fermions and there was a discussion of the corresponding functions for bosons by London [11], with series expansions given by Robinson [12] and generalized by Clunie [13]. A consolidated treatment of these functions is found in Pathria [14].

The problem with the McDougal-Stoner tables and the above treatments was that the functions were given for different values of μ/kT which made for difficulties finding the chemical potential μ. In 1974 Betts [15] published tables of (reduced) chemical potential as a function of (reduced) temperature for 3d fermions and bosons; at that time, it was a heroic achievement of minicomputer programming. Ebner and Fu [16] gave useful series expressions for 3d fermions and analytic expressions for 2d fermions. Also they produced extensive tables [17], sadly now unavailable.

A further provision of series expansions for fermions was by Hore and Frankel [18] who gave expressions for the intermediate quantum region. These series were expanded about $z = 1$ where z is the fugacity. Expansions in the intermediate region for both bosons and fermions have been given by Sotnikov et al. [19].

The advent of symbolic mathematics software such as Mathematica has revolutionized the way Fermi-Dirac and Bose-Einstein calculations may be carried out. Such software can perform series expansions, reversion of series, symbolic integration, numerical integration to arbitrary precision and general symbolic manipulation. Moreover Mathematica "knows of" a large number of the "special functions" and their properties. Also it has inverse function support.

The Fermi-Dirac and the Bose-Einstein integrals may both be expressed in terms of the polylogarithm functions, once the chemical potential is known. In this paper we provide Mathematica functions to obtain the chemical potential. From these it is then straightforward to evaluate properties of Bose and Fermi gases. For reference we include the classical (Maxwell) gas. Of course at low temperatures such a gas is un-physical; it violates the third law of thermodynamics. But at high temperatures the way that the Bose and Fermi gases deviate from the classical is instructive.

2 General Methodology

2.1 The Polylogarithm Functions

The expectation value of an extensive function of energy $Q(\varepsilon)$ is given by

$$\bar{Q} = \alpha \sum_i Q\left(\varepsilon_i\right) n\left(\varepsilon_i\right) \tag{1}$$

where the sum is taken over the single particle energy states and α is the factor which accounts for the degeneracy of the particles' spin states. This is 2 for electrons (spin $S = \frac{1}{2}$); more generally, it will be $2S+1$. Here $n(\varepsilon)$ is the Fermi-Dirac or the Bose-Einstein distribution function

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + a} \tag{2}$$

where a is understood to be $+1$ for fermions and -1 for bosons. Classical particles also can be accommodated by taking $a = 0$. We may refer to such particles as "maxwellons".

The distribution function involves the chemical potential μ, and so, this must be known before any later calculations. A key result of this paper is the provision of Mathematica functions for evaluation of the chemical potential for free fermion and boson gases in one, two and three dimensions.

In the thermodynamic limit Eq. (1) usually may be converted to an integral

$$\bar{Q} = \alpha \int_0^\infty Q(\varepsilon) g(\varepsilon) n(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \tag{3}$$

where $g(\varepsilon)$ is the energy density of states. Since $Q(\varepsilon)$ and $g(\varepsilon)$ are often proportional to powers of ε we require to evaluate thermodynamic integrals of the form

$$\int_0^\infty \varepsilon^n n(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n \, \mathrm{d}\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + a} = (kT)^{n+1} \int_0^\infty \frac{x^n \, \mathrm{d}x}{e^x z^{-1} + a} \tag{4}$$

where $z = e^{\mu/kT}$ is the fugacity. These integrals are related to the polylogarithm functions $\mathrm{Li}_s(z)$[20, 21] :

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x z^{-1} + 1} \, \mathrm{d}x &= -\Gamma(s) \, \mathrm{Li}_s(-z) \\
\int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x z^{-1} - 1} \, \mathrm{d}x &= \Gamma(s) \, \mathrm{Li}_s(z) \\
\int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x z^{-1}} \, \mathrm{d}x &= \Gamma(s) z
\end{aligned} \tag{5}$$

The Maxwell case has been added for completeness.
We see that the thermodynamic integrals in the Bose and the Fermi case are thus given in terms of the polylogarithm functions:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \frac{\varepsilon^n \, \mathrm{d}\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1} &= -(kT)^{n+1} \Gamma(n+1) \mathrm{Li}_{n+1}\left(-e^{\mu/kT}\right) \\
\int_0^\infty \frac{\varepsilon^n \, \mathrm{d}\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1} &= +(kT)^{n+1} \Gamma(n+1) \mathrm{Li}_{n+1}\left(+e^{\mu/kT}\right) \\
\int_0^\infty \frac{\varepsilon^n \, \mathrm{d}\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}} &= +(kT)^{n+1} \Gamma(n+1) e^{\mu/kT}
\end{aligned} \tag{6}$$

It then follows that the calculation of thermodynamic functions of ideal Fermi and Bose gases boils down to the evaluation of polylogarithm functions-once the chemical potential is known.

2.2 Common Energy Scale

When discussing fermions it is customary to use the Fermi energy as a convenient energy scale. This is the energy of the highest filled state at $T = 0$. Such a definition is clearly not applicable to maxwellons and to bosons. But it would be convenient to have a common energy scale applicable to particles whatever their statistics. In 3 d the Fermi energy ε_{F} and the Fermi wave vector $k_{\mathrm{F}} = (2m\varepsilon_{\mathrm{F}})^{1/2}/\hbar$ are given by

$$\varepsilon_{\mathrm{F}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{\alpha}\frac{N}{V}\right)^{2/3}, \quad k_{\mathrm{F}} = \left(\frac{6\pi^2}{\alpha}\frac{N}{V}\right)^{1/3} \tag{7}$$

The Fermi wave vector is a measure of the inverse particle spacing. And this measure is appropriate in the discussion of maxwellons and bosons. In this spirit we shall introduce a characteristic wave vector, which we call the quantum wave vector k_{q}, and relate this to a quantum energy $\varepsilon_{\mathrm{q}} = \hbar^2 k_{\mathrm{q}}^2/2m$. This would be the Fermi energy in the case of fermions. In 1,2 and 3 d this is

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mathrm{q}} &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{\alpha}\frac{N}{L}\right)^2 && 1\text{ d} \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{\alpha m}\frac{N}{A} && 2\text{ d} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{\alpha}\frac{N}{V}\right)^{2/3} && 3\text{ d} \end{aligned} \tag{8}$$

We note that Betts [15] uses different definitions for Bose and Fermi characteristic energies; this can be confusing.

2.3 Density of States

The (energy) density of states for free particles in one, two and three dimensions is [22]

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \frac{L}{\pi\hbar}\left(\frac{m}{2}\right)^{1/2}\varepsilon^{-1/2} && 1\text{ d} \\ &= \frac{Am}{2\pi\hbar^2} && 2\text{ d} \\ &= \frac{V}{4\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2} && 3\text{ d} \end{aligned} \tag{9}$$

In terms of the quantum characteristic energy these may be expressed

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \frac{1}{2}\frac{N}{\alpha}\frac{1}{(\varepsilon\varepsilon_{\mathrm{q}})^{1/2}} && 1\text{ d} \\ &= \frac{N}{\alpha}\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{q}}} && 2\text{ d} \\ &= \frac{3}{2}\frac{N}{\alpha}\frac{\varepsilon^{1/2}}{\varepsilon_{\mathrm{q}}^{3/2}} && 3\text{ d} \end{aligned} \tag{10}$$

or, generally, in d dimensions

$$g(\varepsilon) = \frac{d}{2}\frac{N}{\alpha}\varepsilon^{(d-2)/2}/\varepsilon_{\mathrm{q}}^{d/2} \tag{11}$$

We note that for atoms trapped in a harmonic trap the density of states is proportional to ε^{d-2}; then, polylogarithm functions of different orders (usually integer) will be needed in the thermodynamic limit.

What to do next with Polylogarithm Functions?

(have no idea. какое преобразование ни придумай делать - это большая проблема с полилогарифмами. пока решение этого не придумал, поэтому этим методом и не пользуюсь.)

(я даже не могу до ответов дойти. есть вариант воспользоваться $\mathrm{Li}_v(z) \propto z + 2^{-v}z^2 + 3^{-v}z^3 + .../;(z \to 0)$, но это не поможет, потому что у нас аргумент не в нуле, если $T \ll E_F$.)

$$\mathrm{Li}_{-n}(z) \propto \frac{(-1)^{n-1}}{z}\left(1 + O\left(\frac{1}{z}\right)\right)/; n \in \mathbb{N}^+$$

$$\mathrm{Li}_n(z) = (-1)^{n-1}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^n z^k} - \frac{(2\pi i)^n}{n!}B_n\left(\frac{\log(-z)}{2\pi i} + \frac{1}{2}\right)/; |z| > 1 \wedge n \in \mathbb{N}^+$$

$$\mathrm{Li}_n(z) = (-1)^{n-1}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k^n z^k} - \frac{\log^n(-z)}{n!} + 2\sum_{k=1}^{\frac{n}{2}\Big|}\frac{\mathrm{Li}_{2k}(-1)\log^{n-2k}(-z)}{(n-2k)!}/; |z| > 1 \wedge n \in \mathbb{N}^+$$

(короче, лучше такой дорогой не ходить, потому что в ряды уйдешь - ничего и не вытянешь, неприятные разложения начинаются)

3 Chemical Potential and Fugacity

The number of particles in the system is given by

$$N = \alpha\int_0^{\infty} g(\varepsilon)n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{12}$$

However, the density of states $g(\varepsilon)$ is proportional to N so that N cancels and Eq. (12) leads to an expression for the quantum energy

$$\varepsilon_{\mathrm{q}}^{d/2} = \frac{d}{2}\int_0^{\infty}\varepsilon^{(d-2)/2}n(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{13}$$

This gives the quantum energy in terms of the chemical potential and the temperature. By inverting this relation we may find the chemical potential as a function of the quantum energy and the temperature.

For the Maxwell, Fermi and Bose cases Eq. (13) gives

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\mathrm{q}}^{d/2} &= (kT)^{d/2}\Gamma(1+d/2)e^{\mu/kT} && \text{Maxwell}\\
&= -(kT)^{d/2}\Gamma(1+d/2)\,\mathrm{Li}_{d/2}\left(-e^{\mu/kT}\right) && \text{Fermi}\\
&= (kT)^{d/2}\Gamma(1+d/2)\,\mathrm{Li}_{d/2}\left(e^{\mu/kT}\right) && \text{Bose.}
\end{aligned} \tag{14}$$

In terms of the quantum energy we shall introduce the reduced chemical potential μ^*, defined as

$$\mu^* = \mu/\varepsilon_{\rm q} \tag{15}$$

and this will be expressed as a function of τ, the reduced temperature [1]

$$\tau = kT/\varepsilon_{\rm q} \tag{16}$$

The fugacity is expressed in terms of τ as $z(\tau) = e^{\mu^*(\tau)/\tau}$. Using our reduced variables, Eq. (14) become

$$\begin{aligned} \tau^{-d/2} &= \Gamma(1+d/2)z(\tau) && \text{Maxwell} \\ &= -\Gamma(1+d/2)\,\mathrm{Li}_{d/2}(-z(\tau)) && \text{Fermi} \\ &= \Gamma(1+d/2)\,\mathrm{Li}_{d/2}(z(\tau)) && \text{Bose} \end{aligned} \tag{17}$$

Then, from inversion of these equations, $z(\tau)$ is given by

$$z(\tau) = \frac{1}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{-d/2} \qquad \text{Maxwell} \tag{18}$$

$$= -\,\mathrm{Li}^{-1}_{d/2}\left[\frac{-1}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{-d/2}\right] \qquad \text{Fermi} \tag{19}$$

$$= +\,\mathrm{Li}^{-1}_{d/2}\left[\frac{1}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{-d/2}\right] \qquad \text{Bose} \tag{20}$$

and then $\mu^*(\tau)$ by

$$\mu^*(\tau) = \tau \ln\left\{\frac{1}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{-d/2}\right\} \qquad \text{Maxwell} \tag{21}$$

$$= \tau \ln\left\{-\,\mathrm{Li}^{-1}_{d/2}\left[\frac{-1}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{-d/2}\right]\right\} \qquad \text{Fermi} \tag{22}$$

$$= \tau \ln\left\{+\,\mathrm{Li}^{-1}_{d/2}\left[\frac{1}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{-d/2}\right]\right\} \qquad \text{Bose.} \tag{23}$$

Mathematica routines for these functions (Fermi and Bose) are given in Appendix A.

4 Functions and Their Series Expressions in 1D

Details of the calculation of the low-temperature and high-temperature series are given in the appendices. Associated Mathematica Notebooks are included in Supplementary Information, allowing evaluation of these series to arbitrary order.

A key point about the Mathematica calculations is that while Mathematica provides the InverseFunction command used in the chemical potential and fugacity

expressions, the InverseFunction provision does not extend to symbolic series calculations. For this reason we have to perform the series expansion first and then obtain the inverse by reversing the power series.

In this section below we summarize the results of these calculations. We shall use the Mathematica functions of Appendix A to create plots of the chemical potential and the series approximations given. A Mathematica notebook creating the plots below is given in Supplementary Information MOESM1_ESM.nb.

[01] We note that our $\mu^*(\tau)$ is equivalent, in the Fermi case, to Ebner and Fu's [16] $\zeta(t)$.

4.1 Maxwellons in 1d

In Eqs. (21) and (18) we put $d = 1$ giving

$$\mu^*_{\mathrm{M1}}(\tau) = \tau \log\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2}\right) \tag{24}$$

$$z_{\mathrm{M1}}(\tau) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2} \tag{25}$$

4.2 Fermions in 1d

In Eqs. (22) and (19) we put $d = 1$ giving

$$\mu^*_{\mathrm{F1}}(\tau) = \tau \ln\left\{-\mathrm{Li}^{-1}_{1/2}\left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2}\right]\right\} \tag{26}$$

$$z_{\mathrm{Fl}}(\tau) = -\mathrm{Li}^{-1}_{1/2}\left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2}\right] \tag{27}$$

Chemical potential—low-temperature series

$$\mu^*_{\mathrm{F1}}(\tau) = 1 + \frac{\pi^2}{12}\tau^2 + \frac{\pi^4}{36}\tau^4 + \frac{7\pi^6}{144}\tau^6 + \cdots \tag{28}$$

Chemical potential—high-temperature series

$$\begin{aligned}\mu^*_{\mathrm{F1}}(\tau) =& \tau \log\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2}\right) + \sqrt{\frac{2}{\pi}}\tau^{1/2} + \frac{(9-4\sqrt{3})}{3\pi} + \\ &+ \frac{4(5\sqrt{2}-4\sqrt{6}+3)}{3\pi^{3/2}}\frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{(12\sqrt{2}-48\sqrt{3}+71)}{3\pi^2}\frac{1}{\tau} + \cdots\end{aligned} \tag{29}$$

The first term is the Maxwell chemical potential.
The 1 d Fermi chemical potential, together with low- T and high- T approximations, is shown in Fig. 1.

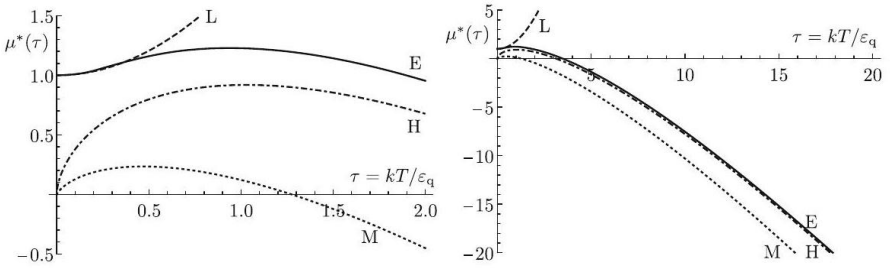


Fig. 1 Fermi chemical potential in 1d. E is the exact result Eq. (26), L is the low-temperature approximation: the first two terms of Eq. (28), M is the Maxwell expression Eq. (24), H is the high-temperature approximation: the first two terms of Eq. (29)

Fugacity—low-temperature series. Since $z_{\mathrm{F1}}(\tau)$ diverges as $\tau \to 0$ there is no simple low-temperature power series. But the low-temperature behaviour can be expressed as

$$z_{\mathrm{Fl}}(\tau) = e^{1/\tau}\left\{1 + \frac{\pi^2}{12}\tau + \frac{\pi^4}{288}\tau^2 + \frac{(288\pi^4+\pi^6)}{10368}\tau^3 + \cdots\right\} \tag{30}$$

with the limiting low-temperature behaviour

$$z_{\mathrm{F1}}(\tau) \sim e^{1/\tau} \tag{31}$$

Fugacity—high-temperature series

$$\begin{aligned} z_{\mathrm{F1}}(\tau) =& \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{\tau^{1/2}} + \frac{2\sqrt{2}}{\pi}\frac{1}{\tau} + \frac{8(3-\sqrt{3})}{3\pi^{3/2}}\frac{1}{\tau^{3/2}} + \\ &+ \frac{4(15\sqrt{2}-10\sqrt{6}+6)}{3\pi^2}\frac{1}{\tau^2} + \cdots \end{aligned} \tag{32}$$

The first term is the Maxwell fugacity.

4.3 Bosons in 1d

In Eqs. (23) and (20) we put $d = 1$ giving

$$\mu^*_{\mathrm{B1}}(\tau) = \tau \ln\left\{ \mathrm{Li}^{-1}_{1/2}\left[\frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2}\right]\right\} \tag{33}$$

$$z_{\mathrm{B1}}(\tau) = \mathrm{Li}^{-1}_{1/2}\left[\frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2}\right] \tag{34}$$

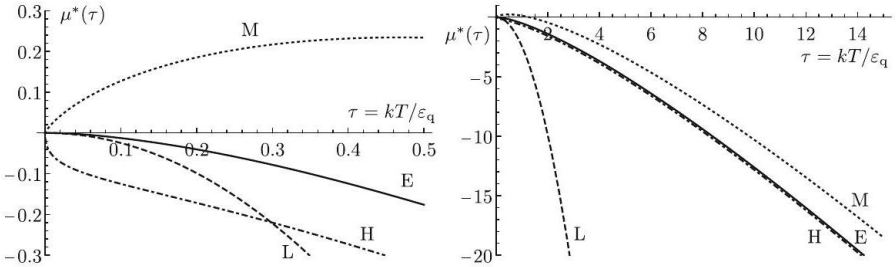


Fig. 2 Bose chemical potential in 1d. E is the exact result Eq. (33), L is the low-temperature approximation: the first term of Eq. (35), M is the Maxwell expression Eq. (24), H is the high-temperature approximation: the first two terms of Eq. (36)

Chemical potential-low-temperature series

$$\begin{aligned} \mu^*_{\mathrm{B1}}(\tau) =& -\frac{1}{4}\pi^2\tau^2 - \frac{1}{4}\pi^{5/2}\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\tau^{5/2} - \frac{3}{16}\zeta\left(\frac{1}{2}\right)^2\pi^3\tau^3 \\ &+ \frac{1}{16}\pi^{7/2}\left(\pi\zeta\left(-\frac{1}{2}\right) - 2\zeta\left(\frac{1}{2}\right)^3\right)\tau^{7/2} + \cdots \end{aligned} \tag{35}$$

where $\zeta()$ is the Reimann zeta function.

Chemical potential—high-temperature series

$$\begin{aligned} \mu^*_{\mathrm{B1}}(\tau) =& \tau \log\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2}\right) - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\tau^{1/2} + \frac{(9-4\sqrt{3})}{3\pi} \\ &- \frac{4(5\sqrt{2}-4\sqrt{6}+3)}{3\pi^{3/2}}\frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{(12\sqrt{2}-48\sqrt{3}+71)}{3\pi^2}\frac{1}{\tau} + \cdots \end{aligned} \tag{36}$$

The first term is the Maxwell chemical potential.
The 1d Bose chemical potential, together with low- T and high- T approximations, is shown in Fig. 2.

Fugacity—low-temperature series

$$z_{\mathrm{B1}}(\tau) = 1 - \frac{\pi^2}{4}\tau - \frac{\pi^{5/2}}{4}\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\tau^{3/2} - \frac{1}{32}\left(6\pi^3\zeta\left(\frac{1}{2}\right)^2 - 4\pi^4\right)\tau^2 + \cdots \tag{37}$$

Fugacity—high-temperature series

$$\begin{aligned} z_{\mathrm{B1}}(\tau) =& \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{2\sqrt{2}}{\pi}\frac{1}{\tau} + \frac{8(3-\sqrt{3})}{3\pi^{3/2}}\frac{1}{\tau^{3/2}} \\ & - \frac{4(15\sqrt{2} - 10\sqrt{6} + 6)}{3\pi^2}\frac{1}{\tau^2} + \cdots \end{aligned} \tag{38}$$

The first term is the Maxwell fugacity.

5.8.3 Chemical Potential of Ideal Fermi and Bose Gases by Brian Cowan 2

4 Functions and Their Series Expressions in 2D

4.4 Maxwellons in 2 d

In Eqs. (21) and (18) we put $d = 2$ giving

$$\mu^*_{\mathrm{M2}}(\tau) = -\tau\ln(\tau) \tag{39}$$

$$z_{\mathrm{M2}}(\tau) = \frac{1}{\tau} \tag{40}$$

4.5 Fermions in 2 d

In Eqs. (22) and (19) we put $d = 2$ giving

$$\mu^*_{\mathrm{F2}}(\tau) = \tau\ln\left\{-\mathrm{Li}_1^{-1}\left(-\frac{1}{\tau}\right)\right\} \tag{41}$$

$$z_{\mathrm{F2}}(\tau) = -\mathrm{Li}_1^{-1}\left(-\frac{1}{\tau}\right) \tag{42}$$

But since $\mathrm{Li}_1(-z) = -\ln(1+z)$, it follows that in 2 d explicit expressions may be obtained. Thus:

$$\mu^*_{\mathrm{F2}}(\tau) = \tau\ln\left(e^{1/\tau} - 1\right) \tag{43}$$

$$z_{\mathrm{F2}}(\tau) = e^{1/\tau} - 1 \tag{44}$$

Our Eq. (43) corresponds to Eq. (1) of Ebner and Fu.
Chemical potential-low-temperature series There is no series in ascending powers of τ, but the following series of exponentials follows from Eq. (43) at low temperatures.

$$\mu^*_{\mathrm{F}2}(\tau) = 1 - \tau\left\{e^{-1/\tau} + \frac{1}{2}e^{-2/\tau} + \frac{1}{3}e^{-3/\tau} + \cdots\right\} \tag{45}$$

Chemical potential—high-temperature series

$$\mu^*_{\mathrm{F}2}(\tau) = -\tau\log(\tau) + \frac{1}{2} + \frac{1}{24}\frac{1}{\tau} - \frac{1}{2880}\frac{1}{\tau^3} + \cdots \tag{46}$$

corresponding to Eq. (2) of Ebner and Fu. The first term of Eq. (46) is the Maxwell chemical potential.

The 2 d Fermi chemical potential, together with low- T and high- T approximations, is shown in Fig. 3.

Fugacity-low temperatures. Since $z_{\mathrm{F}2}(\tau)$ diverges as $\tau \to 0$ there is no simple low-temperature power series. But in the spirit of Eq. (45) and writing $z_{\mathrm{F}2}(\tau)$ as

$$z_{\mathrm{F}2}(\tau) = e^{1/\tau}\left(1 - e^{-1/\tau}\right) \tag{47}$$

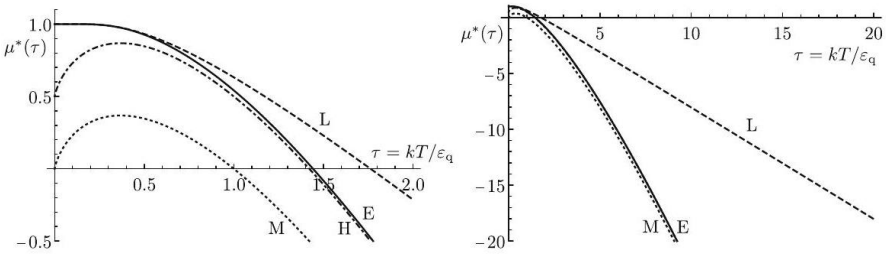


Fig. 3 Fermi gas in 2d. E is the exact result Eq. (43), L is the low-temperature approximation: the first two terms of Eq. (45), M is the Maxwell expression Eq. (39), H is the high-temperature approximation: the first two terms of Eq. (46)
we may regard the two terms in the brackets as a terminating low-temperature expansion, with the divergent

$$z_{\mathrm{F}2}(\tau) \sim e^{1/\tau} \tag{48}$$

giving the limiting low-temperature behaviour.

Fugacity—high-temperature series

$$z_{\mathrm{F}2}(\tau) = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{2}\frac{1}{\tau^2} + \frac{1}{6}\frac{1}{\tau^3} + \frac{1}{24}\frac{1}{\tau^4} + \frac{1}{120}\frac{1}{\tau^5} + \cdots \tag{49}$$

The first term is the Maxwell fugacity.

4.6 Bosons in 2d

In Eqs. (23) and (20) we put $d = 2$ giving

$$\mu^*_{\mathrm{B}2}(\tau) = \tau\ln\left\{\mathrm{Li}_1^{-1}\left(\frac{1}{\tau}\right)\right\} \tag{50}$$

$$z_{\mathrm{B}2}(\tau) = \mathrm{Li}_1^{-1}\left(\frac{1}{\tau}\right) \tag{51}$$

But since $\mathrm{Li}_1(z) = -\ln(1-z)$, it follows that in 2 d explicit expressions may be obtained. Thus:

$$\mu^*_{\mathrm{B2}}(\tau) = \tau \ln\left(1 - e^{-1/\tau}\right) \tag{52}$$

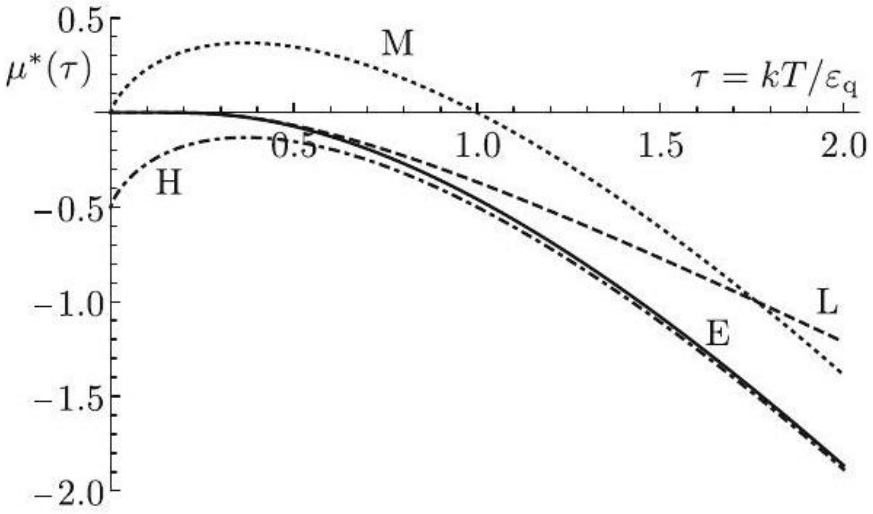
$$z_{\mathrm{B2}}(\tau) = 1 - e^{-1/\tau} \tag{53}$$

In 2d we have the special results

$$\mu^*_{\mathrm{B2}}(\tau) = \mu^*_{\mathrm{F2}}(\tau) - 1 \tag{54}$$

$$z_{\mathrm{B2}}(\tau) = z_{\mathrm{F2}}(\tau)/\left(1 + z_{\mathrm{F2}}(\tau)\right) \tag{55}$$

Fig. 4 Bose gas in 2 d. E is the exact result Eq. (52), L is the low-temperature approximation: the first term of Eq. (56), M is the Maxwell expression Eq. (39), H is the high-temperature approximation: the first two terms of Eq. (57)



manifestations of May's theorem on Fermi-Bose correspondence in 2d [23]. We note that May's theorem holds only in the thermodynamic limit; it breaks down for finite systems [24].

Chemical potential-low-temperature series There is no series in ascending powers of τ, but the following series of exponentials follows from Eq. (52) at low temperatures.

$$\mu^*_{\mathrm{B2}}(\tau) = -\tau\left\{e^{-1/\tau} + \frac{1}{2}e^{-2/\tau} + \frac{1}{3}e^{-3/\tau} + \cdots\right\} \tag{56}$$

Chemical potential—high-temperature series

$$\mu^*_{\mathrm{B2}}(\tau) = -\tau\log(\tau) - \frac{1}{2} + \frac{1}{24\tau} - \frac{1}{2880\tau^3} + \cdots \tag{57}$$

The first term is the Maxwell chemical potential.

The 2 d Bose chemical potential, together with low- T and high- T approximations, is shown in Fig. 4.

Fugacity-low temperatures There is no low-temperature series for the fugacity, but we may regard the expression for $z_{\mathrm{B2}}(\tau)$, Eq. (53), as a terminating low-temperature expansion:

$$z_{\mathrm{B2}}(\tau) = 1 - e^{-1/\tau} + \text{ no higher terms}, \tag{58}$$

with low-temperature limit $z_{\mathrm{B2}}(0) = 1$.

Fugacity—high-temperature series

$$z_{\mathrm{B2}}(\tau) = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{2}\frac{1}{\tau^2} + \frac{1}{6}\frac{1}{\tau^3} - \frac{1}{24}\frac{1}{\tau^4} + \frac{1}{120}\frac{1}{\tau^5} + \cdots \tag{59}$$

The first term is the Maxwell fugacity.

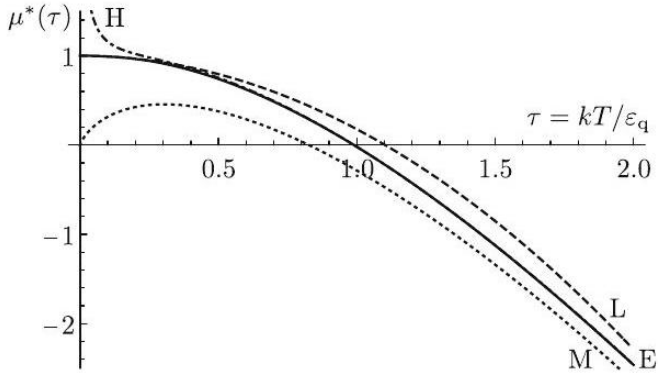
4 Functions and Their Series Expressions in 3D

4.7 Maxwellons in 3d

In Eqs. (21) and (18) we put $d = 3$ giving

$$\mu^*_{\mathrm{M3}}(\tau) = \tau \ln\left(\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\frac{1}{\tau^{3/2}}\right) \tag{60}$$

Fig. 5 Fermi gas in 3d. E is the exact result Eq. (62), L is the low-temperature approximation: the first two terms of Eq. (64), M is the Maxwell expression Eq. (60), H is the high-temperature approximation: the first two terms of Eq. (65)



$$z_{\mathrm{M3}}(\tau) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\frac{1}{\tau^{3/2}}. \tag{61}$$

4.8 Fermions in 3d

In Eqs. (22) and (19) we put $d = 3$ giving

$$\mu^*_{\mathrm{F3}}(\tau) = \tau \ln\left\{-\mathrm{Li}^{-1}_{3/2}\left[-\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\tau^{-3/2}\right]\right\} \tag{62}$$

$$z_{\mathrm{FJ}}(\tau) = -\mathrm{Li}^{-1}_{3/2}\left[-\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\tau^{-3/2}\right] \tag{63}$$

Chemical potential-low-temperature series

$$\mu^*_{\mathrm{F3}}(\tau) = 1 - \frac{\pi^2}{12}\tau^2 - \frac{\pi^4}{80}\tau^4 - \frac{247\pi^6}{25920}\tau^6 - \frac{16291\pi^8}{777600}\tau^8 + \cdots \tag{64}$$

Chemical potential—high-temperature series

$$\mu^*_{\mathrm{F}3}(\tau) = \tau \ln\left(\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\frac{1}{\tau^{3/2}}\right) + \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\tau^{1/2}} - \frac{16\sqrt{3}-27}{81\pi}\frac{1}{\tau^2} + \\ + \frac{4(15\sqrt{2}-16\sqrt{6}+18)}{243\pi^{3/2}}\frac{1}{\tau^{7/2}} + \cdots \tag{65}$$

This equation corresponds to that given by Ebner and Fu after their Eq. (3). But their equation has a typo. The first term of Eq. (65) is the Maxwell chemical potential.

The 3d Fermi chemical potential, together with low- T and high- T approximations, is shown in Fig. 5.

Fugacity-low-temperature series Since $z_{\mathrm{F}3}$ diverges as $\tau \to 0$ there is no simple low-temperature power series. But the low-temperature behaviour can be expressed as

$$z_{\mathrm{F}3}(\tau) = e^{1/\tau}\left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\tau + \frac{\pi^4}{288}\tau^2 - \frac{1}{3}\left(\frac{3\pi^4}{80} + \frac{\pi^6}{3456}\right)\tau^3 + \cdots\right\} \tag{66}$$

with the limiting low-temperature behaviour

$$z_{\mathrm{F}3}(\tau) \sim e^{1/\tau} \tag{67}$$

Fugacity—high-temperature series

$$z_{\mathrm{F}3}(\tau) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\frac{1}{\tau^{3/2}} + \frac{4\sqrt{2}}{9\pi}\frac{1}{\tau^3} + \frac{16(9-4\sqrt{3})}{243\pi^{3/2}}\frac{1}{\tau^{9/2}} + \\ + \frac{8(45\sqrt{2}-40\sqrt{6}+36)}{729\pi^2 t^6}\frac{1}{\tau^6} + \cdots \tag{68}$$

The first term is the Maxwell fugacity.

4.9 Bosons in 3d

In three dimensions bosons can undergo Bose-Einstein condensation. When this happens the chemical potential will be zero and the fugacity will be unity. We denote the reduced Bose temperature by τ_{B}.

In Eqs. (23) and (20) we put $d = 3$ to give μ^* and z when $\tau > \tau_{\mathrm{B}}$. Then the reduced chemical potential and the fugacity are given by

$$\begin{aligned} \mu^*_{\mathrm{B}3}(\tau) &= 0 && \tau < \tau_{\mathrm{B}} \\ &= \tau \ln\left\{\mathrm{Li}^{-1}_{3/2}\left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\tau^{-3/2}\right]\right\} && \tau > \tau_{\mathrm{B}} \end{aligned} \tag{69}$$

$$\begin{aligned} z_{\mathrm{B}3}(\tau) &= 1 && \tau < \tau_{\mathrm{B}} \\ &= \mathrm{Li}^{-1}_{3/2}\left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\tau^{-3/2}\right] && \tau > \tau_{\mathrm{B}} \end{aligned} \tag{70}$$

The Bose temperature τ_{B} is the zero of $\mu^*(\tau)$ of Eq. (69), that is,

$$\tau_{\mathrm{B}} = \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right)^{-2/3} \approx 0.436\ldots \tag{71}$$

Chemical potential-low-temperature series

$$\begin{aligned}\mu^*_{\mathrm{B3}}(\tau) =& 0 && \tau < \tau_{\mathrm{B}}\\ =& -\frac{9\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2}{16\pi}\frac{(\tau-\tau_{\mathrm{B}})^2}{\tau_{\mathrm{B}}}+\\ &+\frac{27\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2\left(\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)+2\pi\right)}{64\pi^2}\frac{(\tau-\tau_{\mathrm{B}})^3}{\tau_{\mathrm{B}}^2}+\cdots && \tau > \tau_{\mathrm{B}}\end{aligned} \tag{72}$$

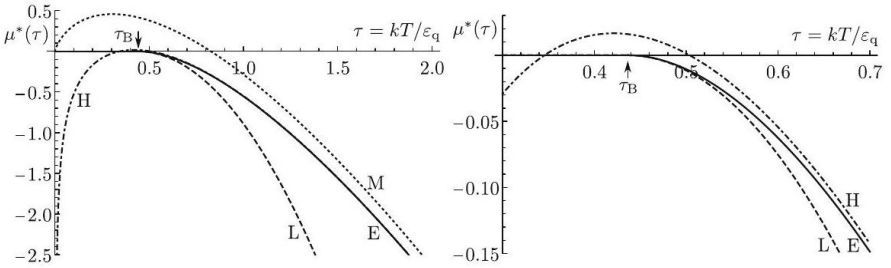


Fig. 6 Bose gas in 3d. E is the exact result Eq. (69), L is the low-temperature approximation: the first term of Eq. (72), M is the Maxwell expression Eq. (60), H is the high-temperature approximation: the first two terms of Eq. (73)

An expression equivalent to the first term of the series is given by London [11]; the author thanks Bill Mullin for drawing his attention to this.

Chemical potential—high-temperature series

$$\begin{aligned}\mu^*_{\mathrm{B3}}(\tau) =& \tau\ln\left(\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\frac{1}{\tau^{3/2}}\right)-\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\tau^{1/2}}-\frac{16\sqrt{3}-27}{81\pi}\frac{1}{\tau^2}\\ &-\frac{4(15\sqrt{2}-16\sqrt{6}+18)}{243\pi^{3/2}}\frac{1}{\tau^{7/2}}+\cdots\end{aligned} \tag{73}$$

The first term is the Maxwell chemical potential.
The 3d Bose chemical potential, together with low- T and high- T approximations, is shown in Fig. 6.

Fugacity—low-temperature series

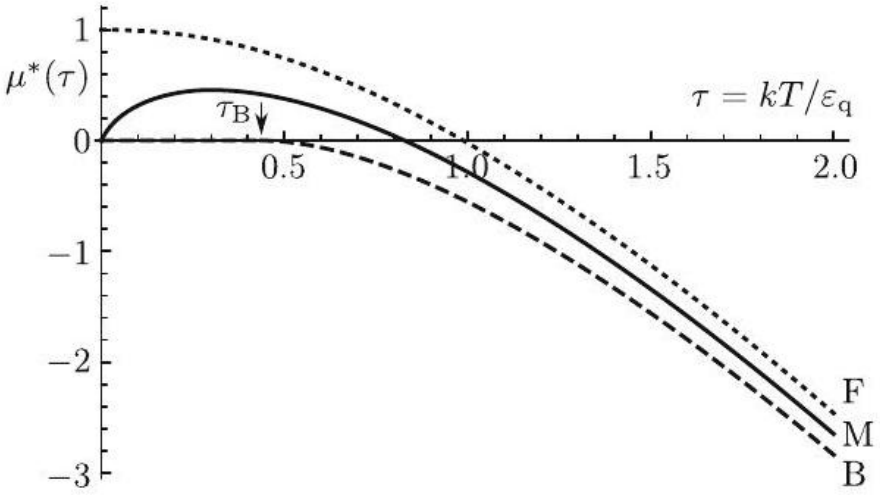
$$\begin{aligned}z_{\mathrm{B3}}(\tau) =& 1 && \tau < \tau_{\mathrm{B}}\\ =& 1-\frac{9\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2}{16\pi}\left(\frac{\tau-\tau_{\mathrm{B}}}{\tau_{\mathrm{B}}}\right)^2+\\ &+\frac{9\zeta\left(\frac{3}{2}\right)^2\left(3\zeta\left(\frac{1}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)+10\pi\right)}{64\pi^2}\left(\frac{\tau-\tau_{\mathrm{B}}}{\tau_{\mathrm{B}}}\right)^3+\cdots && \tau < \tau_{\mathrm{B}}\end{aligned} \tag{74}$$

Fugacity—high-temperature series

$$z_{\mathrm{B}3}(\tau) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\frac{1}{\tau^{3/2}} - \frac{4\sqrt{2}}{9\pi}\frac{1}{\tau^{3}} + \frac{16(9-4\sqrt{3})}{243\pi^{3/2}}\frac{1}{\tau^{9/2}} - \frac{8(45\sqrt{2}-40\sqrt{6}+36)}{729\pi^{2}t^{6}}\frac{1}{\tau^{6}} + \cdots \tag{75}$$

The first term is the Maxwell fugacity.

Fig. 7 Chemical potential in three dimensions-Fermi, Bose and Maxwell cases



5 Chemical Potential Plots in 1, 2 and 3d

We now use the Mathematica functions to create plots of the chemical potential in one-, two- and three dimensions. These will contrast the differences and similarities of the Fermi, Bose and Maxwell cases.

5.1 Three Dimensions

The temperature dependence of the 3d chemical potential is shown in Fig. 7. At high temperatures the Fermi and Bose chemical potentials tend towards the classical Maxwell behaviour, Eq. (91/92),

$$\mu^*(\tau) = \tau \ln\left(\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\frac{1}{\tau^{3/2}}\right) + a\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\tau^{1/2}} + \cdots = \mu^*_{\mathrm{M}}(\tau) + a\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\tau^{1/2}} + \cdots \tag{76}$$

becoming equal as $\tau \to \infty$. (Recall $a = +1$ for fermions, -1 for bosons and 0 for maxwellons.)

At low temperatures the fermion $\mu^*(\tau) \to 1$ as $\tau \to 0$ ($\mu(T) \to \varepsilon_{\mathrm{F}}$ as $T \to 0$).

Upon cooling, bosons in 3 d undergo BEC at the Bose temperature τ_{B} where the chemical potential goes to zero. Just above the Bose temperature $\mu^*(\tau)$ increases quadratically in $(\tau - \tau_{\mathrm{B}})$, while below the Bose temperature $\mu^*(\tau)$ is identically zero. There is a discontinuity in the second derivative of $\mu^*(\tau)$ at $\tau = \tau_{\mathrm{B}}$. We shall in the following sections see that there is no BEC for $d < 3$; this is an example of the Mermin-Wagner theorem [25]. Then there is macroscopic occupation only at $T = 0$.

The maxwellon chemical potential increases from zero as the temperature increases from zero, with a nonzero slope; this is a violation of the third law of thermodynamics, which requires $\partial\mu/\partial T \to 0$ as $T \to 0$.

5.2 Two Dimensions

The temperature dependence of the 2 d chemical potential is shown in Fig. 8.

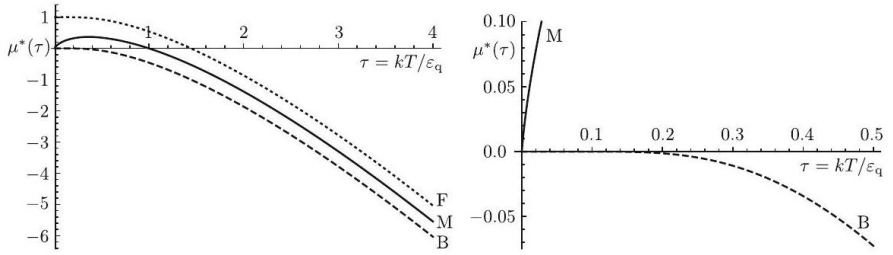


Fig. 8 Chemical potential in two dimensions-Fermi, Bose and Maxwell cases

At high temperatures the Fermi and Bose chemical potentials, Eq. (91/92), tend towards the classical Maxwell behaviour

$$\begin{aligned}\mu^*(\tau) &= -\tau\log(\tau) + a\frac{1}{2} + \cdots \\ &= \mu^*_{\mathrm{M}}(\tau) + a\frac{1}{2} + \cdots\end{aligned} \tag{77}$$

but they never actually get there. In 2d we have the May's theorem result

$$\mu^*_{\mathrm{B2}}(\tau) = \mu^*_{\mathrm{F2}}(\tau) - 1 \tag{78}$$

and at high temperatures, the Maxwell μ is midway between those of the Fermi and the Bose cases. In other words, in the high-temperature limit the Fermi chemical potential is $\varepsilon_q/2$ higher than the Maxwell value and the Bose chemical potential is $\varepsilon_q/2$ below.

At low temperatures the Bose chemical potential goes to zero. There is no BEC, so μ is zero only at zero temperature. But the low-temperature μ is "very flat" (see Fig. 8 right plot); it is as if the 2 d bosons are "trying to" condense. We shall see in Sect. 5.3 that there is certainly no BEC in 1d. But here, in 2d, we might say that BEC is "marginal".

The low-temperature Fermi chemical potential is similar to the Bose case, just shifted up by ε_q.

The Maxwell chemical potential increases from zero as the temperature increases from zero with nonzero slope, in violation of the third law of thermodynamics.

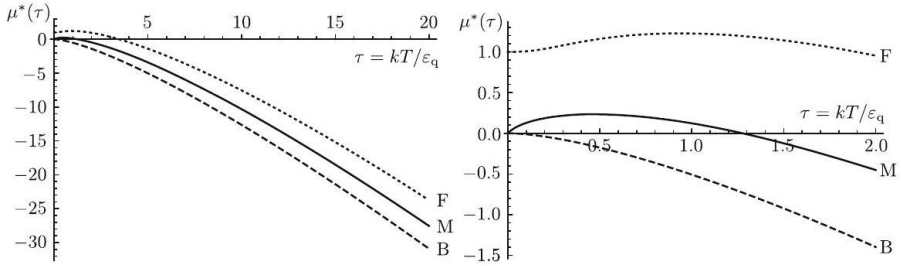


Fig. 9 Chemical potential in one dimension-Fermi, Bose and Maxwell cases

5.3 One Dimension

The temperature dependence of the 1d chemical potential is shown in Fig. 9.
At high temperatures the Fermi and Bose chemical potentials, Eq. (91/92), are going in the same direction as the Maxwell case: the Fermi above and the Bose below

$$\mu^*(\tau) = \tau \log\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2}\right) + a\sqrt{\frac{2}{\pi}}\tau^{1/2} + \cdots \tag{79}$$
$$= \mu^*_{\mathrm{M}}(\tau) + a\sqrt{\frac{2}{\pi}}\tau^{1/2} + \cdots$$

but as the temperature increases the Fermi and Bose curves move further away from the Maxwell. The fractional deviation $\left(\mu^*_{\mathrm{F,B}}(\tau) - \mu^*_{\mathrm{M}}(\tau)\right)/\mu^*_{\mathrm{M}}(\tau)$ does go to zero as $\tau \to \infty$.

The low-temperature Bose chemical potential goes to zero as τ^2. There is not even a hint of BEC; the macroscopic occupation of the ground state occurs only at $T = 0$.

The low-temperature Fermi chemical potential has an interesting form. As the temperature increases from zero μ increases a little before turning over and decreasing. This is not a violation of the third law since $\partial\mu/\partial T \to 0$ as $T \to 0$.

The Maxwell chemical potential increases from zero with nonzero slope as the temperature increases from zero, in violation of the third law of thermodynamics.

Acknowledgements The author is grateful to Bob Swarup; aspects of this work, particularly the role of dimensionality, were discussed in his MSc thesis [29]. Special thanks go to Bill Mullin. He critiqued an early version of the manuscript, giving invaluable advice. He also made helpful suggestions on the presentation.

Open Access This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

Other usefl facts about chemical potential

Chemical potential smothers FD distribution

Illustration:

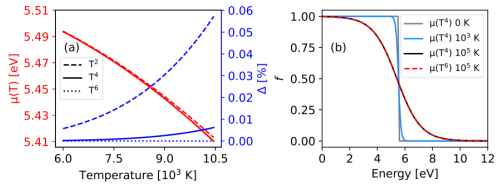


Figure: (a) Temperature dependent variation of chemical potential $\mu(T)$ with the inclusion of terms up to the order of T^2 (dashed), T^4 (solid), and T^6 (dotted) in Eq. $\mu(T_e) = eE_f\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T_e}{eE_f}\right)^2 - \frac{3\times 7\pi^4}{8\times 360}\left(\frac{k_B T_e}{eE_f}\right)^4 - \frac{31\times 105\pi^6}{15120\times 32}\left(\frac{k_B T_e}{eE_f}\right)^6\right]$. Right hand y axis (in blue color) is the percentage variation Δ of $\mu(T)$ for the corresponding cases. (b) Dependence of FermiDirac distribution functions for gold on $\mu\left(\mathcal{O}\left(T^p\right)\right)$, at different temperatures.

From Tunable ultrafast thermionic emission from femtosecond-laser hot spot on a metal surface: role of laser polarization and angle of incidence Mousumi Upadhyay Kahaly by Saibabu Madas, Boris Mesits, et. al.

(for other details see their article, it is most likely a good one, but more for experimenters)

What it the exact physical meaning of $\mu(T)$?

(discuss this in detail!!!)

5.8.4 Taking into account interactions in quantum gases

(можно книги про это написать, и большая часть конд сред про это. В этом разделе теории лишь будет введение, чтобы было правильное понимание, как вообще это сделать. в следующей части с моделями, возможно, пару известных конкретных моделей опишу подробно. скорее всего начну в конд средах про это писать.)

5.8.5 Quantum Gases by Density Matrix

(!!I'll write this formalism here!!)

Statistical sum of Fermi gas

The quantity

$$Z := \mathrm{Tr}[e^{\sum_q \mu_q n_q}]$$

can be evaluated as follows:

$$Z := \sum_q \prod_{n_q} [e^{\mu_q n_q}]$$

(???? I need to rederive it, I forgot the formula)

Proof. (?)

□

(write this formula which Iris told me!)

Statistical sum of Bose gas

5.8.6 Codes for solving problems about quantum gases

(в статье от Кована есть указания, где можно найти коды, потом разберусь, потому что иначе очень сложно и доолго ворочать формулы. очень хороший метод - просто знать, как закодить это и всё!а это не очевидно.)

6 Phenomena of gases, thermodynamics

6.1 Typical Thermodynamics In a Framework of Statistical Physics

6.1.1 Polytropic Processes

Теория

Введем понятне теплоемкости газа, как количества тепла, которые нужно подвести к газу, чтобы повысить его температуру на 1°:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T}.$$

Очевидно, что так же, как и количество тепла, теплоемкость есть фуцкция процесса, н приобретает однозначный смысл при указании jсловий нагревания газа. Частными примерами теплоемкостей яв.яются теплоемкости при постолнном давлении C_P и при постоянном объеме C_V. Адиабатическому процессу в силу условия $\delta Q = 0$ соответствует и теплоемкость, равная нулю, $C_S = 0$. Наконец, изотермическому процессу ($T = \mathrm{const}$) мы можем условно приписать теплоемкость $C_7 = \pm\infty$, рассматривая этот процесс как

предельный случай процесса, в котором температура чрезвычайно кедленно повышается или понижается при подводе тепла ($\delta Q > 0, \delta T = \pm\varepsilon, |\boldsymbol{\varepsilon}| \to 0$). Так как условия нагревания газа можно бесконечно варьировать (так, что постояннымн будут оставаться не P, V, S, T, а произвольные функции от P и V, то существует бесчисленное множество различных теплоемкостей газа. Заметнм, в частности, что возможны такие процессы, при которых теплоемкость отрицательна (δQ и δT имеют противоположные знаки). Это возможно в том случае, если газ при нагревании достаточно сильно расширяется и производит работу ббльшую, чем подведенное к нему количество тепла. Тогда, несмотря на подвод тепла, его внутренияя энергия и температура будут уменьшаться и отношение $\delta Q/\delta T$ будет отрицательным. Найдем теплоемкости C_V и C_P, выразнв их через производные от эитропин. Согласно формуле $\delta Q = TdS$ имеем

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

Вычислим теплоемкости C_V и C_P для совершенного газа и докажем, что постоянная θ в выражении для абсолютной температуры $T = \frac{PV}{R} + \theta$ должна быть выбрана равной нулю. Диффереицируя по T выражение энтропии (4.4)

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1}\ln\left(\frac{(T-\theta)V^{\gamma-1}}{(T_0-\theta)\,V_0^{\gamma-1}}\right) = \frac{R}{\gamma-1}\ln\left(\frac{(T-\theta)^{\gamma}P^{1-\gamma}}{(T_0-\theta)^{\gamma}\,P_0^{1-\gamma}}\right)$$

одии раз при $V = \text{const}$, а другой раз при $\dot{P} = \text{const}$ и пользуясь формулами (8.2), иаходим

$$C_V = \frac{R}{\gamma-1}\frac{T}{T-\theta}, \quad C_P = \frac{R\gamma}{\gamma-1}\frac{T}{T-\theta}.$$

Отсюда внднo, что теплоемкости C_V и C_P являiотся постоянными только при $\theta = 0$; при этом

$$C_V = \frac{R}{\gamma - l}, \quad C_P = \frac{R\gamma}{\gamma - l},$$

thus

$$\frac{C_P}{C_V} = p$$

и

$$C_P - C_V = R.$$

Последнее уравнения называется уравнением Майера. Итак, мы определили начало отсчета абсолютной температуры. Обратим внимание читателя на то, что иам пришлось для этого помимо измерений давления и объема (построение сетки изотерм в термостате и сетки адиабат в адиабате) произвести измерение одной калорической величины - теплоемкости C_V (или C_P) и убедиться в ее независимости от температуры. Ситуация не измеиилась бы, если бы в качестве рабочего тела для калибровки температурной и энтропийной шкал мы выбрали бы не совершенный газ, а иную термодинамическую систему. И в этом случае для определения начала отсчета температуры нам пришлось бы пюмимо измерения давлений и объемов базироваться на одном калориметрическом измерении. Глубокая причина этого заключается в том, что термодинамическое определение температурной шкалы в конечном счете базируется на формуле $\delta Q = TdS$. Нетрудно вндеть, что эта формула ненвариантна по отношению к сдвигу начала отсчета температуры и предполагает определенный выбор величиины θ (а именно $\theta = 0$).

Рассчотрим теперь процесс в совершенном газе с произвольной, но постоянной теплоемкостью C (политропический процесс); при этот

$$\delta Q = CdT$$
$$dU = C_V dT$$

Последняя формула будет получена нами в 11, где будет показано, что внутренияя энергия идеального газа при фиксированной температуре не завнсит от его объема, т. е. $(\hat{/}/\partial V)_T = 0$; из (8.6а) и (8.6б) находим

$$\delta Q - dU = \delta A = PdV,$$
$$(C - C_V)\, dT = PdV.$$

Разделив правую и левую части последиего равенства на правую и левую части уравнения $RT = PV$, получим

$$\frac{C - C_V}{R}\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V},$$

откуда, интегрируя, найдем

$$TV^{x-1} = \text{ const}$$

где величина x называется показателем политропы

$$x = \frac{C_P - C}{C_V - C}.$$

$C_{\text{помощью уравнения}}$ $PV = RT$ мы можем перейти к переменным (P, V) и получим

$$PV^* = \text{ const}.$$

Рассмотрим ряд частных случаев:

1. Изобарический процесс.

Тогда имеем $C = C_P, x = 0$ и уравнения (8.7) и (8.9) дают естественный результат

$$P = \text{ const }, \quad \frac{V}{T} = \text{ const} \qquad \text{(закон Гей-Люссака)}.$$

2. Изотермический процесс.

Как мы видели в этом случае $C = \pm\infty, x = 1$ и уравнения (8.7) и (8.8) дают тривиальный результат

$$T = \text{ const }, \quad PV = \text{ const} \qquad \text{(закон Бойля-Мариотта)}.$$

3. Адиабатический процесс.

В этом случае $C = 0, x = \gamma = \frac{C_p}{C_V}$ и имеем

$$TV^{\gamma-1} = \text{ const}, \quad PV^\gamma = \text{ const} \qquad \text{(закон Пуассона)},$$

4. Изохорический процесс.

$C = C_V, x \to \infty$. Возводя уравнение (8.9) в степень $1/x$ и переходя к переменным P, T, получим

$$P/T = \text{ const} \qquad \text{(закон Uарля)}.$$

Заметим, что из уравнения (8.8) следует

$$C = \frac{C_P - xC_V}{x - 1}.$$

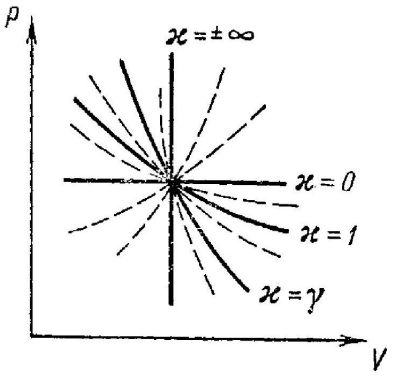


Рис. 7.

Рассматривая неравенства $C > 0$ и $C < 0$, находим, что положительным теплоемкостям $C > 0$ соответствуют значения показателя политропы в интервалах $-\infty < x < 1$ и $\gamma < x < \infty$, а ин - тервал $1 < x < \gamma$ соответствует отрицательным теплоемкостям $C < 0$. Это значит, что на (P, V)-плоскости область политроп, проходящих через заданную точку и соответствующих процессам с отрицательной теплоемкостью, лежит внутри угла, образованного изотермой и адиабатой, проходящими через ту же точку (рис. 7). Этот результат совершенно естествен, так как на адиабате к газу вообще не подводится тепло и $C = 0$, а на изотерме к газу подводится количество тепла, как раз достаточное, чтобы компенсировать работу, произведенную газом (для идеального газа $U = U(T)$ и при $T = \text{const}$ имеем $dU = 0, \delta Q = \delta A$). Для промежуточных же политроп имеем при расширении газа $0 < \delta Q < \delta A$ и $dU = \delta Q - \delta A = C_v dT < 0$. Слеловательно, $dT < 0$ и $C = \delta Q, \delta T < 0$.

Найдем уравнения политроп на (T, S)-плоскости. Угловой коэффициент политропы на (T, S)-плоскости равен

$$\left(\frac{dT}{\partial S}\right)_C = \frac{T}{C}.$$

откуда, интегрируя, находим

$$T = T_0 e^{Si} C = T_0 e^{(x-1)(\gamma-1)S/(x-p)R},$$

где T_0 - постояиная, имеющая размерность температуры (мы воспользовались формулой (8.10) для C и формулой $C_V = R!(\gamma - 1)$). Мы имеем систему экспоненциальных кривых (рис. 8), которые в частных случаях $x = 0, x = 1, x = \gamma, x \to x$ совпадают с изобарами, изотермами, адиабатами и изохорами соответственно.

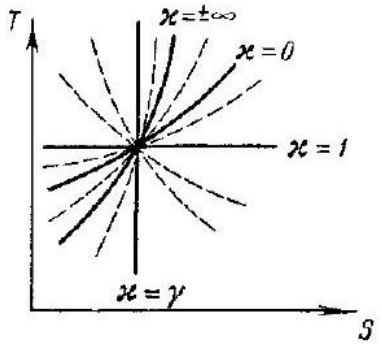


Рис. 8.

Легко видеть, что для политроп с показателями $\varkappa$, лежащими в интервале $1 < x < \gamma$, производная $(\partial S/\partial T)_C$ отрицательна и, следовательно, отрицательна теплоемкость $C = T(\partial S/\partial T)_C$.

6.1.2 Circular processes. The Carnot Cycle

Теория

Рассмотрим на (P, V)-плоскости обратимый (равновесный) круговой процссс (цикл) (рис. 9), и пусть точка, изображающая состояние газа, обходит цикл в направлении часовой стрелки. На

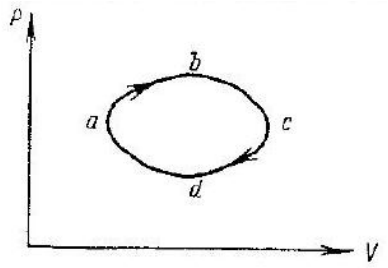


Рис. 9. участке abc газ расширяется и (согласно формуле $A = \int PdV$) совершает положительную работу, измеряемую площадью, лежащей под кривой abc. На участке cda газ сжнмается внешними силами,.и эти силы совершают отрицательиую работу, измеряемую (по абсолютной величине) площадью, лежащей лод кривой cda. При выбранном направлении обхода после завершения цикла мы получаем зыигрыш в работе A, измеряемой площадью фигуры, ограниченной циклом $abcda$. Рассмотрим тот же круговой процесс на плоскости (T, S) (рис. 10). Очевндно, он изображается другой замкнутой фигурой $a'b'c'd'a'$. Допустим, что изображающая точка пробегает цикл так же, как и на (P, V)-гллоскости в направлении часовой стрелки (иы увидим, что обратное предположение привело бы нас к противоцечию). Тогда на участке $a'b'c'$ энтропия расгет и (согласно формуле $Q = \int TdS$) на этом участке тепло подводится к газу, причем количество тепла, подведенного к газу, измеряется площадью, лежащей под кривой $a'b'c'$. На участке $c'd'a'$ энтропия газа уменьшается, и тепло отводится от газа. Это количество тепла по абсолютной величине измеряется площадью, лежащей под кривой $c'd'a'$. В результате обхода полного цикла газ получает избыток тепла, измеряемый площадью фигуры, ограниченной кривой $a'b'c'd'a'$.

Согласно принципу энтропии (фор-

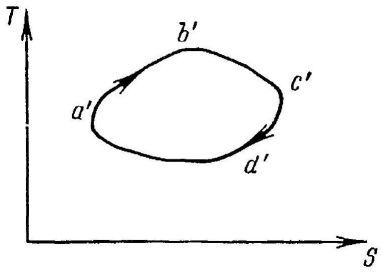


Рис. 10. мула (7.1)) имеем

$$\oint \delta Q = \oint dU + \oint \delta A.$$

Так как внутренияя энергия есть функция состояния газа, то

$$\oint dU = 0$$

и, следовательно,

$$Q = A.$$

Таким образом, площади циклов на (P, V)-плоскости и на (T, S) плоскости должны быть одинаковы (заметим, что тем самым мы доказали, что направления обхода цикла на (P, V)-плоскости и (T, S)-плоскости должны быть одинаковыми, в противном случае мы получили бы физически и математически бессмысленное равенство положительной работы и отрицательного количества тепла).

Таким образом, круговой процесс, пробегаемый изображающей точкой в направлении часовой стрелки, представляет собой схему работы любой тепловой машины, трансформирующей тепло в работу

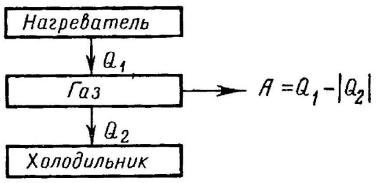


Рис. 11. (рис. 11). Газ получает от нагревателя количество тепла Q_1, часть этого тепла $Q_2\,(Q_2 < 0)$ отдает холодильнику, а разность $Q_1 - |Q_2|$ превращает в работу. Очевидно, коэффициент полезного действия тепловой машины целесообразно определить как отношение работы A к полученному от нагревателя количеству тепла Q_1:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}.$$

Если мы рассмотрим теперь цикл, который обходится изображающей точкой в направлении против часовой стрелки, то переменятся на обратные направления всех процессов и знаки количества тепла и работы. Мы получим схему действия холодильной машины, ко- торая потребляег работу, но зато переводит тенло от менее нагретого более нагретому телу $(Q_1 < 0)$ (рис. 12).

Рассмотрим в качестве прияера так называемый цикя Карно, состоящий из двух адиабат и двух изотерм. На рнс. 13 и 14 изображен цикл Карно па (P, V)-плоскости и (T, S)-плоскостн. Заметим, что в то врсмя как на (P, V)-плоскости форма цикла зависит от сорта газа и, в частности, различна для реальных и идеальных газов, Іцнлл Карно на (T, S)-плоскости ихсет универсальную форму и для любых термодинамических систем представляет собой прямоугольник, стороны кото. рого параллельн соответствующим

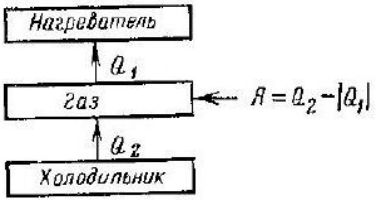


Рис. 12. координатным осям.

Вычислим коэффициеит полезного действия цикла Карно (обратимого). Сотласно формуле (7.5) имеем

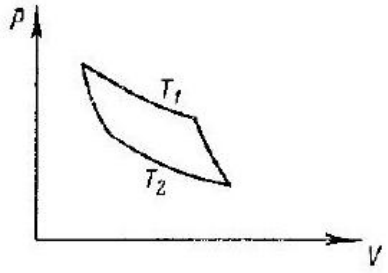
откуда

$$Q_1 = T_1 (S_2 - S_1), \quad |Q_2| = T_2 (S_2 - S_1),$$

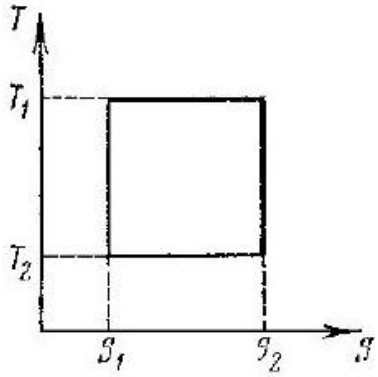
$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Из формулы (9.3) вытекают следующие следствия:

1. КПД цикла Карно не зависит от выбора рабочего вещества.
2. КПД цикла Карно зависит от отношения температур нагревателя и холодильника и не зависит от деталей консгрукции машины. Нем меньше отношение $T_2 : T_1$, тем больше КПД цикла Карно.



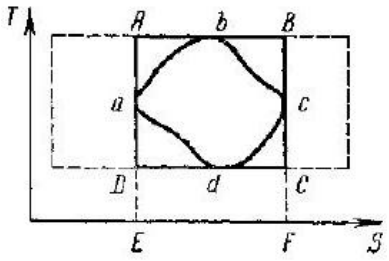
Рнс. 13.



Puc. 14.

3. КПД цикла Карно всегда меньше единицы и приближается к единице только в том случае, если температура холодильника стремится к абсолютному нулю.

Заметим, что цикл Карно является естественным и единственно возможным рабочим циклом для машины, имеющей один нагреватель и один холодильник с постоянными температурами, так как для такой машины процессы подвода и отвода теп.а должны быты изотермическими, а провежуточные процессы обязаны быть адиабатическимн (поскольку других нагревателей и холодильннков нет).



Phe, 15.

Докажем теперь следующую теорему: коэффициент полезного действия цикла Карно большие, чем коэффициент полезного действия любого равновесного цикла (отличного от цикла Карно), у которого максимальная температура нагревателя и минимальная температура холодильника равна соответственно темперутуре нагревателя и температуре холодильника цикла Карно.

Для доказательства изобразнм заданный Ц4К. на (T, S)-плоскости (рНс. 15) и опишем вокруг него цикл Карно. Обозначнм суММУ плопадей фнгур aAb и bBc через q_1, а сумму площадей aDd и cCd через:q /. Імем, по определению, КПд пс для цнкла Карно

$$\eta_C = \frac{Q_\mathrm{L} - |Q_2|}{Q_1},$$

где Q_1 изобразкается плонадью прямоугольника $ABFE$, а Q_2 : - плошадью прямоугольника DCFE. Для цикла abcda имеем

$$1] \ = \frac{Q_1 - q_1 - Q_2 + q_2 \mid}{Q_1 - q_1}.$$

Подставив согласно (9.4) в числитель последнего выражения $Q_1 - |Q_2| = \eta_1 Q_1$, получим

$$\eta = \frac{T_C Q_1 - q_1 - |q_2|}{Q_1 - q_1}$$

откуда

$$\eta = \eta_c - \frac{q_1}{Q_1 - q_1}(1 - \eta_c) - \frac{q_2 \mid}{Q_1 - q_1}.$$

Так как второе и третье слагаемые правой части положительны, $(\eta_c \leqslant 1)$, то $\eta_c \geqslant \eta$, прицем равенство имеет место только при $q_1 = q_2 = 0$, т. е. для щикла, полностью совпадаєощего с циклом Kapho.

Заметим, что условиям теоремы удовлетворяет не только цикл Карно, описанный вокруг заданного Цикла, но и цнкл Карно с иным Голожеинем адиабат (см. пунктирные линии на рис. 15). Так как, однако, пс не зависит от S_1 и S_2, то георема и для таких циклов остается в силе. Ранее Мы убедились в том, что пс<1, поэтому и для других цикпов $\eta < 1$. Отсюда вытекает одна из классических формулнровок If начала термодинамнкн: невоэможно пост роить вечный dөuzantель второго рода, m. е. такую периодически действующую мациіу. которая превращала бы все тепло, полученное от наэревателя, в рабому (имела бы КПД, равмый единице).

Такая машина могла бы работать, например, за счет охлаждения океана или земной коры и, хотя она не нарушала бы закон сохранения энергии (не была бы вечным двигателем первого рода), практически была бы неограниченным источником даровой энергии. Однако законы природы таковы, что создание такой машины невозможно. Условием возможности превращения теплоты в работу является наличие наряду с нагревателем и холодильннка, т. е. существование разности температур.

§ 10. Аксиоматика термодинамики. 0бобщение поиятия энтропии на произвольные термодинамическне системы

В этом параграфе мы рассмотрим нейоторые вопросы, связанные с системой аксиом термодинамики.

Поскольку в этой книге нспользуется система аксиом (принципов), отличная от традиционной, мы считаем полезным изложить здесь набор аксиом, применяемый обычно при традиционном изложении классической термодинамики, и выяснить, в какой логической связи с этой системой аксиом находится применяемая нами.

В традицнонных изложениях в качестве фундамента всего здания классической термодинамики принимаются следующие постулаты:

1. Нулевое начало термодинамики, постулнрующее существование температуры. (Следует оговориться, что нулевой постулат вводится далеко не во всех изложениях термодинамнки, хотя его логическая необходимость довольио очевидиа (см., например, $(1-3]$).

2. Первое начало термодинамики, выражающее принцип сохранения энергии, применнгельно к тепловым процессам

$$dU = \delta Q - \delta A.$$

3. Второе начало термодинамики, допускаюшее весьма значитсльное число различных, но эквивалентных формулировок. Прежде всего упомянем об исторически наиболее ранних качественных формулировках II ғачала термодинамики (Карно, Клаузнус, Кельвин):

а) невозможно перевести тепло от менее нагретого тела к более нагретому телу бсз каких-лнбо иных изменений в природе,

б) невозможно тепло, отнятое от некоторого тела, нацело превратить в работу без каких-либо иных изменений в природе,

в) невозможно построить вечный двигатель второго рода (ОстВальд).

В применении равновесным процессам из любой из этих (эквивалентных) формулировок следует существование функции состояния системы (энтропии), связанной с количеством тепла соотношением

$$\delta Q = TdS.$$

Сушествуют и другие постулаты, эквнвалентные в конечном счете форм улс (10.2), на изложении которых мы не остаиавливаемся: принцип аднабатической недостижимости (Каратеодори, см. [1], [2]), утверждение о голономности пфаффовой формы для количества тепла (см. [3I) и др.

Объединяя формулы (10.1) и (10.2), получаем совместную запись I и II начал термодинамики в виде

$$dU = TdS - PdV.$$

Условием того, что правая часть - полный дифференциал, является соотношение

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,S)},$$

откуда при $\partial(P,V)/\partial(V,S) \neq 0$ получаем калибровку

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1.$$

Вернемся теперь к нашей системе аксиом. Мы постулировали прежде всего существование температуры и энтропии (принцип температуры и принцип энтропии). Условие калибровки абсолютной температуры и абсолютной энтропии $\partial(T,S)/\partial(P,V) = 1$ имеет следствием тот факт, что в выражении $dU = TdS - PdV$ правая часть есть полный дифференциал. Так как для процесса в адиабате это выражение равно $-PdV = -\delta A$, то адиабатический потеициал U должен быть отождествлен с внутренией энергией. Присоединяя к нашей системе аксиом принцип энергии $dU = \delta Q - \delta A$, мы полуцаем как слсдствие формулу $\delta Q = TdS$. Таким образом, кроме принципа температуры и принципа энтропии и связываюцкего их условия калибровки (10.4), в систему аксиом необходнпо включить принцип энергии (I начало термодинамики).

Мы считаем, однако, что несмотря на то, что такая система построения термодинамики не является наиболсе экономнчной в смысле числа аксиом, она обладает определенным» методичсскими достоннствами. Этн достоннства заключаютея, во-лервых, в том, что с самого начала подчеркивается внутренияя связь понятий температуры и энтропнн (T - термодинамическая сила, S - термодинамическая координата) и симметрня между парами переменных (T,S) и (P,V).

Укажем на еще одну возможность «выбрать» из множества условных температур и энтропий абсолютную температуру и энтропию. Она эквивалентна возможности, использованной в § 4, но основана на несколько ином подходе. Мы потребуем, чтобы на графике произвольиого (но равновесного) процесса на (T,S)-цнаграмме количество тепла изображалось бы, как и работа на (P,V)-диаграмме, площадью, лежащей под крнвой процесса. Тогда элементарное количество тепла должно выражаться формулой

$$\delta Q = TdS.$$

Мы убедимся ниже, что этим требованием шкала температуры определяется с точностью до выбора масштаба, а шкала энтропии с точностью до начала отсчета и выбора масштаба.

Введем естественное допущение, что для физически малого изпенения состояния от начального состояния с параметрами τ, σ до конечного состояния $\tau + d\tau, \sigma + d\sigma$ (где τ и σ - пока еще условная температура и условная эитропия) количество тепла с точностью до малых первого порядка является лннейной функцией $d\tau$ и $d\sigma$:

$$\delta Q = M(\tau,\sigma)d\tau + N(\tau,\sigma)d\sigma.$$

Выражение в правой части (10.5) называется пфаффовой формой от переменных τ и σ. Как доказывается в курсах математического анализа, пфаффова форма от двух переменных всегда имеет интегрирующий делитель $T(\tau,\sigma)$, обладающий тем свойством, что выражение

$$\frac{M(\tau,\sigma)d\tau + N(\tau,\sigma)d\sigma}{T(\tau,\sigma)} = \frac{\delta Q}{T(\tau,\sigma)}$$

есть полный дифферeицнал некоторой функции $S(\tau, \sigma)$. Поэтому можно Папiисать

$$\delta Q = T(\tau, \sigma) dS(\tau, \sigma).$$

Пегко понять, что функция $S(r, \sigma)$ есть одiна из условных энтропий (так как при аднабатическом равновесном процессе $\delta Q = 0$ и функция $S(\tau, \sigma)$ постояниа вдоль любой адиабаты), Это значит, что S является функцией только от σ. Этот результат является простым следствием математических теорем. Утверждение же о том, что множитель T в (10.6) зависит только от τ и является, следовательно, одной из условных температур, не может быть доказано математически и является физическим постулатом (II начало термодинамики).

Выясним теперь, какая степень произвола в выборе абсолютной температуры и абсолютной эiтропии доггускается форпулой (10.6).

Допустим, что возможны две абсолютные температуры $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ и две абсолютнью энтропин $S_1(\sigma)$ и $S_2(\sigma)$. Тогда на основании (10.6)

$$\delta Q = T_1 dS_1 = T_2 dS_2$$

или

$$\frac{T_2(\tau)}{T_1(\tau)} = \frac{dS_1(\sigma)}{dS_2(\sigma)}.$$

Так как левая часть (10.7) зависит только от τ, а правая часть только от σ, то обе части равны одной и той же постоянной a и

$$T_2(\tau) = aT_1(\tau), \quad dS_2(\sigma) = \frac{1}{a} dS_1(\sigma), \quad S_2(\sigma) = \frac{1}{a} S_1(\sigma) + b.$$

Таким образом, произвол в определении абсолютной температуры и энтропии заключается только в том, что мы можем изменить одновременно «цену деления» температурной и энтропийной шкал в a и a^{-1} раз и произвольно выбрать начало отсчета энтропии.

Рассмотрим в заключение этого параграфа вопрос об обобщении понятия энтропии на случай произвольных термодинамических систем (и, в частности, реальных газов). Принципиально такое обобщение может быть осуществлено с помощью формулы $\delta Q = TdS$. В самом деле, принимая значение энтропии рассматриваемой системы в некотором произвольно выбранном состоянии за нуль (произвольное начало отсчета энтропийной шкалы) и подводя к этой системе (обратимым образом, т. е. при бесконечно малом перепаде температур между системой и нагревателем) количество тепла δQ, мы можем с помощью формулы $dS = \delta Q/T$ проградуировать энтропийную шкалу любой системы.

6.1.3 Thermodynamic coefficients

Теория

We will call thermodynamic coefficients expressions of the form $(\partial\lambda/\partial\mu)_\nu$, where λ, μ, ν are any of the quantities P, V, T, S.

Thermodynamic coefficients characterize certain properties of a gas: the quantities $(\partial V/\partial T)P$ and $(\partial V/\partial T)S$ are related to the coefficients of volumetric expansion of the gas (isobaric and adiabatic), α_P and α_S, by the formulas

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \alpha_S = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$$

величины $(\partial P/\partial T)_V$ и $(\partial P/\partial T)_S$ связаны с термическими коэффициентами давления (изохорическим и адиабатическим) β_V и β_S:

$$\beta_V = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \beta_S = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S;$$

величины $(\partial V/\partial P)_T$ и $(\partial V/\partial P)_S$ - с изотермической и адиабатической сжимаемостями газа γ_T и γ_S:

$$\gamma_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \bar{P}}\right)_T, \qquad \gamma_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \bar{P}}\right)_S;$$

величины $(\partial S/\partial T)_V$ и $(\partial S/\partial T)_P$ - с изохорической и изобарической теплоемкостямин C_V и C_P.

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P'}.$$

величин $(\partial S; \partial P)_V = (1/T)(\delta Q; \delta P)_V$ и $(\partial S/\partial P)_\Gamma = (1/T)(\delta Q/\delta P)_T$ опредеияют количество тепла, когорое следует подвести (отвести) к газу при увеличении давления на единицу, чтобы подцержать нензменным объем или температуру. Соответственно величины $(\partial S/\partial V)_P = (1/T)(\delta Q/\delta V)_P$ и $\partial S/\partial V)_T = (1/T)(\delta Q/\delta V)_T$ определяют количество тепла, которое следует подвести к газу при увеличении объема на единицу, чтобы поддержать неизменным давление или тскиперatуру.

Составнм таблицу термодинамических коэффициентов так, чтобы первая строка не содержала S, вторая - P, третья - V и четвертая $-T$

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial V}{\partial \bar{P}}\right)_T & \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{T}}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{T}}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}}\right)_S & \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{T}}\right)_P & \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{P}}\right)_S & \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial \bar{P}}\right)_S & \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \end{pmatrix}.$$

Мы имеем 12 термодинамических коэффициентов. Нетрудно, однако, показать, это только 3 из них являются независимыми, а остальные 9 могут быть выражеы через них. Действительно, нетрудно заметить, что произведение трех коэффициситов, стояцих в одной строке начей таблицы, равно -. Нагример, для первой строки таблицы

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{T}}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} = -1.$$

Выберем, далее, в таблице (11.5) три производные, вычисленные при одной и той же постоянной величние и найлєм произведение каких-либо двух из этих коэффициентов. Мы убсждасмся, что оно равно третьему коэффицненту. Например, при $T = \text{const}$ находим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial(V',T)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(S,T)} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T.$$

Таким образом, мы имеем четыре соотношения типа (11.6) и четыре соотношения типа (11.7).

Наконец, термодинамическое тождество

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1$$

Дает нам девятое соотношение.

Выбор трех независнмых термодинамических коэффициентов остиется еще доволыно произвоjьным (лншь бы осгальные коэффн- циенты могли быть выражены через выбранные три с помощью наших девяти уравнений). Естественно, однако, при выборе трех независимых термодинамических коэффициентов руководствоваться еще следующими соображениями: поскольку оставшиеся три коэффициента в рамках термодинамического метода найдены быть не могут, их значение должно быть почерпнуто из опыта или из статистической физики.

Выберем в качестве независимых коэффициентов

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\gamma_T V, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \beta_V P, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}.$$

Эти коэффициенты сравнительно несложным образом могут быть найдены из эксперимента. Если же ставить вопрос о возможности их вычисления, то первые два непосредственно вычисляются, если известно уравнение состояния вещества, что касается третьего коэффициента, то зависимость C_V от температуры может быть найдена только методами статистической физики. Однако зависимость C_V от объема может быть найдена в рамках термодинамического метода, если известно уравнение состояния. Именно из (11.4) находим

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T_{\frac{\partial}{\partial T}}\left[\left(\begin{array}{c}\partial S\\ \partial \bar{V}\end{array}\right)_T\right]_V = T\frac{\partial}{\partial T}[\left[\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)}\right]_V = \\ = T\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)}\right]_V = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V.$$

Если давление является линейной функцией температуры, что имеет место и для идеального газа $P = RT/V$ и для газа Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

то $(\partial^2 P/\partial T^2)_V = 0$ и $C_V = C_V(T)$.

Таким образом, на долю статистической физики помимо вьь вода уравнения состояния остается задача установления зависимости теплоемкости от температурь.

Отделим в таблице термодинамических коэффициентов три коэффициента $(\partial V/\partial P)_T, (\partial P/\partial T)_V$ и $(\partial S/\partial T)_V$, выбранных в качестве основных, сплошной линией и выразим через них коэффициенты $(\partial T/\partial V)_P$ и $(\partial S/\partial T)_P = C_P/T$. Имеем согласно (11.6):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}}\right)_P = -\frac{1}{(\partial V/\partial P)_T(\partial P/\partial T)_V}.$$

Выразим теперь C_P через три коэффициента, выбранных в качестве независимых:

$$C_P - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{T}}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right] = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}\right].$$

Перейдем в правой части якобиана к переменным Т. Р. Раскрывая якобиан $\partial(S,V)/\partial(T,P)$, получим

$$C_P - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,P)}\frac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)}\right] = \\ = T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{P}}\right)_T (\partial T)_P{}^{\circ}$$

Производная $(\partial S/\partial P)_T$ будет нами вычислена в этом параграфе (формула (11.17)). Подставляя ее значение, находим

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial \bar{T}}\right)_P^2.$$

Заметим, что для всех газов $(\partial P/\partial V)_t < 0$ и, слсдовательно, $C_P > C_V$ (физически это очевидно, так как при нагревании газа при $P = \text{const}$ тепло расходуется и на увеличение внутренией энергии газа и на работу расширения, в то время как при нагревании газа при $V = \text{const}$ работа равна нулю).

Выразим остальные коэффициенты таблины через три независимых коэффициента и величины $(\partial T/\partial V)_P$ и $C_P/T = (\partial S/\partial T)_p$. Идея таких вычислений зак.пючается в том, что энтропия «изгоняется» из якобианов либо с помощыю соотношения $\partial(T,S)/\partial(P,V) = 1$ (если она стоит в паре с T), либо соответствующнй якобиан выражается через теплоемкости

$$C_V = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \quad \text{и} \quad C_P = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)}$$

(если энтропия стоит в паре с P или V). Так, например,

3. $\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}\frac{\partial(P,l)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$;

4. $\begin{pmatrix} \partial T \\ \partial P \end{pmatrix}_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,S)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)}\frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(P,S)} = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

Читатель может легко проверить справедливость следующих вычIслений:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial(S,P)\partial(T,P)}{\partial(T,P)}\frac{C_P}{\partial(V,P)} = \frac{\partial T}{T}(\partial V;$$

$$\begin{pmatrix} \partial P \\ \partial S \end{pmatrix}_T = \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,V)}\frac{\partial(P,V)}{\partial(S,T)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P;$$

$$= T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] =$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} = \frac{T}{c_V}, \frac{\partial P}{\partial \bar{T}/V};$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} = \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V;$$

$$\left(\frac{\partial \mathrm{l}}{\partial \bar{S}}\right)_T = \frac{\partial(V,T)}{\partial(\mathrm{l}',P)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(S,T)} = \left\langle\frac{\partial T}{\partial P}\right\rangle_V.$$

Многие из формул этого лараграфа допускают простую экспериментальную проверку. Особый интерес представляет проверка таких формул, при выводе которых использовалось соотношение $\partial(T,S)\cdot\partial(P,V) = 1$, так как при этом мы получаем непосредственное экспериментальное подтверждение II начала термодинамики. Так, например, соотношение

$$\begin{pmatrix} \partial T \\ \partial P \end{pmatrix}_s = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

проверялось на опытах со сжатием жидкостей (опыты Джоуля). Так как изменения температуры при сжатии жидкости малы даже при довольно значительных измепениях давления, уравнение (11.13) можно переписать для конечных нзменений в виде

$$\Delta T_S = \frac{\alpha_P V T}{C_P} \Delta P_S.$$

Эксперименты Джоуля представляли собой одну из первых опытных проверок справедливости II начала термодинамики и привели весьма хорошему (учитывая уровень техннки эксперимента) согласию с олытом.

Заметим, ччо, исходя из I начала термодинамики, нельзя ответить даже на вопрос о направлении эффекта. Действительно, при адиабатическом сжатии жидкости ее внутренияя энергия увелнчивается на величину произведенной работы. Однако не зная, как меняется при этом потенцнальная энергия молекул жидкости, мы не можем предсказать также, как будет меняться их кинетическая энергия и, следовательно, температура. Длия решенил этого вопроса мы должны были бы воспользоваться методами статистической физнки. Однако применение II начала термодинамики дает прямой (хотя и формальный) ответ на вопрос - знак $(\partial T/\partial P)_S$ совпадает со знаком коэффициента изобарического расширения ар. Примечательно, что для воды при температурах, меньших 4°C, коэффициент a_P отрицателен и в соответствии с этим вода в этом интервале температур должна охлаждаться при сжатии, что полностью подтверждается опытом.

Мы рассмотрели вопрос о вычислении термодинамических коэффиинентов, Т. е. производных вида $(\partial\lambda/\partial\mu)_v$, где λ, μ, v представляют собой одіу из четырех основных термодинамических величин P, V, T, S. В термодинамике приходится также сталкиваться с вычислением производных того же вида, где величины λ, μ, ν (или некоторые из них) могут представлять собой термодинамические потенциалы (внутрениюю энергию U, свободную энергию F, а также потенциалы, которые мы введем в последующих параграфах). В этом случае техника вычислений несколько меняется, и для того, чтобы выразить интересующую нас производную через легко измеримые величины, надо в соответствующих якобианах перейти к «естественным» для данного термодинамического потенциала пере- менным (в случае U к переменным S, V, случае F - к переменным T, V и т. д.).

Рассмотрим в качестве примера физически важиъй вопрос о зависимости внутренией энергии от объема при $T = \text{const}$. Нмсем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(U,T)}{\partial(V,T)}.$$

Переходя к переменным S, V, можем записать

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(U,T)}{\partial(S,V)}\frac{\partial(S,V)}{\partial(V,T)} =$$
$$= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right] = -P - T^{(\partial S)}_{(\partial T)_V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

и согласно (11.12)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T}\right].$$

Выражение в правой части (11.19) может быть найдено, если известно уравнение состояния газа.

В частности, для идеального газа, пользуясь уравнением состояния $PV = RT$, находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad U = U(T).$$

Для того чтобы найти зависимость $U(T)$, заметим, что при постоянном объеме
Поэтому для идеального газа

$$dU_V = \delta Q_V = C_V dT \quad \text{и} \quad \left(\begin{array}{c} dU \\ dT \end{array}\right)_V = C_V$$

$$U(T) = \int C_V(T) dT$$

а для совершенного газа

$$U(T) = C_V T + \text{ const.}$$

С точкн зрения молекулярных предетавлений равенство $(\sigma U/\partial V)_T = 0$ означает, что мездд молекулами идеального газа отсутствует взаимодействие на расстоянии (потенцналыая элергия взаимодействия равна нулю), и поэтому изменение расстояний между молекулази не влияет на энергию, если постояина кинетическая энергня ($T =$ const).

Длля газа Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\bar{V}^{-2}}, \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + \frac{RT}{V-b} = \frac{a}{V^2} > 0,$$

т. е. с увеличением объема (при $T =$ const) внутренняя энергия газа возрастает за счет силу притяжения между молекулами (поправка a/V^2).

6.1.4 Methods of Gas Cooling, Gay-Lussac and Joule–Thomson Processes

Теория

Как видно из формулы (12.11), обратимое адиабатическое распирение газа может быть использовано как способ его охлаждения. Однако медленное (обратимое) расширение газа в условиях адиабатической изоляции не представляет собой технически удобный прием получения пгизих температур. Рассмотрим

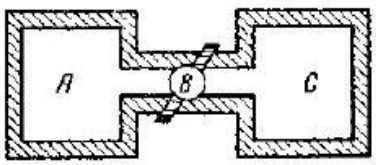


Рис. 18. в связи с этим еще ива эксперимеита.

Первый нз этнх экспериментов был поставлен Гей-Люссаком. Газ из сосуда A (рис. 18) в результате открывания крана B вырываегс в сосуд C (когорын первоначально был огкачан), прнчем весь процесс происходит в условиях теплоизоляции, По пропествии некоторого времени (большего, чем время релаксации давления, но меньшего

характерного времени теплопроводности сквозь теплонзолнрующие стенки) в сосудах установится термодинамическое равновесне и может быть измерено изменение температуры $T_2 - T_1$. В опытах Гей-Люссака в пределах погрешности опыта оказалось, что $T_2 = T_1$. Легко видеть, что отсюда следует независимость внутренией энергии от объема. Действительно, поскольку процесс Гей-Люссака адиабаиический и протекает без со- вершения работы против внешних снл (газ расширяется в пустоту), то внутренияя энергия остается постоянной:

$$U\left(V_1, T_1\right) = U\left(V_2, T_2\right).$$

Отсюда, благодаря тому, что $T_1 = T_2$, приходим к выводу о независимости внугренией энергни от объема. Посмотрим, каким измепением температуры должен на самом деле сопровождаться процссс Гей-Люссака в реальном газе. Заметим прежде всего, что эго1 процесс является необратимы. адиабатическим процессом и, строго говоря, лежит вне рамок развитых до сих пор представлений. В частности, мы не можем утверждать, что в процессе Гей-Люссака энгропия остается постояниюй: Как мы увидим несколько позже в $21, при необратімых адиабатических процессах энтропия возрастает. Мы можем, однако, расширить круг решаемых нами задач и включить в него процесс Гей-Люссака с помоуцю следующего, часто используемого в термодинамике, рассуждения. Поскольку нас иитересует голько конечное равновссное состияние газа после расширения его до обьема V_2, заненим чьсленно необратимый процесе Іей-Люссака вображаемьм обратимым процеесом, ведуијим к тому ate конеиному cocmonntю. Мы можем себе мыслить этот проиесс; как бесконечно меллеиное расширение газа до объема V_2, протекающее при постоянной внутренией энергии U. (Этот воображаеыый процесс, конечно, не будет ии адиабатическим, ни нзоэнтропическим. Напротив, как мы убедимся в $21, он должен сопровождаться Іодводом к газу некоторого количества тепла.)

Іоскольку нас интересует изменение температуры газа, сопровождающее процесе Гей-Люссака (это изменение, очевидно, будст тагім же, как и в воображаемом нзоэнергетическом процессе), найдсм производнуıо $(\partial T/\partial V)_{\circlearrowleft}$. Переходя к еестественным» переменным внутренией энергии S и V, получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{\partial(T,U)}{\partial(V,U)} = \frac{\partial(T,U)}{\partial(V,S)}\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,U)} = \frac{1}{T}\left[T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + P\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\right].$$

Пользуясь формулой (11.12), имеем окончагельно

$$\left\langle\frac{\partial T}{\partial V}\right\rangle_U = \frac{T}{C_V}\left\{\frac{P}{T} - \left\{\frac{\partial P}{\partial T}\right\}_{VV}\right\}.$$

Легко видеть, что для идеального газа это выражение обращается В нуль.

Одиако для реального газа, пользуясь в качестве модели уравнением Ван-дер-Ваальса, находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}}\right)_U = -\frac{a}{V^2 C_V}.$$

Нз этой формулы видно, что для реального газа процесс Гей-Люссака должен сопровождаться охлаждением, правда, небольшим, так как поправка a/V^2 в уравнении Ван-дер-Ваальса мала по сравнению с давлением P и поннжение температуры $-\frac{a}{V^2 C_V}\Delta V$ мало по сравнению с. Т. Поэтому в опытах Гей-Люссака, связанных с большими погрешностями (так как теплоемкость стенок сосуда велика по сравнению с теплоемкостью газа), такие малье изменения температуры не могли быть зафиксированы.

В связи с этим Джоулем и Томсоном был поставлен эксперимент, позволяющий провести значительно более точные измерения. Прежде чем переходить, однако, к описанию этого эксперимента, нам придется ввести еще одну термодинапіическую функцию помимо адиабатического потенциала (внутренияя энергия) U и изотермического потенциала (свободная энергия) F. Эта новая функция называется теплосодержанием или энтальпией и определяется формулой

$$W = U + PV.$$

Ее дифференциал равен

$$dW = dU \cdot PdV + VdP,$$

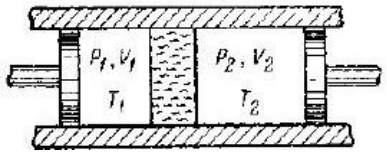
или

$$dW = TdS + VdP,$$

и естественными переменными для $W/$ являются S и P. Производные теплосодержания по этим переменным равны

$$\left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\begin{array}{c}\partial W \\ \partial \bar{P}\end{array}\right)_S = V.$$

Рассмотрим теперь процесс, называемый процессом Джоуля Томсона, идеальная схема которого изображена на рис. 19.



Рас. 19.

Газ в теплоизолнрованной трубе продавливается с помощью поршня сквозь порнстую перегородку. Слева и справа от перегородки поддерживается с помощью поршней постоянное давлепне P_1 и P_2 $(P_1 > P_2)$, так что весь процесс является стационарным. (В реальных производственных условиях процесс Джоуля - Томсона осуществляется несколько иначе - роль поршней выполняет комирессор, со− здающий перепад давлений и стационарный поток газа, а роль пористой перегородки - вентнль). Докажелt, что процесс Джоуля - Томсона происходит при постоянном теплосодержании (изоэнмальпический процесс). Пусть некоторое количество газа, занимавшее слева от перегородки обьем V_1, занимаег после продавливания справа от перегородки объем V_2. Ызменение внугренией энергии газа $U_2 - U_3$ равно работе, произведелтой над газом $P_1V_1 - P_2V_2$, откуда

$$U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2, \quad W_2 = W_I$$

Обратим теперь внимание на то, чго процесс Джоуля - Томсона так же, как и процесс Гей-Люссака, является необратнмым аднабатическим процессом. Рассуждая так же, как и в слуцае процесса Гей-Гюссака, заменим его воображаемым изоэнтальпическим процессом, ведущин из того же начального состояния P_2, V_1, T_1 в то же конечное состояние P_2, V_2, T_2, что и реальный процесс Джоуля Томсона.

Поскольку нас интересует изменение температуры газа, сопровожцающее процесс Джоуля - Томсона (это изменение, очевидно, будет таким же и в воображаемом

изоэнтальпическом процессе), найдем производную $(\partial T/\partial P)_W$, Имеем, переходя к естественным для W неременным S, P:

$$(\partial T_P)_W = \frac{\partial(T,W)}{\partial(P,W)} = \frac{\partial(T,W)}{\partial(P,S)}\frac{\partial(P,S)}{\partial(P,W)} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\begin{array}{c}\partial W\\ \partial \bar{S}\end{array}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{S}}\right)_P \left(\begin{array}{c}\partial W\\ \partial \bar{P}\end{array}\right)_S\right].$$

В силу равенства $dW = TdS + VdP$ находим

$$\left(\begin{array}{c}\partial T\\ \partial P\end{array}\right)_W = \left(\begin{array}{c}\partial T\\ \partial \vec{P}\end{array}\right)_S - \frac{V}{C_P}.$$

Пользуясь формулой (11.13), получим окопчательно

$$\left(\begin{array}{c}\partial T\\ \partial \bar{P}\end{array}\right)_W = \frac{T}{C_P}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{V}{T}\right].$$

В случае ндеального газа получаем $\left(\begin{array}{c}\partial T\\ \partial \bar{P}\end{array}\right)_W = 0$, т. е. эффект Джоуля - Томсона отсутствует.

Для исслеяования формулы (13.7) в случае реалыных газов удобно персйти в правой части к переменным T, V, пользуясь соотношениег

тогда получаем

$$\left(\begin{array}{c}\partial V\\ \partial T\end{array}\right)_P = -\left(\begin{array}{c}\partial P\\ \partial T\end{array}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\eta,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_i = -\left[V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]\frac{(\partial V/\partial P)_T}{C_P} = -\frac{\lambda(\partial V, \partial P)_T}{C_P}.$$

Так как $(\partial P/\partial V)_T < 0$, то знак производной $(\partial T/\partial P)_W$ совпадает со знаком величнны $\lambda = V(\partial P/\partial V)_7 + T(\partial P/\partial T)_V$.

Рассмотрия поведение газа, подчиняющегося уравнению Вандер-Ваальса

В этом случае

$$\left(P + \frac{a}{V^{\bar{2}}}\right)(V - b) = RT.$$

и

$$\left(\begin{array}{c}\partial P\\ \partial T\end{array}\right) = \frac{R}{V-b}, \quad \left(\begin{array}{c}\partial P\\ \partial \bar{V}\end{array}\right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}$$

$$\lambda = \tfrac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(\zeta - b)^2}.$$

При $\lambda < 0$ пмеем отрнцательный эффект Джоуля - Томсона (просачивание газа сквозь перегородку сопровождается нагреванием), при $\lambda > 0$ - положительный эффект (газ охлаждается) и при $\lambda = 0$ так называемую точку ннверсии (смеиа знака эффекта). Точки инверсии опрсделяются уравнением

$$\lambda = \frac{2a}{V^9} - \frac{RT_i b}{(\bar{V} - b)^2} = 0.$$

Так как нас интересует температура инверсии, как функция давления, исключнм из этого уравнения обьем с помощыю уравнения Ван-дер-Ваальса. Нз уравнения (13.10) находим

$$\frac{V-b}{V}=\sqrt{\frac{R\overline{T_i b}}{2a}}.$$

Введем обозначение $\sqrt{RT_i b/2a}=x$. Тогда

$$V=\frac{b}{1-x},\quad V-b=\frac{bx}{1-x}.$$

Подставляя в уравнение Ван-дер-Ваальса, получнм для x квадратное уравнение откуда

$$x^2-\frac{4}{3}x+\frac{1}{3}\left(1+\frac{Pb^2}{a}\right)=0,$$

$$x=\frac{2}{3}\left[1+\frac{1}{2}\sqrt{1-\frac{3Pb^2}{a}}\right]$$

н температура инверсии равна

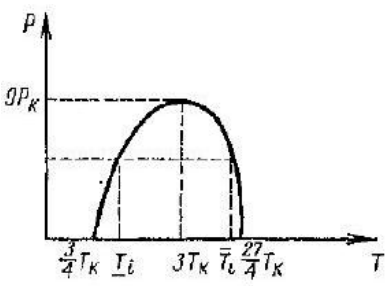
$$T_i=\frac{8a}{9Rb}\left[1\pm\frac{1}{2}\sqrt{1...\frac{3Pb^2}{a}}\right]^2.$$

Вводя критяческую темнературу $T_{\text{к}}=8\alpha/27Rb$ и критическое давление $P_{\kappa}=a_i 27b^2$, перепишем последнюю формулту в видс

$$T_i=3T_{\text{K}}\left[1\pm\frac{1}{2}\sqrt{1-\frac{P}{9P_{\text{K}}}}\right]^2.$$

Мы видим, что при $P<9P_{\text{к}}$ существует две точки инверсии: верхняя T_i и нижняя T_i, разница между которыми уменьшается с ростом давления; при $P=9P_{\text{к}}$ обе точки инверсии сливаются в одну $\tilde{T}_i=3T_{\text{k}}$. Наоборот, при $P\to 0$ имеем $\overline{T_i}\to\frac{27}{4}T_{\text{k}}; T_i\to\frac{3}{4}T_{\text{k}}$. Для большинства Газов нижняя точка йнверсии находится в области жидкого состояния. На плоскости (P,T) кривая инверсии имеет куполообразную форму, изображенную на рис. 20. Область положительного эффекта лежит внутри кривой. (Это видно хотя бы из того, что согласно формуле (13.9) при $T\to\infty$ и фиксированном V, λ становится отрицательной.) Для большинства газов (за исключением водорода и гелия) верхние температуры инверсии велики по сравнению с комнатными, и для них уже прн комиатных температурах $\lambda>0$, н эффект Джжоупя Томсона приводит к понижению температуры газа, с чем связано его техническое нспользованне в усгановках для сжижения азота, кнслорода и т. д.

для H_2 и Не верхние температуры инверсън при обычно употребляемых Давлениях очени низки и при комнатных температурах ітригссс Цжоуля - Томсона приводит к нагреванию газа. В связи с этим для сжижения H_2 и Не необходимо предварнтельное нх охлаждение ниже температуры инверсии другими методами (для водорода используется охлаждение с помощью теплового контакта с жидким водухом, а для гелия - с жидким водородом).



Puc. 20.

Как видно из выражения (13.9), положительный эффект имеет место в условиях, Когда большую роль играет поправка a/V^2 в уравненнн Вандер-Ваальса, а отрнцательный эффект - когда превалирует поправка b. Это обстоятепьство легко понять, пользуясь соображениями молекулярной теорин. Поправка aV^2 связана с действием сил притяжения между молекулами, и когда эти силы преоблалают, они тормозят двнжение молекул при нх удалении друг от друга (при расширении газа после прохождения через пористуго перегородку). при этом кинетическая энергня молекул и, следователъно, температура газа падают. Поправка b связана с конечностью объема молекул, т. е. с действием сил огталкивания между ними при непоседственном солижении. Если эти силы превалируют, то они ускоряіот молекулы при нх удалении друг от друга. При этом кинетическая энергия молекул и температура газа возрастают.

Мь рассматривали до сих пор дифференциальный эффект Джоуия - Томсона, нмеющий место при бесконечно малых перепадах давнений. Гредставляющий техницеский интерес ннтегральный эффект определяется формулой

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{W'} dP.$$

В реальных условиях величина T_1 фикснрована выбором метода предварительного охлаждения газа, а величина P_2 приблизительно совпадает с атмосферным давлением. Найдем, при каком выборе начального давления P_1 эффект будет максимальным. Дифференцируя (13.15) no P_1, найдем

$$\left(\frac{\partial T_2}{\partial P}\right)_W = 0 \text{ при } P = P_1, \quad T = T_1$$

но это есть условие того, что начальное состояние лежит на кривой инверсии для дифференциального эффекта Джоуля-Томсона, и, следовательно, выбрав температуру T_1, предварительного охлаждения, мы по кривой инверсии находим оптимальное начальное давление.

Заметим в заключение, что все полученные результаты только качественно согласуются с опытом, так как уравнения Ван дер-Ваальса лишь приближенно описывает поведение реальных газов.

6.1.5 Thermodynamics of radiation and photonic gas

Теория

Рассмотрим замкнутую полость, стенки которой имеют тсмпературу T. Благодаря излучению стенок полость заполнена электромагнитным нз.тучением со всевозможными направлениями распространения, поляризациями и частотами. В равновесном состоянии во всех точках полости устанавливается одинаковая и не зависящая от времени плотность энергии иялучения, зависящая от температуры T. Более того, равноправие всех точек полости и стационарность равновссного состояния подразумевают, что в каждой точке полости устанавливается одинаковое и постоянное распределение энергии по спектру, что позволяет ввести спектральную плотность энергии $\rho(v, T)$, так что произведение $\rho(v, T)dv$ есть количество лучистой энергии в единице объема с частотами в интсрвале от v до $v+dv$. Очевидно, между спектральной и объемной плотностью энергии существует следующая связь:

$$\int_0^\infty \rho(v,T)dv = u(T).$$

Внутренияя энергия нзлучения связана с объемной плотностью соотношением

$$U = u(T)V.$$

Заметнм, что малое отверстие в стенке полости с хорошей точностью иредставляет собой абсолютно черное тело, так как излучение, ладающее извне на это отверстие, будст частично погло; цаться при каждом падении на внутренние стенки полости и практически нацело поглотится, прежде чем когда-либо выйдет из отверстия. В связи с этим равновесное излучение в полости принято называть абсолютно черным излучение.

Легко видеть, что спектральная (и объемная) плотность энергии черного излучения не зависит от свойств стенок полости и представляет собой универсальную функцию частоты и температуры (объемная плотность - только температуры).

Действительио, если бы две такие полости с разными материалами стенок, но одинаковой температурой имели бы, хотя бы для одной частоты v, разные спектральные плотностн, то, соединив их световодом с фнльтром, пропускающим свет только частоты v, мы получили бы поток энергии от одной полости к другой при равенстве температур, а затем от полости с более низкой температурой к полости с более высокой температурой, что запрещено принципами термодинамики (см. § 10).

Если рассматривать излучение, как газ фотонов, то тот факт, что плотность энергии $u(T)$ зависит только от температуры, но не от объема, делает фотонный газ похожим на насыщенный пар. Действительно, при опускании поршня над паром часть его молекул переходит в жидкую фазу, н при нензменной температуре плотность энергии (или энергия, приходящаяся на 1 молекулу) остается неизменной. Аналогично этому можно ожидать, что при сжатии фотонного газа помощью поршня часть фотонов поглощается стенками полости и поршнем, и плотность энергии остается неизменной. Н3 наг.ядных соображеннй следует поэтому ожидать, что фотонный газ так же, как и насыиценний пар, не пружинит, m. e. давнение фотонного газа, подобно давлению насыщенного. пара, не зависит от объема (зависит только от температуры).

Приведенные соображения, конечно, не могут рассматриваться как доказательство и вообще лежат вне рамок термодинамнки; однако они поясняют вид уравнения состояния для излучения.

Это уравнение будет нами доказано в $37 в рамках представления об из.тучснии, как о фотонном газе. Оно может быть также получено, исходя из уравнений классической электродинамики Максвелла, и заключается в том, что давление светового излучения, падающего изотропно (под всевозможными углами) на любую поверхность, равно одной трети объемной плотности энергии (и, следовательно, зависит только от температуры)

$$P = \frac{1}{3}u(T).$$

Найдем, пользуясь уравнением состояния, выражение для энтропии излучения, как функции температуры и объема. На основании формул (16.2) и (16.3)

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{V}{T}\frac{du}{dT}dT + \frac{4}{3}\frac{u}{T}dV.$$

Условием того, что правая часть есть полный дифференциал, является равенство

$$\frac{1}{T}\frac{du}{dT} = \frac{4}{3}\frac{d}{dT}\left(\frac{u}{T}\right),$$

Hilis

$$\frac{du}{u} = 4\frac{dT}{T}$$

Нитегрнруя, получаем отсюда

$$u = a]^4$$

Эга формула выражает известный закон Стефана -. Больцмана для объемной плотности энергии излучения. чиспеніое значегне величины a в (16.5) не может быть найдено методами термодинамики. Мы убедимся в части II, что статистическая физика Іозволяет найти численное значение a.

Подставляя значение (16.5) в (16.4) и интегрируя, найдем энтрони ерного излучения

$$dS = 4aT^2V\,dT + \frac{4}{3}aT^3dV$$
$$S = \frac{4}{3}aT^3V + \text{ const.}$$

Таким образом, уравнение аднабаты для равдовесного пзлучения Нмее Внд

$$T^3V = \text{ const.}$$

С помоцию (16.6) можно найти теглоемкости

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = 4aT^3V.$$

Теплоемкоств при постолнном давлении, очевидно, не имеет сініспа (так как $P^{=} = P(T)$) и формально

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_\beta = \infty.$$

Вывод закона смещения Вина

Что касается спектральной плотности энергии излучения $\rho(v,T)$, то метонами термодинамики ее найти не удается, и ее нахождение представляет собой задачу статистической физики, Однако и в термодинамике удается получить некоторые важные сведения о виде функции $\rho(v,T)$. Эти сведения составляіот содернание закона Вида, к выводу которого ны теперь и приступим.

Для вывода запона Вина оказывается достаточно воспользоваться соображениями, свлзаниыми с размерностямт, н законок Стефана БОльцМана.

С точки зрения классической физнки в формуту, определяющуо сіектральную плотность энергии $\rho(v,T)$, Могут входить велнчнны?. T и две универсальные постоянные: скорость свита в вакууме c и газовая постоянная R. Удобно, впрочем, ввести вместо газовой Іостоянной связанную с ней поспоянную Больцмана $k = R_\text{A}$, где N_A - число Авогадро (число молекул в моле). Если принять в качестве основных величин энергню (размерность в), длину (размерность λ), время (размерность τ) и температуру (разнерность θ), то величины $\rho(v,T), v, T, c, k$ имеют размерностн

$$[\rho(v,T)] = \varepsilon\hbar^{-3}, \quad [v] = \tau^{-1}, \quad [T] = \theta,$$
$$|c| = \lambda\mathrm{t}^{-1}, \quad |k] = \mathrm{e}^{-\mathbf{1}}.$$

Положім, что $\rho(v,T)$ с точностью до численного множителя Λ есть произведение иских степеней ν, T, c, k:

$$\rho(v,T) = \Lambda v^m T^n c^p k^q.$$

Приравнивая размерности основных величин в левой и правой части последнего равенства, погучим

$$m = 2, \quad n = 1, \quad p = -3, \quad q = 1,$$

и, следовательно, искомая зависимость имеет вид

$$\rho(v,T) = \Lambda \frac{kT}{c^3} v^2.$$

В 37 мы увидим, что к точно такому же результату приводит классическая статистическая физика, причем оставшийся неопределенный множитель Λ оказывается равным 8л. Закон, выражаемый формулой (16.10), носит название закона Релея - Dhжинса и хорошо согласуется с опытом при малых частотах излучения; однако при больших частотах формула Релея - Джинса резко расходится с опытными данными, указывающими на го, что $\rho(v,T)$ как функция частоты имеет максимум при некоторой частоте и дальше с росгом частоты убывает. Закон Релея - Джинса, содержащий утверждение неограиченном росте $\rho(v,T)$ с ростом частоты v, приводит к абсурдному выводу о том, пто объемная плдотность энергии в равновеснол состоянии бесконечно велика $\int_0^\infty \rho(v,T)dv$ расходится) – парадокс, который в нетории физики получил название цавтрафиолетовой катастрофьь. Чтобы избежать этого парадокса и получить осмысленный результат, приходится выйти за рамки классической физики и допустить, что существует ецде одна универсальная постолиная h, не фигурирующая в классических законах, и что она входит в определение $\rho(v,T)$. Это значит, что безразмерный множитель Λ не являегся постоянной велигииой, а зависит на самом деле от некоторой комбинации новой постоянной и величин $\vee$ и T. Мы можем, не нарушая общности, считать при этом, что в эгу комбинацию частота $\vee$ входит в первой степени (в противном случае мы возвели бы весь аргумент функции в подходящую степень, чтобы сделать показатель степени при $\vee$ равным единице), а температура T в некоторой степени r.

Коэффициент при v обозначим через h/k. Тогда получим

$$\Lambda = \Lambda\left(\frac{hvT^r}{h}\right), \rho(v,T) = \Lambda\left(\frac{hvT^r}{k}\right)\frac{kT}{c^8}v^2.$$

Определим теперь показатель r требованием, чтобы для $u(T)$ выполнялся закон Стефана - Больцмана. Имеем из (16.1)

$$u(T) = \frac{kT}{c^3}\int_0^\infty v^2 \Lambda\left(\frac{hvT}{k}\right)dv$$

или, вводя переменную интегрирования $y = hvT'/k$,

$$u(T) = \frac{k^4 T^{1-3r}}{c^3 h^3}\int_0^\infty y^2 \Lambda(y)dy.$$

Так как вся зависимость от температуры определяется теперь множителем T^{I-3r}, то для согласия с законом Стефана - Больцмана необходимо, чтобы $1 - 3r = 4$, т. е. $r = -1$.

Штак, пы получнли для $u(v,T)$ выражение

$$\rho(v,T)=\frac{lT}{c^2}v^2\Lambda\left(\frac{hv}{kT}\right).$$

Утверждение, содержащееся в (16.12), называется законом Вина.

Нетрудно теперь вндеть, что размерность новой постоянной равна размерности действня $[h]=\varepsilon\tau$. Забегая вперед, заметнм, что в статистической физике постоянная h оказывается совпадающей с постоянной Планка, и ее появление в законах излучения связано с существенной ролыо в этих явлениях квантовых закономерностей.

Умножая числитель и знаменатель выражения (16.12) на v, запишем закон Вина в более распространенной форме

$$\rho(v,T)=v^3f\left(\frac{v}{T}\right).$$

Таким образом, закон Вина сводит отысканне функцни двух переменных $\rho(v,T)$ к отысканию функцни одной переменной $f(v/T)$ (или $\Lambda(hv/kT)$).

Закон Вина позволяет установить важное правило, определяющее положение максимума излучаемой энергии в спектре черного излучения. Определим положение максимума $\rho(v,T)$. Дифференцируя (16.12) по v и приравнивая производную нулю, получим

$$\frac{\partial\rho(v,T)}{\partial v}=\frac{kT}{d}\left[2v\Lambda\left(\frac{hv}{kT}\right)+v^2-\frac{h}{kT}\Lambda'\left(\frac{hv}{kT}\right)\right]=0$$

при $\nu=v_m$.

Обозначая $hv_m/kT=z$, получим уравнение

$$2\Lambda(z)+z\Lambda'(z)=0.$$

Из эксперимента известно, что на кривой, изображающей зависимость $\rho(v,T)$ от частоты при фиксированной температуре, есть лииш один максимум н, следовательно, уравнение (16.14) имеет только однн положительный корень $z=b$, т. е.

$$\frac{hv_m}{kT}=b$$

- мы нолучнли закон смещения Вина, который показывает, что с ростом температуры излучающего тела максимум энергии смецается в высокочастотную часть спектра и иаоборот.

Подставляя (16.15) в (16.12), получим значение $\rho(v,T)$ в максимуме

$$\rho\left(v_m,T\right)=AT^3,$$

где $A=\frac{k^3b^2}{c^3h^2}\Lambda(b)$ - постоянная.

Значения $\rho\left(v_m,T\right)$ пропорциональны кубу абсолютной температуры.

Подчеркнем еще раз, что установление закона Вйна представляет собой границу того, что может дать термодинамическнй метод в теории излууения. Точный видфункции $\Lambda(hv/kT)$, а следователын, и численное значение постоянной b в законе смещения и постоянной а в законе Стефапа - Больцмана методами термодинамикн найдены быть не могут, н эта задача остается на долю статистического метода.

появление квазичастиц фотонов

(пухов)

Электромагнитное поле в полости (cavity QED) описывается гамильтонианом, который удобнее всего записать в представлении вторичного квантования (чисел заполнения):

$$\hat{H} = \frac{1}{8\pi}\int \left(\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2\right) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{k},\text{две поляри-}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}^+_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2}\right)$$

где $\hat{a}^+_{\mathbf{k}}$ - оператор рождения, $n_{\mathbf{k}} = \hat{a}^+_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{k}}$ - числа заполнения и $\omega_{\mathbf{k}} = ck-$ дисперсия фотонов.

Все эти соотношения следуют из уравнений Максвелла и разложения их решений по плоским волнам.

Здесь, как это принято в волновых задачах, мы перешли на язык волновых векторов $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ и частот $\omega_{\mathrm{k}} = \varepsilon_{\mathrm{p}}/\hbar$. Волновая функция в этом представлении есть результат действия операторов рождения на вакуумное состояние:

$$|...n_{\mathbf{k}}...\rangle = \frac{1}{\left(n_{\mathbf{k}}!\right)^{1/2}}... \left(\hat{a}^+_{\mathbf{k}}\right)^{n_{\mathbf{k}}} |0\rangle$$

что объясняет прилагательное «вторичное» в названии этого представления. (??)

Теперь мы можем применить к этой задаче всю мощь метода Гиббса.

Огромная гибкость и предсказательная сила распределения Гиббса связана с тем, что для него безразлично, какие именно «персонажи» (частицы или квазичастицы) формируют энергетический спектр системы.

Термодинамический ответ определяется только конкретным видом спектра этих частиц и их статистикой.

Это оставляет нам широкую свободу для выбора удобной и наглядной интерпретации.

В данном случае нам удобно представлять себе описанное выше состояние поля как газ воображаемых квазичастиц фотонов с импульсом $\hbar\mathrm{k}$ и энергией $\hbar\omega_{\mathrm{k}}$, а энергию электромагнитного поля в полости как сумму энергий этих квазичастиц.

В огромной эвристической ценности концепции квазичастиц мы ещё не раз убедимся в дальнейшем.

Газ фотонов идеальный, поскольку гамильтониан представляет собой сумму вкладов отдельных квазичастиц.

Фактически эти квазичастицы (фотоны) представляют собой возбуждения электромагнитного поля над основным состоянием $|0\rangle$ (вакуумом).

В отличие от газа реальных частиц, число N таких возбуждений в полости всё время меняется за счёт их рождения и уничтожения на стенках, флуктуируя вокруг термодинамически равновесного значения $N(T)$.

Это значит, что N теперь является термодинамической переменной, определяемой минимумом соответствующего потенциала.

Например, в каноническом ансамбле это F, так что $\partial F/\partial N = \mu = 0$, то есть химический потенциал квазичастиц всегда равен нулю.

Итак, энергия фотонного газа равна

$$E = \sum_{\mathbf{k},\text{две голя-}} \hbar\omega_{\mathbf{k}}\bar{n}_{\mathbf{k}} = \int_0^\infty \frac{2V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1}$$

Подынтегральное выражение представляет собой знаменитое распределение Планка (1900), обеспечивающее отсутствие ультрафиолетовой катастрофы.

С формулы (6.35) началась квантовая теория.

Обезразмеривая(6.35), получаем иную зависимость $E(T)$, чем для обычных массивных бозе-частиц:

$$E(T) = \frac{VT^4}{\pi^2\hbar^3c^3} \cdot \int\limits_0^\infty \frac{x^3dx}{e^x - 1}$$

Безразмерный интеграл здесь равен $\pi^4/15$.

Таким образом, энергия и теплоемкость равновесного фотонного газа, который ещё называют тепловым, или чёрным излучением, равны

$$E(T) = \tfrac{4\sigma}{c}VT^4$$
$$C_V(T) = \tfrac{16\sigma}{c}VT^3 \propto T^3$$

Здесь $\sigma = \pi^2k_B^4/60\hbar^3c^2$ - только что вычисленная нами «из первых принципов» постоянная Стефана-Больцмана.

Более удобна формулировка этого закона не для плотности энергии, а для потока её, излучаемой с единичной поверхности абсолютно чёрного тела или через дырку единичной площади в полости.

Мы знаем, что поток «чего-либо» через дырку равен четверти плотности этого же «чего-либо» на его же среднюю скорость:

$$\left(\begin{array}{c}\text{поток с}\\ \text{ед. площ.}\end{array}\right) = \frac{1}{4}\langle v\rangle(\text{плотность}).$$

Для фотонов $\langle v\rangle = c$, так что для плотности потока энергии теплового излучения имеет место закон Стефана-Больцмана:

$$W = \sigma T^4$$

Численные значения констант таковы: $k_B = 1.38 \cdot 10^{-6}$ эрг/ К $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-5}$ эрг $/\text{cm}^2 \cdot \text{K}^4$, причем температура в (6.37),(6.38),(6.40) изме. ряется в градусах °K.

(по идее дальше продолжения и польза от этого должна быть раскрыта)

фотоны

чисто как пример, рассмотрим модель
(это же подробно в статье про свет прописано)

эксперименты

6.1.6 Thermodynamics of Water

Теория

У читателя, прочитавшего предшествующие параграфы, могло сложиться впечатление, что использование (P, V)-плоскости (в общем случае, плоскости обобщенная сила - обобщенная координата) и (T, S)-плоскости для термодинамического описания однородных систем является универсальным методом, а соотношение $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ всегда применнмо для решгения конкретных термодинамических задач. Мы рассмотрим теперь важный пример термодинамической системы, для которой калибровка абсолютной температуры и абсолютной энтропии $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ не может быть использована, а применение (P, V) - и (T, S)-плоскостей для онисания термодинамических свойств весьма неудобно и является явно не адекватным физической сути проблемы.

Следует, однако, подчеркнуть, что речь идет о довольно редких исключениях, таких как вода и еще некоторые жидкости (а также некоторыє твердые вещества), причем

непригодность калнбровки $\partial(T,S)/\partial(P,V)=1$ относится лишь к небольной части (P,V) плоскостн. Для подавляющего же большннства термодинамических систем упомянутый выше метод действительно всегда пригоден для исследования термодинамических свойств. Большинство термодинамическнх формул, полученных в §1 – 11, справедливы не только для газов, но и для жидкостей. Однако в случае жидкостей значительно труднее извлечь из общих термодинамччских формул конкретные результаты, поскольку не существует универсального уравнения состояния, пригодного для всех жидкостей (в противоположность идеальным газам, для которых справедливо уравнение $PV=RT$, н реальным газам, свойства которых приближенно описываются уравнением Ван-дер-Ваяльса). Для жидкостей можно лишь качественно указать некоторые общие их свойства (например, то, что их сжимаемость по сравнению с газами очень мала), в то время как остальные свойства жидкостей весьма нндивидуальны и описываются чаще всего эмпнрическнми соотношениямн, различными для разных жидкостей.

Мы ограничимся качественным рассмотрением термодинамических свойств воды (и некоторых других жидкостей, например, иоднстого серебра), для которых характерной чертой является так называемая тепловая аномалия - изобарический коэффицнент теплового расннрения при некоторой температуре T_0 меняет знак. Так, для воды производная $(\partial V/\partial T)$ р положнтельна при $t>4^\circ$C, отрнцательна при $t<4^\circ$C и равна нулю при $t=4^\circ$C.

Для веществ с такой аномалией калибровка абсолютной энтропии и абсолютной температуры $\partial(T,S)/\partial(P,V)=1$ становится певозможной в точках аномалии. Действнтельно, физическнм принципом, справедливым для любых (однородных) физических систем, является основное термодинамическое тождество

$$dU=TdS-PdV,$$

объединяющее принцип температуры, принцип энтропин и принцип энергии, Условие полного дифференциала дает

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

или

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)}=\frac{\partial(P,V)}{\partial(V,S)}$$

Однако для того, чтобы получить калнбровку $\partial(T,S)/\partial(P,V)=1$, следовало бы разделить последнее равенство иа якобиан

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(V,S)}=\frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)}=\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

обращающийся в нуль в точках аномалии. В связи с этим в этом параграфе не используется калибровка $\partial(T,S)/\partial(P,V)=1$.

Рассмотрим термодинамическне свойства воды на (T,V)-плоскости. Заметим, что якобнан преобразования от (P,V) - к (T,V)-плоскости равен

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)}=\frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)}=-\left(\begin{array}{c}\partial P\\ \partial V\end{array}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

и обращается в нуль на линии L (рис. 23). Это делает особенно поучительным рассмотрение термодинамических свойств воды, так как в этой ситуации становнтся несправедливой теорема о взаимной

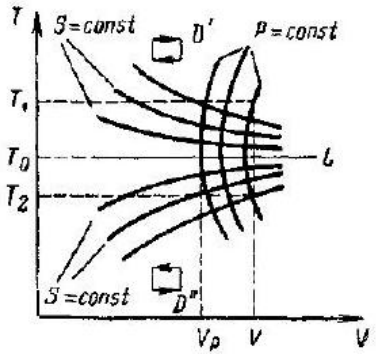


Рис. 23. однозначности соответствия между точками малых областей (T, V) - и (P, V)-плоскостей.

Найдем качественно вид изобар и адиабат на (T, V)-плоскости. Угловой коэффнциент изобары на (T, V)-плоскости равен

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

он является положительным выше линии L, отрицательным ниже нее и обращается в $\pm\infty$ на самой ліинии L. Следовательно, изобары пересекают линию L под прямым углом и сама линия L является геометрическим местом точек, в которых объем при $P = \text{const}$ имеет минимальное значение V_P.

Обратимся теперь к рассмотрению аднабат на (T, V)-плоскости. Согласно (17.1) имеем для углового коэффициента адиабаты

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\begin{array}{c}\partial P\\ \partial \hat{S}_V\end{array}\right)_V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} =$$
$$= \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Так как $(\partial P/\partial V)_T < 0$, то выше линии L адиабаты имеют отрицателъный наклон оси объемов, ниже - положительный н, наконец, сама линня L, являясь адиабатой, одновременно является изотермой.

Рассмотрим теперь кажущийся парадокс, указанный Зоммерфельдом.

Умножая обе части (17.2) на якобиан $\partial(V, S)/\partial(T, P)$, получим

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

где $(\delta Q/\delta P)_T$ - тепло, которое нужно подвести или отвести при изменении давления на единнцу, чтобы температура оставалась постоянной. Представим себе цнкл Карно, в котором вода служит рабочим веществом, причем температура нагревателя выше 4°C, а температура холодильника ниже 4°C. Тогда иа участке изотермического расширения давление падает, $\delta P < 0$ и, с другой стороны, $(\partial V/\partial T)_P > 0$. Следовательно, согласно (17.5) $\delta Q > 0$ - тепло подводится к рабочему веществу. На участке изотермического сжатия давление растет, $\delta P > 0$, но $(\partial V/\partial T)_P < 0$. Следовательно, и на этом участке $\delta Q > 0$. Так как остальные процессы в цикле Карно адиабатическне, то мы получили мациию, которая все подведенное тепло трансформирует в работу, т. е. вечный двигатель второго рода, что запрещено законами термодинамикн. Разрешение «парадокса» следует немедленно из рассмотрения рис. 23. Как видно из него, не существует адиабат, соединяющих изотермы, лежащие выше изотермы L и ниже изотермы L, и,

следовательно, цикл Карно с температурой нагревателя $T_1 > T_0$ и температурой холодильника $T_2 < T_0$ невозможен.

Рассмотрим теперь термодинамическое поведение воды на (P, V)-плоскости.

Нзотерма-адиабата L изображается на (P, V)-нлоскости круто спадающей (благодаря малой сжимаемости) кривой L', делящей (P, V)-плоскость на две части $-I$ и II (рис. 24). Легко видеть, что область I представляет собой нефизическую область: точкам

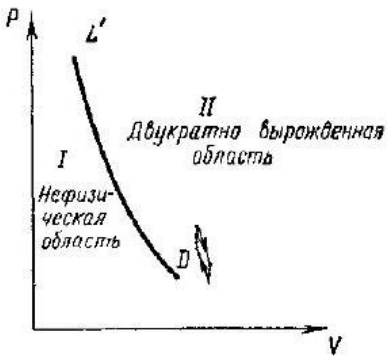


Рис. 24. этой области не соответствуют никакие реально существующие состояния жидкой воды. Это следует из того, что, как видно на рис. 23, при каждом фиксированном давлении P существует минимальный объем V_P, соответствующий точке пересечения изобары $P = \text{const}$ с изотермой L.

Наоборот, каждой точке области II соответствуют два различных физических состояния. Действительно, нз рис. 23 видно, что каждая изохора пересекается с изобарой в двух гочках, имеющнх разные ординаты T_1 и T_2, и, следовательно, две разные точки (T, V)-плосікости переходят в одну и ту же точку (P, V)-плоскости, лежащую в области II.

Отметим одно любопытное свойство этого двузначного соответствия. Если рассмотреть на (P, V)-плоскости в двукратно вырождеиной области II не точку, а малый круговой процесс, то ему соответствуют два разных круговых процесса на (T, V)-плоскости один, лежащий выше, н другой, лежащий ниже лннни L. Покажем, что эти два цикла на (T, V)-плоскости имеют противоположные направления обхода.

Рассмотрим в области $II(P, V)$-плоскости малый круговой процесс D (рис. 24), состоящий из двух изотерм и двух изохор с направлением обхода по часовой стрелке ($\delta A > 0$). На (T, V) - плоскости ему соответствуют два цикла: один, лежащий выше линии L, и другой, лежащий ннже ее (D' и D'' на рис. 23). Площади циклов D' и D'' определяются форм улой

$$\delta T \delta V = \delta P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \delta V = \delta A \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V .$$

Мы воспользовались тем, что на каждой изохоре можно приближенно (для малого цикла) заменить δT на $\delta P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$. Но для цнкла D', лежащего выше линии L, величина $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$ положнтельна, и так как $\delta A > 0$, то положительна и его площадь. Следовательно, цикл D' обходится по часовой стрелке. Для цикла D'', лежанего ниже линии L, все обстонт противоноложным образом, и ОН обходится против часовой стрелкн.

Итак круговой процесс, работающий на схеме тепловой машины (дающий выигрыш в работе, $A > 0$), изображается на (T, V)-плоскости замкнутой кривой с направлением обхода по часовой стрелке, если лежит выше линии L, и с направлением обхода против часовой стрелки, если он лежит ниже линии L. Для кругового процесса, работающего по схеме холоднльной машины ($A < 0$), все направления обхода меняются на протнвоположные.

Цикл Карно с изотермой нагревателя (и холодильника) T_0 вырождается в отрезок изотермы-адиабаты L.

Итак, пользование (P,V)-плоскостью для изображения термодинамических свойств воды мало удобно ввиду отсутствия взаимно однозначного соотношения между физическими состояниями воды и точками этой плоскости. Еще хуже обстоит дело с использованием (T,S)-плоскости. Нзотерма-адиабата L на этой плоскости, вообще, не может быть изображена, как двумерный континуум (она вырождается в точку). Поэтому наиболее адекватной физике явлений является в этом случае (T,V)-плоскость. Заметим, однако, что состояния жидкой воды, далекие от точек аномалии, вполне могут рассматриваться на (P,V) - и (T,S)-плоскостях, и пользование калибровкой $\partial(T,S)/\partial(P,V)=1$ для таких состояний допустимо.

6.1.7 Thermodynamic Potential, Method of Thermodynamic Functions

(??? maybe I'll put it much upper)

Теория

В §§6 и 13 мы ввели три термодинамических потенциала:

1. Внутренияя энергия (адиабатический потенциал), для которой естественными переменными являются S и V

$$U=U(S,V),\quad dU=TdS-PdV,$$
$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V,\quad P=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S.$$

2. Свободная энергия (изотермический потенциал), для когорой естественнымн переменными являются T и V:

$$F=F(T,V)=U-TS,\quad dF=-SdT-PdV,$$
$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,\quad P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_r.$$

3. Теплосодержание (энтальпия), для которого естественнымн переменнымн являются S и P:

$$W=W(S,P)=U+PV,\quad dW=TdS+VdP,$$
$$T=\left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P,\quad V=\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S.$$

Имеется еще одна пара переменных T и P, которую можно составить из двух пар (T,S) и (P,V), беря по одной переменной из каждой пары. Для того чтобы получить характеристическую термодинамическую функцию для этих переменных, прибавим к левой и правой части равенства (18.1) величину $d(PV-TS)$. Тогда получим:

4. Термодинамицеский потенцная Гиббса (или просто термодинамический потенциал), для которого естествеиными переменными являются T и P:

$$\Phi(P,T) = U - TS + PV, \quad d\Phi = -SdT + VdP.$$

Все введенные нами термодинамические функции обладают тем свойством, что их производные по «своим» переменным дают сопряженные переменные.

В частности, для введенного в этом параграфе термодинамического потенциала Ф имеем

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P = -S, \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_T = V.$$

Зная любую из термодинамических функций, мы можем в принципе найти все термодинамические свойства системы, включая и ее теплоемкости, и уравнение состояния.

Так, папример, зная $\Phi(T,P)$, находим по формуле $(\partial\Phi/\partial T)_P = -S$ энтропиоо и, следовательно, теплоемкость $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$, а из формулы $(\partial\Phi/\partial P)_T = V$ находим связь мезкду P,V,T, т. е. уравнение, состояния.

Следует, однако, подчерккуть, с другой стороны, что термодинамика дает нам только соотношения между термодинамическими функциями и их производными, позволяющие решать ряд конкретных термодинамических задач, если хотя бы одна термодниамическая Функция известна. Нахождение же яеного вида аюбой термодинамической функции требыет помимо термодинамических соотнощений знания уравнения cocmaяния & зависимocmu mennoемкocmu от memnepantypol. (Hanominaem, что производные типа $(\partial C_V/\partial V)_T\,(\partial C_l/\partial)_T$ и т. д. могут быть найдены термодинамическнм методом.) Действительно, уже для нахождения внутренией энергии U требуется знанне производных

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Таким образом, соотношение между информацией, которую содержат термодинаминеские потенцналы $(U,F,W,$ (р), с одной стороны, и информащией, содержанейся в уравнении состояния и в зависимости теплоемкости от температуры, с другой стороны, нмеет двойственный характер.

Зная термооинамические функции, мы можен с помотыь термооинамниеоких соотнонений найmы и вио уравнения состояния а menлоемкость (любуо). Мы увидим, что в статистической физнке исполь* зуется именно такой путь - вычисляются независимым образом по формулам статистической физики термодинамические функции, после чего с помощию термодинамических соотноцеиий (18.1), (18.2), (18.3), (18.5) находится уравнение состояния и теплоемкость.

С другой стороны, для нахождения термодинамических функций - рамках термодинамики, необходимо знать уравнение состояния и зависимость теплоемкости от температуры. Вид этих зависимостей должен быть почерпnym из cmamистической физики или из orbina.

Заметнм, что многие соотношения между термодинамическими коэффициентами, полученныенами в $ 11 методом якобнанов, могут быть получены еше быстрее, как условия того, что пфаффовы формы для $dU, dF, dW, d\Phi$ представляют собой полные дифференциаль. Так, форм ула (11.17) представляет собой условие того, что dФ (T,P) есть полный диффереицнал, а формула (11.18) - условне того, что dF $T,V)$ есть полныń дифференциа.т.

Заметим, однако, что уравнение состояния, энтропия и теп.тоемкости находятся пугем простого днфференцирования только в случае, если термодинамические потенциалы заданы, как функцни ксвонх» аргуhентов. Если же термодинамический

потенцнал задан в «чужих» переменных, то задача сводится к днфференцнальному уравыенио в частицых производныг, для решения которого требуется указать некоторое граничное условие.

Например, если внутренияя энергня задана как функцня T и V, то переходим К свободной энергни

$$F(T,V) = U(T,V) - TS(T,V) = U(T,V) + T\frac{\partial F(T,V)}{\partial T}$$

Это уравнение назнвается уравнением Гиббса-гельмгольиа Для его нитегрирования поделим обе части на T^2 и запишем (18.6) в виде

$$\frac{T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - F}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V = -\frac{U}{T^{\bar{2}}},$$

откуда

$$F(T,V) = -T\int \frac{U(T,V)dT}{T^2} + \varphi(V),$$

где $\varphi(V)$ - произвольная функция объема, для нахождения которой необходимо задание граничных условий. С аналогичными затруднениями мы сталкиваемся и при задании других термодинамических потенциалов в «чужих» переменных.

Подчеркнем в заключение этого параграфа, что метод исследования термодинамических систем с помощью термодинамических функций является наиболее удобным в настоящее время практически единственным применяемым методом решения конкретных термодинамических задач. Этот метод был создан Д. Виллардом Гиббсом. Некоторые дополнительные аспекты этого метода будут нами рассмотрены в §20 и 21.

6.1.8 Polivariant Systems. Magnetostriction and Piezomagnetic Effect

(see note on magnetism for many many details)

Теория

Подведем некоторые итоги изложегпноу в предыдущих параграфах, в которых мы рассматривали термодинамнку различныг моновариантных (имеющих одну механическую степень свободы) систем. В обием случзе произвольной моноварнантной системы основное термодинамическое тождество записывается в вцде

$$dU = TdS - Xdx$$

или через якобнан в виде

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(X,x)} = 1,$$

где величина X носит название обобщенной силы, а x - обобщенной координаты (в случае стержня $X = -f, x = l$, в случае магнетика $X = -H, x = M$ и т. п.).

Как мы уже отмечали, для моновариантных систем второе начало термодинамики, утверждающее, что выражение $\delta Q/T$ есть Iолный дифференциал, строго говоря, не является в полном объеме постулатом, а есть частично следствие известной математической теоремы о том, что линейное дифференциальное выражение для двух персменных $dU + Xdx$ всегда имеет нитегрирующий делитель. Постулат, который мы

вводим в термодинамике заключается в том, что этот интегрирующий делитель мы отождествляем с температурой.

Мы можем для произвольной моновариантной системы записать также таблнцу термодинамических коэффнциентов

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T & \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X & \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x & \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S & \left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X & \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_S & \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_x & \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S & \left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_X \end{vmatrix}$$

н выразить 9 коэффициентов через 3 коэффицнента (наиболее легко нзмеримые или легко находимые в статистической физнке), выбранных в качестве независнмых. Определение свободной энергии $F = U - TS$ остается в силе и для произвольных моноварнантных систем, а определения теплосодержания обобнается очевидным образом:

$$W = U + Xx, \Phi = U - TS + Xx.$$

Перейдем теперь к рассмотрению систем, имеющих несколько механчееких (нетепловых) степеней свободы (поливариантные системы). Выражение для элементарной работы имеет для таких систем вид

$$\delta A = \sum_{i=1}^{n} X_i dx_i,$$

где X_i - обобщенная сила, сопряженная с i-й обобщенной координатой x_i, и n - число механических степеней свободы. Принцип энергій по-прежнему выражается уравнением

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - \sum_{i=1}^{n} X_i dx_i.$$

Мы могли бы, подобно тому, как это было сделано для моновариантных систем, сформулировать принцип температуры и принцип энтропии и для поливариантных систем. При этом условная температура τ и условная энтропия σ оказались бы функциями всех обобщенных координат x_i и обобщенных сил X_i. Одиако симметрня между (P, V)-описанием состояний системы и (τ, σ)-описанием для поливарнантных систем истезает, так как вместо пары (P, V) имеется n пар механических величнн (X_i, x_i) (n механических степеней свободы), в то время как тепловая степень свободы остается единственной (одна пара сопряженных тепловых величин τ, б) и в случае поливариантной системы. Поэтому в случае поливариантной системы целесообразно непосредствеино перенести в теорию как постулат соотношение

$$\delta Q = TaS.$$

Следует особенно обратить внимание на то, что для поливариантных систем утверждение о том, что выражение $dU + \sum_{i=1}^{n} X_i dx_i$ имеет интегрирующнй делнтель, уже не есть тривиальное следствие математических теорем, а представляет собой истинный постулат, согласно которому для обратимых процессов выражение

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \sum_{l=1}^{n} X_i dx_i}{T}$$

есть полный дифференцнал.

Основное термодинамическое тождество запишется в виде

$$dU = TdS - \sum_{i=1}^{n} X_i dx_i.$$

Условием того, что правая часть этого равенства есть полный дифференциал функции $U\,(S, x_1, x_2, ..., x_n)$, является справедливость соотношений

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial(T,S)}{\partial(X_i,x_i)} = 1 & (i = 1, 2, ..., n), \\ \frac{\partial(X_j,x_j)}{\partial(X_i,x_i)} = 1 & (i \neq j = 1, 2, ..., n). \end{array}$$

Такнм образом, вместо одного равенства

$$\partial(T, S)/\partial(X, x) = 1$$

в случае моновариантной системы основное терходннамическое тождество дает нам в случае n-вариантной системы

$$n + \frac{n(n-1)}{2} = \frac{n(n+1)}{2}$$

равенств (19.8) и (19.9).

Для поливариаптных систем определение свободной энергии $F = U - TS$ остается прежним. Теплосодержание W' и термодинамическнй потенциал Ф определим формулами

$$W = U + \sum_{i=1}^{i=n} X_i x_i \text{ и } \quad \Phi = U - TS + \sum_{i=1}^{n} X_i x_i = F + \sum_{i=1}^{n} X_i x_i.$$

Заметим, однако, что мы можем проделать преобразование Jежандра над U или F не по всем обобщенным координатам, а только по части их, добавив к U или F слагаемое $\sum\limits_{i=1}^{m} X_i x_i (m < n)$.

Тогда мы полущим ряд новых термодинамических функций, для которых естественными переменными будут частично обобщенные силы $X_i (i = 1, ..., m)$, а частично обобщенные координаты $x_i (i = m + 1, m + 2, ..., n)$. Эти функцни не имеют специальных названий, но пользование ими иногда может быть удобным.

Рассмотрим в качестве простого примера бивариантную систему - стержень в магнитном поле. Выражение для работы имеет вид

$$\delta A = -f dl - H dM,$$

т. е. мы имеем

Равенства

$$X_1 = -f, x_1 = l, X_2 = -H, x_2 = M.$$

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial\,(X_1, x_1)} = 1, \quad \frac{\partial(T,S)}{\partial\,(X_2, X_2)} = 1$$

вновь дадут нам ранее полученные результаты - выражения для изменения температуры при адиабатическом растяжении стержня (с дополнительным условием постоянства намагничения) или при размагничивании стержня (при постоянной его длине). Для рассмотрения интересующнх нас физических эффектов удобно перейти от переменных l, M к перемеиным f и H. Для этой цели введем теплосодержание

$$W = U - fl - HM, \quad dW = TdS - ldf - MdH.$$

Условнем того, что правая часть есть полный диффереицнал (при $S = \text{const}$), является равенство

$$\left(\begin{array}{c} \partial l \\ \partial \bar{H} \end{array} \right)_{s,f} = \left(\frac{\partial M}{\partial \hat{f}} \right) s, H.$$

Производная, стоящая в левой части (19.13), характеризует явление магнитострикции: деформацию стержня (удлинение или сокрапеине его) при нзменении магиитного поля. Производная, стоящая в иравой части, связана с пьезомагнитным эффектом - эффектом намагничивания (размагничивания) стержня при действии растягивающей (сжимающей) силы. Соотношение (19.13) без всякого анализа внутрениего (молекулярного) механизма явлений указывает на глубокую физическую связь этих эффектов. Магнитострикпия и пьезомагнитный эффект могут существовать только одиовременно, т. е. если для некоторого стержня $(\partial M/\partial)_{S,H} = 0$, то и $(\partial l/\partial H)_{S,f} = 0$.

Далее, соотношение (19.13) указывает на связь между направлениями обонх эффектов. Если при увеличении растягивающей снлы намагничение стержня возрастает $(\partial M/\partial f)_{S,H} > 0$, то стержень удлиняется при увеличении напряженности поля $(\partial l/\partial H)_{S,j} > 0$ и наоборот. В природе существуют тела и того, и другого типа. Два других условия

$$\left(\begin{array}{c} \partial T \\ \partial \bar{H} \end{array} \right)_{S,f} = -\left(\frac{\partial M}{\partial S} \right)_{H,f}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \partial} \right)_{S,H} = -\left(\frac{\partial l}{\partial S} \right)_{H,f}$$

описывают уже известные нам эффекты: охлаждение при адиабатическом размагнпчивании ($ 15) и изменение температуры стержня при адиабатическом растяжении ($14).

6.1.9 Color of the Sky

(окей, пока не актуально, но когда-то как отдельную задачу и мини исследование можно это дочитать. see note on optics about it)

Теория по Румеру Рывкину

Рассмотрим в качестве иллюстрирующего примера теорию рассеяния света флуктуациями плотности в атмосфере, известную под названием «теории голубого цвета неба» (Релей).

Представим себе параллельный пучок световых лучей, падающий на вещество. Если бы вещество было совершеино однородным имело бы во всех точках одинаковую плотность, то показатель преломления вещества был бы также одинаков во всех точках и рассеяние пучка отсутствовало бы. В этом случае среда, через которую распространяется свет, была бы невидимой. Находясь на поверхпости Земли, мы «вндели» бы абсолютио черное «небо» и ослепительно яркое Солнце.

На самом деле благодаря хаотическому движеиию молекул в атмосфере происходят флуктуации плотности и в отдельных малых объемах возникают сгустки и разрежения молекул. Вследствие этого флуктуирует показатель преломления и возникает беспорядочное преломление всех лучей света в атмосфере. Первоначально параллельный пучок лучей становится расходящимся - происходит рассеяние света. Теперь мы видим в

рассеяныы лучах среду, через которую гроходит свет и спектральный состав рассеянного света определяет цвет этой среды.

Перейдем к количественному рассмотрению.

Из электродинамической формулы для вектора поляризации среды

$$\mathscr{P} = \frac{z-1}{4\pi}\mathscr{E},$$

где ε - диэлектрическая проиицаемость среды и - напряженность поля, имеем для дисперсии выражение

$$D\mathscr{P} = \frac{D\varepsilon}{4\pi}\mathscr{E} = \frac{De}{4\pi}\mathscr{E}_0 e^{i\omega t},$$

где $\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 e^{i\omega t}$ - напряженность поля падающей электромагнитной волны с частотой ω, а полем рассеянных волн мы пренебрегаем, так как они дают эффект второго порядка малости по De. Благодаря Флуктуации поляризации элемент объема v приобретает дополни- тельный дипольиый момент, равный $vD\mathcal{P} = p$. Энергия, излучаемая этим элементом объема через единичную площадку иа расстоянии r от него за 1 секунду, определяется формулой

$$\Delta W = \frac{|\ddot{p}|^2 \sin^2\theta}{4\pi c^3 r^2} = \frac{(\mathrm{D}\varepsilon)^2 \omega 4\mathscr{E}_0 \sin^2\theta v^2}{(4\pi)^3 c^3 r^2},$$

где θ - угол между падающей и рассеянной волнами. Поток энергии в падаюшей волне равен вектору Пойнтинга

$$W_0 = \frac{c}{4\pi}\left[\mathscr{E}_0 \mathscr{H}_0\right],$$

и в силу соотношений $\mathscr{H}_0 = \sqrt{\varepsilon}\mathscr{E}_0, \mathscr{H}_0 \perp \mathscr{E}_0$ (магиитная проиицаемость воздуха может считаться равной единице) имеем

$$W_0 = \frac{c\varepsilon^{1/2}}{4\pi}\mathscr{E}_0^2.$$

Отсюда отношение потока энергии в волне, рассеянной под углом θ, к потоку энергии в падающей волие равно

$$\frac{\Delta W}{W_0} = \frac{\pi^2 (De)^2 v^2 \sin^2\theta}{\varepsilon^{1/2}\lambda^4 r^2}.$$

В этой формуле v есть объем, линейные размеры которого малы по сравнеиию с длиной волны (условне применимости формулы (52.3) - поток энергии от «точечного» диполя). Фактически рассеяние происходит от объемов, больших по сравнеиию с λ^3. Разбивая такой объем на объемы v, мы должны учесть, что объемы газа квазннезависимы и флуктуации в иих происходят независимым образом. Благодаря этому волны, рассеянные двумя объемами v_1 и v_2, некогерентны и складываются не их амплнтуды, а иитеиснвности. В связи с этим интенсивность волны, рассеянной объемом V, получнм, умножив выражение (52.6) на число объемов v в объеме V, т. е. на V/v :

$$\frac{\Delta W}{W_0} = \frac{\pi^2 \left(\mathrm{C}_\varepsilon\right)^2}{\varepsilon^{1/2}\lambda^4 r^2}.$$

Выразим дисперсию диэлектрической проиицаемости через дисперсию плотности. Имеем

$$(D\varepsilon)^2 = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 (D\rho)^2$$

или с помощью формулы (49.14)

$$(\mathrm{D}\varepsilon)^2 = \left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 \frac{kT\left|\left(\begin{array}{c}\partial\vartheta\\ \partial\dot{P}\end{array}\right)_{T,N}\right|}{v^2}.$$

Формула для интенсивности рассеянного света принимает вид

$$\frac{\Delta W}{W_0} = \frac{\pi^2\left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 kTV\beta\sin^2\theta}{\varepsilon^{1/2}\lambda^4 r^2},$$

где β - изотермическая сжимаемость

$$\beta = \frac{1}{v}\left|\left(\begin{array}{c}\partial v\\ \bar{\partial}\bar{P}\end{array}\right)_T\right|.$$

Если рассматривать атмосферу как идеальный газ, то $\beta = 1/P$. Зависимость диэлектрической проиицаемости от плотности имеет вид

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha_\rho,$$

где α - поляризуемость. Отсюда

$$\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} = 4\pi\alpha\rho = \varepsilon - 1 \approx n^2 - 1 \approx 2(n-1),$$

где n - показатель преломления газа (близкий к 1). Тогда получим Н3 (52.10)

$$\frac{\Delta W}{W_0} = \frac{4\pi^2(n-1)^2 kTV\sin^2\theta}{\lambda^4 r^2 P}.$$

Наиболее характерной чертой этой формулы Релея является сильная зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны λ. Как видно нз этой формулы, наиболее сильно (в видимой части спектра) рассеиваются фиолетовые и синие лучи, что и приводит « характерной окраске атмосферы. Наоборог, припедшие без рассеяния лучи Солнца обогащены красной и желтой компонентами спектра, чем объясняется окраска Солнца (особенно при восходе и закате, когда солиечные лучи проходят значнтельно больший путь в атмосфере, чем днем). Формула (52.9) так же, как и формулы (49.13), (49.14) для флуктуаций числа частиц объема и плотности, теряют смысл в критическом состоянии газа ($(\partial P/\partial V)_t = 0$).

Увеличение интенсивности флуктуаций плотности вблизи от критической точки приводит к сильному рассеянию света, придающему газу характерную мутную окраску (критическая опалесценция). Точная теория этого явления требует учета корреляции флуктуаций в близлежащих объемах газа (в состоянии с большой сжимаемостью эти флуктуации уже не могут рассматриваться как независимые). Эта теория рассмотрена, например, в [2б].

(я это не смотрел, просто не до этой задачи, интересно, потом досмотрю, как сделаю основное.)

6.2 Phase Transitions in Thermodynamics

6.2.1 Phase Equilibrium. First-Order Phase Transitions

Теория

Up to now, we have considered the thermodynamic behavior of systems homogeneous in their physical properties. Let us now turn to a system consisting of several phases in equilibrium with one another.

A phase is defined as a physically homogeneous part of a system, differing in its physical properties from its other parts and separated from them by a well-defined boundary. Examples of two-phase systems include a liquid and its saturated vapor, a liquid and a crystal, two crystalline modifications of the same substance in contact with each other, and so on.

It should be noted that in a system where the phases are in equilibrium, a small change in external conditions (for example, the supply or removal of some amount of heat) causes a certain amount of substance to pass from one phase to another (melting, boiling, etc.). Therefore, in studying the conditions for phase equilibrium, we are simultaneously studying the occurrence of so-called phase transitions.

We will consider a phase transition occurring at constant pressure and temperature. The thermodynamic potential for a two-phase system depends, in addition to P and T, on the number of moles in each phase N_1 and N_2:

$$\Phi = \Phi\left(T, P, N_1, N_2\right)$$
$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu_1 dN_{\mathbf{i}} + \mu_2 dN_2$$

where

$$\mu_1 = \left(\partial\Phi/\partial N_1\right)_{T,P,N2}\,,$$
$$\mu_2 = \left(\partial\Phi/\partial N_2\right)_{T,P,N_1}$$

- химические потенциалы первой и второй фазы соответственно, или

$$d\Phi_{P,T} = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$$

In relation (23.1), we assumed that the system has no pressure or temperature gradients, so the state is "in equilibrium" with respect to these parameters. The only nonequilibrium quantities may be the numbers of moles N_1 and N_2, and we are interested in how these numbers will change in the course of equalization.

If an equalization process takes place in the system, then, as established in §21, the thermodynamic potential decreases: $d\Phi < 0$. But

$$N_1 + N_2 = N = \text{ const}$$

thus

$$\left(\mu_1 - \mu_2\right) dN_1 < 0_s$$

откуда следует, что $dN_1 < 0$ при $\mu_1 > \mu_2$ и, наоборот, $dN_1 > 0$ при $\mu_1 < \mu_2$, т. е. поток вещества иаправлен от фазы с большим химическим потенцналом к фазе с меиьшим химическим потенцналом.

В состоянии термодинамического равновесия термодинамический потенциал системы Φ имеет минимум, $d\Phi = 0$, откуда следует, что равновесие двух фаз достигается при $\mu_1 = \mu_2$.

This property is an easy one, but derivation of it is a genius idea!Just imagine: you have two gases, you want to explain how they are coupled. How to do it? This is exactly how it is written here.

Thus, for the flow of matter from one phase to another, the chemical potential plays the same role that temperature plays for the flow of heat or that pressure plays for the flow of gas in the corresponding equalization processes. The flow of heat is directed from points with higher temperature to points with lower temperature and ceases when the temperatures become equal. The flow of gas is directed from points with higher pressure to points with lower pressure and ceases when the pressures become equal. The flow of matter is directed from the phase with higher chemical potential to the phase with lower chemical potential and ceases when the chemical potentials equalize.

It should be noted that in cases where there is a flow of heat in a substance (due to a temperature gradient) or a flow of gas mass (due to a pressure gradient), it is immediately obvious that these flows lead to the equalization of temperature and pressure, respectively.

Inequality (23.2) directly implies a change in the numbers of moles N_1 and N_2, and the question arises: how can the transfer of particles from one phase to another lead to the equalization of the chemical potentials of the phases μ_1 and μ_2? The answer to this question will be given at the end of this paragraph, when we qualitatively study the dependence of the chemical potential on temperature and pressure.

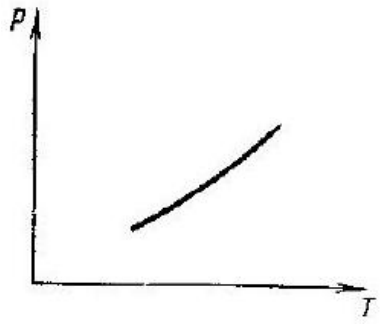


Рис. 26.

Итак, равновесие двух фаз вещества требует, помимо равенства давлений $P_1 = P_2$ и равенства температур $T_1 = T_2$, еще равенства химических потенциалов обеих фаз:

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P).$$

This equation, in principle, allows one to express one of the arguments of the chemical potential in terms of the other, i.e., to find the dependence $P = P(T)$ or $T = T(P)$ (for example, to determine the vapor pressure as a function of temperature or the melting temperature as a function of pressure, etc.), and therefore defines, on the (P, T) plane, the phase equilibrium curve (Fig. 26).

However, to find the equation of the curve $P = P(T)$ in a specific case, one must have an analytical expression for the chemical potentials of both phases. Nevertheless, even without knowing the explicit form of the chemical potentials $\mu_1(T, P)$ and $\mu_2(T, P)$, we can find the differential equation of the phase transition curve.

Equation (23.3) shows that during a phase transformation, the chemical potential changes continuously (without a jump). In the general case, however, the derivatives of the chemical potential, $(\partial\mu/\partial T)P = -\tilde{S}$ and $(\partial\mu/\partial P)T = \tilde{V}$, change discontinuously at a phase transformation, i.e., the molar volume and molar entropy of the first phase are not equal to those of the second phase: $\tilde{V}_1 \neq \tilde{V}_2$, $\tilde{S}_1 \neq \tilde{S}_2$.

Such phase transitions are called first-order phase transitions. Since a phase transition occurs at constant temperature T, from the formula $dS = \delta Q/T$ we find that the entropy jump $\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1$ is related to the molar latent heat of transition λ by the formula

$$\lambda = T\left(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1\right),$$

and the statement that in a first-order phase transition $\tilde{S}_2 \neq \tilde{S}_1$ is equivalent to $\lambda \neq 0$. Thus, first-order phase transitions are accompanied by a discontinuous change in volume and by the absorption or release of latent heat. All changes of the state of aggregation (boiling, melting, etc.) and many mutual transformations of crystalline modifications of the same substance belong to such transitions.

Let us move along the first-order phase transition curve from one point to another very close to the first. By virtue of equation (23.3), in doing so

$$d\mu_1(T, P) = d\mu_2(T, P),$$

и, воспользовавшись формулой

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP,$$

получим дифференциальное уравнение кривой перехода

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1},$$

которое может быть с помощью (23.4) записано в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\left(\tilde{V}_2 - \hat{V}_1\right)}.$$

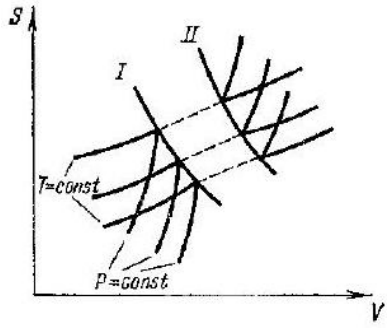
Это уравнение носит название уравнения Клапейрона-Клаузиуса.

Equation (23.6) shows that for $\lambda > 0$ (a transition with heat absorption) $dP/dT > 0$ when $\tilde{V}_2 > \tilde{V}_1$, and vice versa. That is, for a transition accompanied by an increase in volume, the transition temperature increases with increasing pressure (for example, boiling of a liquid), while for a transition accompanied by a decrease in volume, it decreases (for example, melting of ice).

We have examined the first-order phase transition curve on the (P, T) plane, where the intensive quantities P and T do not have discontinuities.

Qualitatively picture

Let us now qualitatively consider the picture of a first-order phase transition on the plane of extensive variables (S, V). Draw, on the (S, V) plane, the isobars and isotherms for phase I (Fig. 27). At the points forming curve I, the phase transition occurs. Entropy and volume change in jumps (shown by dashed lines), and on curve II the isobars and isotherms of phase II begin. Between curves I and II lies the region of forbidden values of S and V.



Puc, 27.

Рассмотрим фазовый переход первого рода также на (P, V) - и (T, S)-диаграммах на конкретном примере перехода из жидкого состояния в газообразное, воспользовавшись в качестве конкретной модели газом Вандер-Ваальса. Как уже упоминалось в § 12, уравнение Ван-дер-Ваальса

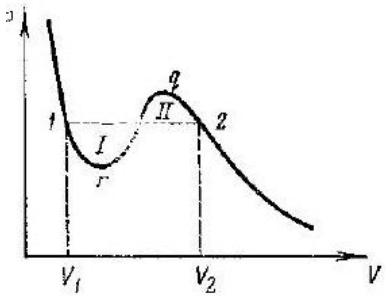
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

описывает (весьма приближенно) единым образом и жидкое и газообразное состояния вещества. Изотермы этого уравнения имеют вид, изображенный на рис. 28. Часть кривой (между тоцками I и 2) должна описывать переход из жидкой фазы в газообразную. Однако реальный виях не идет по кривой $\mathrm{lrq}\,2$, а соответствует изобаре $1 - 2$ (как и должно быть, поскольку при фазовом переходе давление не испытывает скачка).

Докажем, что уравнение фазового равновесия

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

эквнвалентно условию равенства площа-



Puc. 28. дей I и II на рис. 28 (правило Максвелла).

Действительно, как мы видели в § 6, работа при изотермическом процессе равна убыли свободной энергии. Для работы на изотерме $\mathrm{Irq}\,2$ имеем

$$A_T = \int\limits_{1rq2} P d\tilde{V} = \tilde{F}_1 - \tilde{F}_2.$$

С другой стороны, условие равенства химическнх потенцналов Жидкости и газа $\mu_1 = \mu_2$ дает

$$\check{F}_1 + P\tilde{V}_1 = \tilde{F}_2 + P\tilde{V}_2,$$

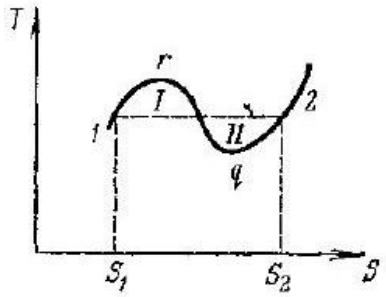
откуда находим

$$\int\limits_{1rq^2} P d\tilde{V} = P\left(\tilde{V}_2 - \dot{V}_1\right)_2$$

т., е. интеграл по кривой Ван-дер-Ваальса равен площади прямоугольника, лежащего под нзобарой $1-2$, и, следовательно, площади I и II разны. На (P,V)-диаграмме мы имеем, таким образом, скачок объема $\left(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1\right)$, величина которого определяется правилом Максвелла.

Рассмотрим переход из жидкого состояния в газообразное также на (T,S)-плоскости, где отчетливо проявляется скачок энтропии. Изобары на (T,S)-плоскости для газа Ван-дер-Ваальса изображены на рис. 29 (вид этих кривых может быть найден только качественно, так как выразить в конечном виде энтропию газа Ван-дер-Ваальса как функцию T и P не удается). Для нахождения температуры фазового перехода и скачка энтропии мы должны провести изотерму $1-2$. Докажем, что положение этой изотермы определяется тем же правилом Максвелла - площади I и II должны быть равны.

Из формулы для днфферепциала теплосодержания $dW = TdS + VdP$ видно,



Рне. 29.

что при изобарическом процессе подведенное тепло равно изменению теплосодержания. Поэтому вдоль изобары 1 дq 2 для одного моля газа имеем

$$Q = \int\limits_{1\ \mathrm{r}\ 2} T d\tilde{S} = \tilde{W}_2 - \tilde{W}_{\mathrm{i}}.$$

С другой стороны, условне равенства химических потенциалов жидкости и газа $\mu_1 = \mu_2$ дает

$$\tilde{W}_1 - T\tilde{S}_1 = \tilde{W}_2 - T\tilde{S}_2,$$

и, сравнивая эти два равенства, находим

$$\int\limits_{\mathrm{trq}\,2} T d\tilde{S} = T\left(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1\right),$$

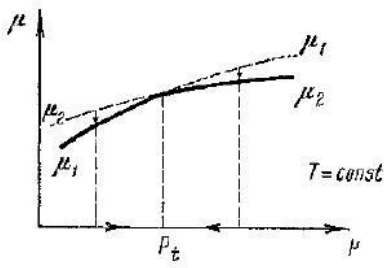
т. е. площадь, лежащая под нзобарой $\mathrm{lrq}\,2$, равиа площади, лежащей под изотермой $1-2$.

Рассмотрнм качественно характер пересечения кривых $\mu_1(T,P)$ и $\mu_2(T,P)$ при $T = \mathrm{const}$ либо $P = \mathrm{const}$. Так как

$$\left(\begin{array}{c}\partial\mu\\ \partial\tilde{P}\end{array}\right)_\Gamma = \tilde{V} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial\tilde{P}^{\hat{a}}}\right)_T = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T < 0,$$

то кривые $\mu_1(P)$ и $\mu_2(P)$ при $T = \mathrm{const}$ имеют вид, изображенный на рис. 30. Абсцисса точки пересечения P_t определяет, очевидно, давление в точке фазового

перехода при заданной температуре T. Так как равновесное состояние соответствует мнимуму термодинамического потенциала, то при $P > P_t$ устойчивой является вторая фаза (с меньшим молярным объемом) и при $P < P_t$ - первая фаза (с большим молярным объемом). Вертикальные стрелки на рис. 30 указывают направление фа-



Puc. 30. зового перехода при $P < P_t$ и $P > P_t$.

Такнм образом, на увеличение давления система реагирует превращением фазы с большим молярным объемом в фазу с меньшим молярным объемом, что приводит к уменьшению давления. Это свойство фазового перехода является частным проявлением принципа Ле-Шателье - вниинее воздействие на систему вызывает в ней такую реакичю, которая уменьшает результап внеинего воздействия.

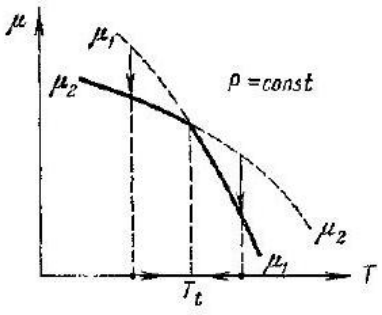
Рассмотрим график зависимости $\mu(T)$ при $P = \text{const}$. Нмеем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P - -\tilde{S} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{\tilde{C}_P}{T} < 0.$$

(Заметим, что в термодинамике эитропия определена только с точностью до постоянного слагаемого, и говорить о ее знаке бессмысленно. Одиако, как мы убедимся в 39, в статистической физике доказывается, что энтропия достигает значения $S = 0$ при температуре абсолютного нуля, а при всех $T > 0°\text{K}$ она положительна.)

В связи с этим график зависимости $\mu_1(T)$ и $\mu_2(T)$ при $P = \text{const}$ имеет вид, нзображенный на рис. 31.

На нашем рисунке кривая $\mu_1(T)$ идет круче, чсм кривая $\mu_2(T)$, и, следовательно, полярная энтропия первой фазы больше молярной энтропии второй фазы. Абсцисса точки пересе-



Phe, 31. чения определяет температуру фазового перехода при данном давлении. Справа от точки перехода устойчива первая фаза, слева - вторая. (Смысл вертикальных стрелок на рис. 31 тот же, что и на рис. 30.) Заметим, что увеличение температуры приводит к превращению второй фазы в первую. При этом скрытая теплота перехода

$$\lambda = T\left(\tilde{S}_1 - \tilde{S}_2\right) > 0,$$

т. е. процесс идет с поглощением тепла, что влечет понижение температуры. Это дает еще один пример проявления принципа Ле-Шателье. Мы мокем теперь ответить на

вопрос, поставленный в начале этого параграфа, о мехаиизме выравнивания химических потенциалов при переходе частиц из одной фазы в другую. Мы убедились, что при отклонении давления или температуры двухфазной системы от равновесных значений P_t и T_t (в ту или в другую сторону) переход частиц из одной фазы в другую гриводит к уменьшению этого отклонения (стрелки на осн абсцисе на рнс, 30 и 31). Это значит, что равновесие фаз является устойчнвым. Мы видим, что в ходе процесса приближения к равновесному состоянию (P_t или T_i) разность химических потенциалов μ_1 и μ_2 уменьшается и в гочке равновесия обращается в нуль.

6.2.2 Overheating and Supercooling

Теория

Кривая равновесия первой и второй фазы на (P,T)-плоскости задается уравнением

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T),$$

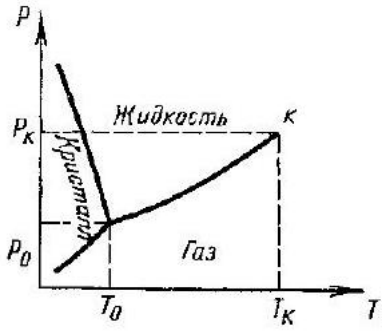
а кривая равновесия второй и третьей фазы - уравнением

$$\mu_2(P,T) = \mu_3(P,T).$$

Еслн две эти кривые пересекаются в точке P_0, T_0, то в этой точке выполняются соотношения

$$\mu_1(P_0,T_0) = \mu_{\text{g}}(P_0,T_0) = \mu_3(P_0,T_0),$$

и, следовательно, в этой точке находятся в равновесии одновременно трн фазы вещества. Уравнения (24.1) дают в принципе возможность найти параметры P_0, T_0 такого состояния. Соответствующая точка на (P,T)-диаграмме называется тройной точкой. В тройной точке сходятся три кривые, изображающие равновесие первой и второй, второй и третьей, первой и третьей фазы. Так, например, для воды эта диаграмма состояний имеет вид, изображенный на рис. 32. Параметры тройной точки для воды $T_0 = 0,0078°\text{C}$, $P_0 = 0,006$ amm. При такнх температуре и давлении жидкая вода, лед и водя-



Puc, 32. ной пар находятся в равновесии. Чз диаграммы состояния вђдно, что при давлении, меньшем чем P_0, лед при нагреванин превращается непосредственно в пар, минуя жидкое состояние сублимация. при температуре, меньшей T_0, лед при увеличении давления тает, а при уменьшенни давгения сублимирует. Тройная точка не обязательно описывает равновесие твердой, жидкой и газообразной фазы. Большинство тел ггриродьі имеет не одну, а несколько кристаллических модификаций. Поэтому область существования твердой фазы фактически разбнвается на ряд подобластей. В связи с этим и тройная точка может нзображать равновесие двух кристаллических и одной

жидкой фазы, или двух кристаллических и газообразной фазы или, наконец, трех кристал-

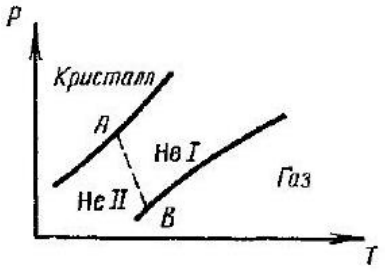
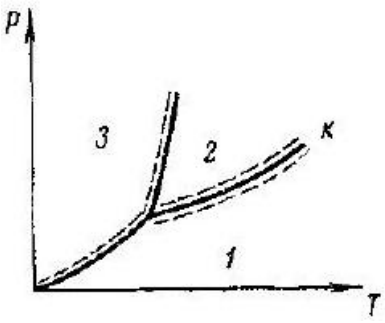


Рис. 33

лических фаз. Более того, у гелия одновременное равновесие твердой, жидкой и газообразной фазы, вообще, невозмокно. Диаграмма состояний гелия изображена на рис. 33. Кривая AB, разделяюцая области существования жидких модификаций гелия HeI и HeII, есть линия фазового перехода второго рода (см. §23).

Отметим еще некоторые особенности диатраммы состояний. Кривая равновесия жидкой и газообразной фазы оканчивается в критической точке $P_к, T_к$, в которой исчезает разница мекду жидким и газообразным состоянием вещества. Кривая равновесия между твердой и газообразной фазой для всех вєществ (кроме гелия) подходит к началу координат. Кривая равновесия между твердой и жидкой фазой, по-видимому, ннгде не обрывается, а уходит в бесконечность, так как различие между твердой (симметрнчной) фазой и жидкой (нєсимметричной) фазой не может исчезнуть.

К кривым равновесия двух фаз вещества примыкают области существования петастабильных состояний (пунктнрные линин на рис. 34). Это значит, например, что в области 1, в которой строго термодинамически устойчивым является газообраз. ное состояние вещества, может при неко-



Puc. 34. торых условиях существовать в полуустойчивом, метастабильном состоянии жидкость (перегретая жидкость). Наоборот, в области 2, где устойчива жидкость, может при некоторых условиях существовать в метастабильном состоянии пар (пересыщенный пар).

В области 3, где устойчивой является кристаллическая фаза, может при некоторых условиях существовать в метастабильном состоянии жидкость (переохлажденная жидкость).

Возможность существования таких метастабильных состояний тесно связана с поведением молекул, находящихся в тонком поверхностном слое (с размерамн порядка радиуса молекулярного взаимодействия), разделяющем две фазы. Детальное изучение поверхностного слоя требовало бы знания сил взаимодействия между молекулами и представляет собой весьма сложную задачу. Мы можем, однако, в рамках термодинамики подойти к проблеме чисто феноменологически, заменив мысленно

поверхностный слой бесконечно тонкой граничной поверхностью, разделяющей фазы. Опыт показывает, что поверхность раздела обладает дополнительной свободной энергией; для того чтобы при неизменной температуре увеличить площадь поверхности на $d\sigma$, надо совершить работу $\alpha d\sigma$, где величина α не зависит от площади, но зависит только от сорта вещества обеих фаз и от температуры. Величина а имеет размерность энергии, деленной на площадь, и называется коэффициентом поверхностного натяжения. Таким образом, при учете граничных эффектов свободная энергия двухфазной системы перестает быть аддитивной и выражается формулой

$$F = N_1\tilde{F}_1 + N_8\tilde{F}_2 + \alpha\sigma,$$

где $\tilde{F}_1$ и $\mathscr{F}_2$ - молярные свободные энергии каждой фазы, N_1 и N_2 - уисла молей первой и второй фазы, а о - площадь граничной поверхности.

В силу формулы $\Phi = F + PV$ мы можем написать аналогичное выражение и для полного термодинамического потенциала двух фаз

$$\Phi = N_1\mu_1 + N_2\mu_2 + \alpha\sigma.$$

Если, однако, количества вещества в обеих соприкасающихся фазах велики, то роль последнего члена в равенствах (24.2) и (24.3) ничтожно мала и им можно пренебречь (что мы и делали в предшествующих рассуждениях), так как число молей вещества, находящегося в поверхностиом слое, пропорционально площади поверхности, т. е. квадрату линейных размеров, а число молей вещества, находящегося виутри каждой фазы, пропорционально объему фаз, т. е. кубу линейных размеров. Доля вещества, находящегося в поверхностном слое, обратно пропорциональна лниейным размерам и крайне мала при больших размерах фаз.

Однако при фазовом переходе в веществе, хорошо очиценном от всяких посторонних включений (частицы пыли, пузырьки газа в жидкости или капли жидкости в паре и т. д.), новая фаза возникает в мелкодисперсном виде: в форме мелких кристалликов, мелких капель жидкости, пузырьков пара. В таких мелких зародыцах новой фазы значительная доля цастиц находится в тонком поверхностном слое, и слагаемое аб в (24.3) иачинает играть существенную роль. Поэтому рост достаточно мелкого зародыша новой фазы оказывается термодинамически невыгодным, так как уменьшение объемной части термодинамического потенциала вследствие перехода вещества из первой фазы во вторую (мы считаем $\mu_1 > \mu_2$) с избытком компенснровалось бы увеличеинем поверхностной части $\alpha\sigma$ и полный термодинамический потенциал возрастал бы при таком переходе. В этом случае первая фаза оказывается в метастабильном состоянии за точкой фазового перехода, так как, несмотря на то, что полный переход всего вещества из первой фазы во вторую привел бы к уменьшению термодииамического потенциала, иачальная стадия этого процесса требует его увепичения. Такая ситуация, естественно, не возникает, если в веществе имеются достаточно крупные «центры» возникновения новой фазы (пылинки, пузырьки газа и т. п. вкрапления). В этом случае относктельная роль поверхностного члена с самого начала мала и «задержки» фазового перехода не происходит. Заметим, что по этой причине, как правило, не происходит «затяжки» процесса плавления или сублимации твердого тела и не существует области существования «перегретого» кристалла. Это связано с тем, что на поверхности кристалла всегда существуют дефекты кристаллической решетки, играющие роль «центров" плавления или сублнмации. По-видимому, однако, метастабнльное состоянне перегретого кристалла можно осуществить с хорошими монокристаллами, если нагревание ведется изнутри (с помощью, например, высоконастотного поля).

6.2.3 Second-Order Phase Transitions

Теория

Наряду с рассмотренными выше фазовыми переходами первого рода, при которых в точке перехода химический потенциал измеияется непрерывно $\mu_1 = \mu_2$, а его производные $(\partial\mu/\partial T)_p = -\tilde{S}$ и $(\partial\mu/\partial P)_S = \tilde{V}$ меняются скачком, существуют фазовые переходы второго рода, при которых первые производные химического потенциала не имеют скачков (в точке перехода $\tilde{S}_1 = \tilde{S}_2, \tilde{V}_1 = \tilde{V}_2$), но скачком меияются вторые производные:

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial\bar{P}^2}\right)_T = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial\tilde{T}^2}\right)_P = -\frac{\tilde{C}_P}{T}, \frac{\partial^2\mu}{\partial\rho\partial T} = \left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P.$$

Такнм образом, npи фазовыlx переходах второго рода не proucxodum скачкообразного изненения обтена и поелощения иаи выделения menmoть перехода, но скачком меняются сжинаеность, коэффициент оббеиного расиирения и теплоемкость.

Фазовые переходы второго рода чаще всего связаны со скачкообразным изменением каких-либо свойств симметрии тела. Например, если в центрированной кубической решетке узлы, находящиеся в центрах ячеек, испытывают даже сколь угодно малое смещение, симметрия решетки скачкообразно изменяется. Другой пример дает нам решетка, в которой атомы определенного сорта могут занимать места двух типов - «свон» (для которых вероятность встретить здесь атом больше 1/2) и «чужие» (для которых вероятность встретить атом меньше 1/2), С изменением температуры обе вероятности меняются и при некоторой температуре становятся равными. В этот момент постоянная решетки скачкообразно уменьшается н, следовательно, скачком меняется симметрия. При переходе магнетика из ферромагнитного состояния в парамагиитное (см. §26) скачком изменяется симметрия в расположении элементарных магиитных моментов.

Все эти примеры показывают, что скачкообразное иэменение синиетрии в mочке фазового перехода второго рода связано с перемещением весьма малого числа атомов ин с их перемещением на весьма малье расстояния, и поэтому это перемещение не приводим ни κ затрапе энераии, ни κ скачкообразному изменении обтема.

Нетрудно получить для фазовых переходов второго рода формулы (Эрепфест), заменяющие формулу Клапейрона - Клаузнуса $dPidT = \lambda/T\left(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1\right)$, выведенную в §23 для фазовых переходов первого рода. Эта формула, очевидно, не имеет смысла для фазовых переходов второго рода, так как ее правая часть представляет собой неопределенность типа 0/0.

Запишем выражение для $[\mu]$ (символом $[A]$ мы обозначили $A_2 - A_1$ - скачок величнны A при переходе из первой фазы во вторую) вдоль кривой фазового перехода с точностью до членов второго порядка по dP и dT:

$[\mu] = \left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T\right] dP + \left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P\right] dT + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T\right](dP)^2 +$
или

$$+\left[\frac{\partial^2\mu}{\partial P\partial T}\right] dPdT + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P\right] dT^2,$$

$$[\mu] = [\tilde{V}]dP - [\tilde{S}]dT + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial\bar{P}}\right)_\tau\right]((dP)^2 +$$

$$+ + \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dTdP - \frac{1}{2}\frac{[C_P]}{T}(dT)^2.$$

Так как при фазовом переходе второго рода $[\tilde{V}] = 0$ и $[\tilde{S}] = 0$, то

$$[\mu] = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right](dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dPdT - \frac{1}{2}\frac{[C_P]}{T}(dT)^2$$

Вдоль кривой фазового равновесия $[\mu] = 0$, и тогда

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right](dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dPdT - \frac{1}{2}\frac{[C_P]}{T}(dT)^2 = 0$$

Последнее равенство и должно давать дифференциальное уравнение кривой равновесяя. Для того чтобы значение dP/dT было едиственным, дискриминант квадратного уравнеияя (25.3) должен равняться нулю:

$$[C_P]\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right] + T\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]^2 = 0.$$

Для производной dP/dT вдоль кривой фазового равновесия из (25.3) получаем два эквивалентных выражения

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]}{\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right]} = \frac{[C_P]}{T\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P}$$

Совокупность уравнений (25.4), (25.5) носит название уравнений Эренфеста.

Более детальная тсорня фазовых переходов второго рода бьла создана Л. Д. Jандау (см. [4]). Мы рассмотрим приложение этой теории к конкретной задаче о переходе магнетика из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

6.2.4 Multicomponent systems

Теория

Up to now, we have considered thermodynamic equilibrium in systems that are physically inhomogeneous (consisting of several phases) but homogeneous in chemical composition. We will now consider systems of complex chemical composition, consisting of several components.

We will call components the chemically distinct parts of a system, provided that the amount of each component does not depend on the content of the other components. An example of a two-component (binary) system is a solution of salt in water. This system is two-component and single-phase (homogeneous). If, however, the solution is saturated and crystals of salt precipitate from it, the system becomes physically inhomogeneous, consisting of two phases, but in chemical terms it remains two-component.

Water (whether liquid, solid, or gaseous) is a one-component system, because, although it consists of hydrogen and oxygen, the amounts of these constituents are in a strictly fixed ratio to each other. If water is subjected to electrolysis, the system becomes binary, because in addition to the amount of water, one can independently specify the amount of hydrogen (or oxygen).

Generalizing the conclusions of §23, it is straightforward to obtain the equations of equilibrium for a system consisting of n components and r phases. (We will ignore in this paragraph surface effects associated with the existence of surface energy $\alpha\sigma$.)

The condition of mechanical equilibrium (immobility of the boundaries between phases) requires equality of pressures in all phases, so that we can describe the state of the system by a

single pressure P. The condition of thermal equilibrium (absence of heat flows) requires equality of temperatures in all phases, so that the system is characterized by a single temperature T.

Let us now establish the conditions for chemical equilibrium (absence of particle transfer from one phase to another). In §23, when considering a one-component system, we found as the condition of chemical equilibrium the equation

$$\mu_1 = \mu_2,$$

где $\mu_i = \partial(/\partial N_i -$ химический потенциал i-й фазы. В случае многокомпонеитной системы термодинамический потенциал Ф зависит кроме давления и температуры от числа молей каждого компонента в каждой фазе и мы можем ввести n х химических потенциалов $\mu_i^{(k)} = \partial\Phi/\partial N_i^{(k)}$, где $N_i^{(k)}$ - число молей i-го компонента в k-й 3.

Обобщая уравнение (28.1), мы получнм в качестве уравнеиий химического равновесия соотношения

$$\begin{gathered}\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \ldots = \mu_1^{(r)},\\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \ldots = \mu_2^{(r)},\\ \cdots\cdots\cdots\\ \mu_n^{(1)} = \mu_n^{(2)} = \ldots = \mu_n^{(r)},\end{gathered}$$

всего $n(r-1)$ уравнений. Соотношения (28.2) могут быть использованы для решения конкретных задач только в том случае, если известны хнмические потенциалы всех компонентов во всех фазах системы. Однако, даже не зная конкретного вида всех $\mu_i^{(k)}$, мы можем установить важную закономерность фазовых равновесий, носящую название правила фаз Гиббса.

Состояние рассматриваемой системы при заданных массах всех фаз характеризуется значениями интеисивных параметров T, P и коидентрапий

$$x_i^{(k)} = \frac{N_i^{(k)}}{\sum\limits_{i=1}^{n} N_i^{(k)}}$$

i-го компонеита в k-й фазе. Заметим, что $x_i^{(k)}$ не независимы, так как для каждой фазы имеет место соотношение

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(k)} = 1.$$

Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе равно (n - 1). Полное чиспо параметров, характеризующих состояние системы (включая T и P), равно $2 + (n - 1)r$. Так как в состоянии термодинамического равновесия эти параметры подчинены $n(r-1)$ уравнениям (28.2), то число свободных параметров N, которые можно нзменять, не нарушая равновесия (число термодинамических степеней свободы), равно $2 + (n-1)r - n(r-1)$, т. е.

$$N = 2 + n - r.$$

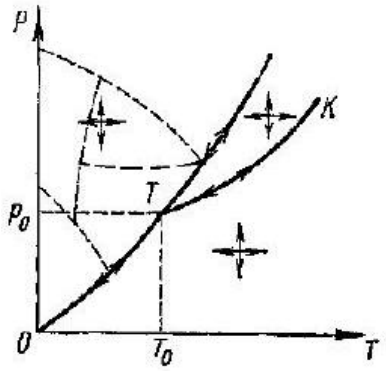
Так как по самому своему смыслу N неотрицательно ($N \geqslant 0$), то

$$r \leqslant n + 2.$$

Равенства (28.4), (28.5) и дают формулировку правила фаз Гиббса. В случае однокомпонентной системы $n = 1$ получаем

$$N = 3 - r, \quad r \leqslant 3.$$

В случае $r = 1$ получим $N = 2$ и свободно меияющимися параметрами являются T, P (рис. 40). В случае $r = 2$ мы находимся на кривой равновесия двух фаз и $N = 1$ - это значит, что из переменных T и P только одна может быть задана произвольно. Действительио, на кривой фазового перехода температура перехода есть функция давления и наоборот. Например, если речь идет о равновесии газа и жидкости, то температура насыщенного пара есть функция давления: $P_{\text{пас}} = f_1(T)$, если речь идет равновесии жидкой и твердой фаз, то температура плавления есть функция давления: $T_{\text{ах}} = f_2(P)$



РНС. 40.

Наконец, если $r = 3$, то $N = 0$, и мы находимся в тройной точке с огределеиными значениями обоих параметров P_0, T_0, которые определяются уравнениями

$$P_0 = f_1(T_0), \quad T_0 = f_2(P_0).$$

Очевндно, зиачения $r = 4$ возможны в принципе (например, равновесие жидкой, газообразной и двух твердых фаз), но запрещены правилом фаз Гиббса.

Проиллюстрируем правило фаз Гиббса еше на примере бинарной системы - раствор сали в воде. Нмеем при $n = 2$

$$N = 4 - r, \quad r \leqslant 4.$$

Пусть $r = 1$ (например, жидкий раствор), тогда $N = 3$, и мы можем независимо менять (не пересекая кривых равновесия двух фаз) все три параметра T, P и x (концентрация раствора).

Пусть $r = 2$, например, в равновесии находятся: а) пар и раствор, 6) раствор и кристаллы льда, в) раствор и кристаллыь солн и т. д. В этом случае $N = 2$ и в случае а), наирнмер, мы можем задать независимо температуру T и концентрацию x, давление же насыщенного пара есть функция от T и x (закон Рауля), $P_{\text{нас}} = f_1(T, x)$. В случае б) мы можем задать независимо давление и концентрацию, температура же плавления есть функция от давления и концентрации $T_{\text{па}} = f_2(P, x)$. В случае в) можио задать независимо давление и температуру, концентрация же насышенного раствора есть функция температуры и давления $x_{\text{вас}} = f_3(P, T)$.

Пусть $r = 3$, например, в равновесни находятся а) пар, раствор и кристаллы соли, или б) раствор, кристаллы льда и кристаллы соли, или в) пар, раствор и кристаллы льда и т. д. Тогда имеем $N = 1$. Например, в случае а) мы можем задать произвольно температуру, а давление насыценного пара и концентраьия насыщениого раствора определяютяя из уравнений

$$P_{\text{нас}} = f_1(T, x_{\text{нас}}), \qquad x_{\text{нас}} = f_3(P_{\text{нас}}, T).$$

В примере б) мы можем задать давление, а температура плавления и концентрация насыщенного раствора определятся уравнениями

$$T_{\text{п}} = f_2(P, x_{\text{Вас}}),$$
$$x_{\text{Нас}} = f_{\text{а}}(P, T_{\text{п}J}).$$

В примере в) можно задать произвольно концеитрацию, а давление насышенного пара и температура плавления определятся уравнениями

$$P_{\text{нас}} = f_1(T_{\text{пх}}, x), \quad T_{\text{пі}} = f_2(P_{\text{нас}}, x).$$

Пусть, наконец, $r = 4$ (например. в равновесии иаходятся пар, раствор, кристаллы соли и льда). Тогда $N = 0$, и такое равновесие возможно только при фиксированных значениях всех параметров P_0, T_0, x_0, которые определяются уравнениями

$$P_0 = f_1(T_0, x_0), \quad T_0 = f_2(P_0, x_0), \quad x_0 = f_3(P_0, T_0).$$

Очевидно, состояние равновесия пяти фаз, возможное в принципе (например, равновесия пара, раствора, кристаллов соли и двух кристаллических модификаций льда), запрешено правилом фаз.

6.2.5 Chemical Equilibrium in a Homogeneous System. Law of Mass Action

Теория

Пусть в однородной термодинамической системе протекает химическая реакцня, которую мы запишем в виде

$$\sum_i v_i A_i = 0,$$

где A_i - химические символы веществ, участвующих в реакции, а v_i - стехиометрические коэффициеиты, указывающие, сколько молекул i-го вещества возникает ($v_i > 0$) или исчезает ($v_i < 0$) в результате одного акта реакции. Например, для реакции образования аммиака имеем

$$2\text{NH}_3 - 3\text{H}_2 - \text{N}_2 = 0$$

$$v_1 = v_{\text{NH}_3} = 2, \quad v_2 = v_{\text{H}_2} = -3, \quad v_3 = v_{\text{N}_2} = -1.$$

Наряду с «прямой» химической реакцией в системе всегда протекает и обратная реакция. Пока не достигнуто состоянне равновесия, одна из этих реакций преооладает над другой. В состоянии тер- модинамического равновесия прямая и обратная реакции уравновешивают друг друга и коицентрации исходных и конечных продуктов реакции становятся постояииыми.

Пусть реакция протекает при постоянных давлении и температуре. Тогда равновесие наступает при миннмуме термодинамического потеициала:

$$d\Phi = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i = 0,$$

и в снлу условия $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ пюлучим

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0.$$

Но $dn_i = v_i z/N_A$, где z-число актов реакции, а N_A - число Авогадро. Отсюда находим условне химического равновесия

$$\sum_i v_i \mu_i = 0,$$

которое получается из уравнения реакции (29.1) заменой химических символов A_i соответств ующими химическими потеициалами μ_i. Если в системе протекает несколько химических реакций, то равновесие определяется рядом уравнений вида (29.3). Для решения конкретных задач с помощью уравнения (29.3) иадо знать выражение для химических потеициалов всех веществ, входящих в систему.

Рассмотрим условия химического равновесия в смеси совершенных газов. Химические потенциалы для смеси совершенных газов могут быть легко найдены при помощи соотношений

$$\Phi = U - TS + PV,$$
$$U = \sum_i n_i \left(C_{Vi} T + q_i\right),$$
$$S = \sum_i n_i \left[C_{Pi} \ln T - R \ln P_i + S_{0i}\right],$$
$$PV = \sum_i n_i RT,$$

где P_i - парциальное давление i-го газа: $P_i = P n_i / \sum\limits_i n_i = P x_i$; x_i - концентрация i-го газа, q_i - внутренияя энергия моля газа при $T = 0$ (химическая энергия, включающая энергию связи молекул и атомов газа), S_{0i} - постоянная энтропии. Отсюда находим
$\mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} = C_{Vi} T + q_i - C_{p_i} T \ln T + RT \ln P_i + S_{0i} T + RT = RT \ln P_i + \chi_i(T)$ где величину

$$\chi_i(T) = q_i + C_{Pi} T(1 - 1\Pi T) + S_{0i} T$$

мы будем называть химической конотантой i-го газа. Подставляя (29.5) в уравнение (29.3), получим

$$\sum_i v_i \left[RT \ln\left(x_i P\right) + \chi_i(T)\right] = 0$$

откуда
Н

$$\sum_i v_i \ln x_i = -\sum_i v_i \ln P - \frac{\sum\limits_i v_i \chi_i(T)}{RT}$$

$$\prod_i x_i^{v_i} = K(P, T),$$

где велнчина $K(P, T)$ - постоянная реакции, определяется формулой

$$K(P,T) = P^{-\sum\limits_i^{v_i}} e^{-\frac{\sum\limits_i v_i x_i(T)}{RT}}$$

и зависит от давления, температуры и реакции. Формула (29.7) выражает закон действующих масс. Левая часть этой формулы фактически представляет собой дробь, в числителе которой стоят концеитрации возникающих, а в знаменателе - нсчезающих веществ. Поэтому чем больше постоянная реакния $K(P,T)$, mем больше равновесие смещено в сторону конечных продуктов реакиии и наоборот. В связи с этим существенно зиать, как зависит $K(P,T)$ от давления и температуры. Что касается зависимости от давления, то она определяется множителем $P^{-\sum\limits_i v_i}$, и в зависимости от величины $\sum\limits_i v_i$ можно выделить три случая:

1. $\sum\limits_i v_i > 0$. В результате реакции число молекул (а следовательно, и объем газа) возрастает. В этом случае увеличение давления приводит к уменьшению постояиной реакции н, следовательно, к уменьшению выхода конечных продуктов реакции,

2. $\sum\limits_i v_i < 0$. Число молекул (и объем газа) уменьшается в ходе реакции. В этом случае с увеличением давления постоянная реакция и выход конечных продуктов возрастают.

3. $\sum\limits_i v_i = 0$. Число молекул (и объем газа) не меняются в ходе реакции. В этом случае постоянная реакции и выход конечных продуктов не зависят от давления. Для того чтобы выяснить характер зависимости $K(P,T)$ от температуры, продифференцнруем по T логарифм постоянной реакцни:

$$\frac{\partial}{\partial T}[1\Pi K(P,T)] = \frac{\sum\limits_i v_i \left[\chi_i(T) - T\chi_i(T)\right]}{RT^2}$$

Подставляя значение $\chi_i(T)$ из формулы (29.6) и пользуясь формулой $pV = RT$, находим

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P,T)] = \frac{\sum\limits_i v_i(C_{V\,i}T + q_l) + \sum\limits_i v_i RT}{RT^2} =$$

$$= \frac{\sum\limits_i v_i \left(C_{Vi}T + q_i\right) + P\sum\limits_i v_i V}{RT^2},$$

где V - - ъем одиого моля газа. Нетрудно видеть, что первое слагаемое в числителе правой части есть изменение внутренией энергии смеси газов, а второе слагаемое - работа, совершаемая при реакции, рассчитанные на один моль каждого из реагирующих вeцeест. Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P,T)] = \frac{Q}{RT^2},$$

гдe Q - тепло, выделяющееся или поглощаемое в ходе реакции, в расчете на один моль каждого из реагирующих газов.

Отсюда имеем при $Q > 0$ (эндотермическая реакция)

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P,T)] > 0.$$

С ростом температуры постоянная реакции и, следовательиио, выход конечных продуктов реакцни возрастают.

Наоборот, при $Q < 0$ (экзотермическая реакция) имеем

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P,T)] < 0.$$

Постоянная реакции и выход конечных продуктов уменьшаются с ростом температуры.

6.3 Phenomena with Boltzmann Gases

6.3.1 Fundamentals of Chemical Reactions with Boltzmann Gas (???)

(подробнее в химии, тут же вмеру подробно пишу, чтобы была к основам подготовка хорошая!пока тема не усвоена, будет нужно - подумаю больше про нее.)

Как подходить к описанию химической реакции?

Если протекает реакция, например, $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ или $2Na + Cl_2 \rightleftarrows 2NaCl$, то в равновесии химпотенциалы реагентов следует приравнивать «с весами». Формулу реакции $A + B + ... \rightleftarrows C + D + ...$ удобно записать в алгебраическом виде $\sum\limits_i v_i A_i = 0$, где A_i - символы реагентов, а v_i - их стехиометрические коэффициенты. Если произошло δN актов реакции, то количество атомов каждого реагента изменится на $\delta N_i = -v_i \cdot \delta N$ штук. Тогда из минимума свободной энергии $F(N_1 N_2 ...)$ при $T = V = \text{const}$ следует $\delta F = \sum\limits_i (\partial F/\partial N_i)\, \delta N_i = -\delta N \sum\limits_i v_i \mu_i = 0$ условие равновесия химической реакции:

$$\sum_i v_i \mu_i = 0.$$

Поскольку химпотенциалы реагентов μ_i зависят от их концентрации N_i/V, то это уравнение на химическом языке означает закон действующих масс.

Если речь идет об идеальных газах или разбавленных растворах, что соответствует высоким температурам, то, как мы видели выше, $\mu_i = T \ln N_i/V + \varphi_i(T)$, где $\varphi_i(T) = \varepsilon_{0i} - C_{Vi} T \ln T - \zeta_i T$. В этом случае закон действующих масс имеет вид

$$\prod_i \left(\frac{N_i}{V}\right)^{v_i} = e^{-\frac{\sum\limits_i v_i \varphi_i(T)}{T}} \equiv K_V(T),$$

где $K_V(T)$ называется константой реакции.

Как подходить к описанию химической реакции (дальнейшие соображения)?

(пухов. не сильно пока понимаю, как с этим работать, потом еще раз продумывать буду, пока не так уж актуально.)

Химические превращения - это равновесные состояния в системах с переменным составом реагентов и процессы вблизи этого равновесия. Это и химические реакции, ионизация, диссоциация, и фазовые превращения. Обозначим, как и ранее, через ε_{0i} энергию основного электронного состояния i-го реагента. Введем теплоту реакции q_0 при нулевой температуре:

$$q_0 = -\sum_i v_i \varepsilon_{0i}.$$

Например, для реакции распада $a \to b + c + ...$ величина q_0 - это энергия связи реагента a.

При протекании химической реакции выделяется ($q < 0$, экзотермическая реакция) или поглощается ($q > 0$, эндотермическая реакция) тепло. Пусть реакция протекает при постоянных T, V. Если в такой слегка неравновесной реагирующей смеси происходит δN элементарных актов реакции $\sum\limits_i v_i a_i = 0$, то в ней выделяется количество тепла: $\delta Q = q \cdot \delta N$. Таким образом, величина q есть теплота реакции в расчете на один элементарный акт. Химическая реакция - это неравновесный процесс, и изменение энтропии в этом процессе равно $\delta S = \delta Q/T$.

При постоянных T, V выделение тепла в реакции изменяет только внутреннюю энергию $\delta Q = \delta E$. Запишем формулу Гиббса-Гельмгольца:

$$\delta Q = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta F}{T}.$$

Изменение свободной энергии в δN актах реакции равно

$$\delta F = -\delta n \sum_i v_i \mu_i,$$

так что теплота реакции равна

$$q = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\sum\limits_i v_i \mu_i}{T}.$$

Вспоминая, что $\mu_i = -T \ln (V/N_i) + \varphi_i$ и константа химического равновесия $K_V(T) = \exp\left(-\sum\limits_i v_i \mu_i / T\right)$, получаем

$$q = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_V(T).$$

Если температура так высока, что теплоемкости можно считать постоянными, то $E = \sum\limits_i N_i \left(c_{Vi} T + \varepsilon_{0i}\right)$. Таким образом $\delta Q = -\delta n \sum\limits_i v_i \left(c_{Vi} T + \varepsilon_{0i}\right)$ и формула для теплоты реакции q упрощается:

$$q = -\sum_i v_i \left(c_{Vi} T + \varepsilon_{0i}\right).$$

При нулевой температуре это выражение переходит в $q_0 = -\sum\limits_i v_i \varepsilon_{0i}$. Из (7.43) видно, что если $q > 0$ (эндотермическая реакция), то с ростом температуры T константа равновесия реакции $K_V(T)$ падает. Равновесие сдвигается в сторону образования продуктов реакции. При $q < 0$ (экзотермическая реакция) с увеличением температуры T константа равновесия реакции $K_V(T)$ растет. Равновесие сдвигается в сторону образования исходных веществ.

6.3.2 Ionization of a Monoatomic Boltzmann Gas

(пухов)

Теория

Ионизацию можно рассматривать как реакцию

$$a \leftrightarrow i + e.$$

Поскольку $v_a = 1, v_i = v_e = -1$, условие равновесия этой реакции есть $\mu_a = \mu_i + \mu_e$. Подставляя сюда выражение (7.30), получаем

$$\varepsilon_{0a} + T \ln \frac{N_a}{g_{0a} V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_a T}\right)^{3/2} = \varepsilon_{0i} + T \ln \frac{N_i}{g_{0i} V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_i T}\right)^{3/2} + \varepsilon_{0e} + T \ln \frac{N_e}{g_{0e} V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e T}\right)^{3/2}$$

Мы полагаем, что $m_a = m_i = m \gg m_e$, и считаем газ электронейтральным $N_i = N_e$. Суммарное количество атомов равно $N_0 = N_a + N_i$. Энергия ионизации$I = \varepsilon_{0i} + \varepsilon_{0e} - \varepsilon_{0a}$ представляет собой превышение энергии продуктов реакции над энергией исходных

реагентов. Введем степень ионизации $\alpha(T) = N_e/N_0$. Из условия равновесия получаем формулу Саха:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{g_{0i}g_{0e}}{g_{0a}} \left(\frac{T}{T_{\text{sblp}}}\right)^{3/2} e^{-\frac{I}{T}}$$

где $T_{\text{выр}} = 2\pi\hbar^2 \left(N_0/V\right)^{2/3}/m_e$ - температура вырождения электронной компоненты плазмы.

Существенная ионизация происходит при температуре$\approx T_I$, когда $\alpha\left(T_I\right) \sim 1$ Эта температура определяется соотношением

$$T_I = I/\ln G\left(T_I\right),$$

где

$$G(T) := \frac{g_{0i}g_{0e}}{g_{0a}} \left(\frac{T}{T_{\text{вbp}}}\right)^{3/2}$$

Поскольку в типичной плазменной ситуации $T_{\text{выр}} \approx 10^{-2}K, I \approx 10^5 K$, а кратности вырождения $g_{0i}, g_{0e}, g_{0a} \sim 1$, множитель $G(T)$ является гигантской величиной, $\ln G \gg 1$. Это позволяет методом итераций сделать оценку температуры ионизации:

$$T_I \approx \frac{I}{\ln G(I)}$$

Здесь мы учли, что в первом приближении под знаком логарифма с хорошей точностью можно заменить $T_I \to I$. (??? подумаю про этот переход потом еще раз)

Из $T_I \approx \frac{I}{\ln G(I)}$ следует важный вывод: ионизация происходит при температурах, значительно меньших потенциала ионизации. Интервал температур, в котором происходит переход от частичной ионизации к почти полной, можно оценить, как

$$\delta T_I = I/\ln^2 G(I) \ll T_I,$$

он оказывается очень узким.

Такое поведение напоминает аномалию Шотки (?? что это?? пропишу потом в электродинамике, пока не знаком с ней), и эта аналогия не случайна. Эмиссии электронов из металла препятствует потенциальный барьер. Снижение этого барьера по мере увеличения прилагаемого внешнего электрического поля называется эффектом Шоттки.

Качественно частично ионизированный газ можно рассматривать как совокупность двухуровневых систем: электрон может находиться либо в невырожденном связанном состоянии, либо в ионизированном с энергией I и очень большой кратностью вырождения $G(T)$. Зависимость теплоемкости от температуры газа двухуровневых атомов содержит узкий пик в области ионизации.

Подойдем к ионизации как к двухуровневой модели. (????) Тут помимо непрерывно изменяющейся с температурой энергии поступательного движения и эффекта изменения числа частиц вследствие ионизации, имеется два уровня внутренней энергии атома и иона, отличающихся друг от друга на величину I. Этот эффект проявляется особенно остро благодаря тому, что отношение статистических весов конечного состояния электрона в непрерывном (сплошном) спектре и начального состояния электрона в атоме в дискретном спектре $G(T)$ весьма велико. Для G легко сделать оценку (????? что происходит??? нужно заготовить параметры для оценок!!!?)

$$G \approx \frac{g_{0e}g_{0i}}{g_{0a}N_0} \frac{4\pi\langle p\rangle^3/3}{(2\pi\hbar)^3/V}$$

где $\langle p\rangle \sim \sqrt{2m_eT}$ - средний тепловой импульс электрона. Таким образом,

$$G \approx \frac{g_{0e}g_{0i}}{g_{0a}}\left(\frac{T}{T_{\text{sup}}}\right)^{3/2}$$

что совпадает с полученным выше выражением. Таким образом, двухуровневость системы обусловливает смещение начала процесса ионизации в сторону значительно меньших, чем I, температур.

(???? подумаю про это еще, почему?)

Одним из его проявлений являются гранулы на поверхности Солнца с размером 3 10 км. Они образуются из-за конвективных процессов, возникающих в областях с высокими градиентами температуры ∇T и большими теплоемкостями C. (???? подумаю про это еще, почему?)

О применениях ионизации

Об ионизации в космологии (???)

(скоро напишу, пока в космологии про это пишу)

6.3.3 Dissociation of a Diatomic Boltzmann Gas

Теория

Реакция диссоциации двухатомного газа $a_2 \leftrightarrow 2a$ имеет равновесие при

$$\mu_2 = 2\mu_1,$$

где индекс 2 относится к a_2, а индекс 1 к a. С помощью $\mu = \varepsilon_0 + T\ln\frac{N}{V} - c_VT\ln T - \zeta T$ запишем условие равновесия

$$\varepsilon_{02} + T\ln\frac{N_2}{V} - c_{V2}T\ln T - \zeta_2 T = 2\varepsilon_{01} + 2T\ln\frac{N_1}{V} - 2c_{V1}T\ln T - 2\zeta_1 T$$

Введем энергию диссоциации: $D = 2\varepsilon_{01} - \varepsilon_{02}$, теплоемкости: $c_{V_1} = 3/2, c_{V2} = 7/2$, полное число недиссоциированных атомов: $N_0 = N_2 + N_1/2$ и степень диссоциации газа: $\alpha = N_1/2N_0$, Также тут $m_2 = 2m_1 = 2m$.

Химические постоянные реагентов равны

$$2\zeta_1 = \ln\left[g_{01}^2\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^3\right], \qquad \zeta_2 = \ln\left[g_{02}\left(\frac{m}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\cdot\frac{2I}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{\hbar\omega}\right]$$

Из условия равновесия получаем уравнение:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{g_{01}^2}{g_{02}}\frac{m^{3/2}\hbar^3\omega}{\pi^{3/2}I\cdot 64}\frac{V}{N_0}\frac{1}{\sqrt{T}}e^{-\frac{D}{T}}$$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = G(T)\frac{V}{N_0}\frac{1}{\sqrt{T}}e^{-\frac{D}{T}}$$

где введено обозначение $G(T) := \frac{g_{01}^2}{g_{02}}\frac{m^{3/2}\hbar^3\omega}{\pi^{3/2}I\cdot 64}\frac{V}{N_0}\frac{1}{\sqrt{T}}$.

Имеем (!????? проверю?!!)

$$G \approx T_{\text{кол}}T_{\text{вр}}/\left(T_{\text{выр}}^{3/2}T^{1/2}\right) \approx 10^5,$$

поскольку характерные температуры для газовой реакции диссоциации порядка $T_{\text{выр}} \approx 10^{-2}$ K, $T \approx 10^4$ K, $T_{\text{кол}} \approx 10^3$ K, $T_{\text{вр}} \approx 10$ K, что является очень большой величиной.

Таким образом, так же как и ионизация, диссоциация начинается значительно раньше, чем достигается температура диссоциации

$$T_D \approx D/\ln \mathrm{G}(D), T_D \ll D.$$

6.3.4 Other Characteristics of Boltzmann Gas

Описания газов в разных объектах

двухатомный газ

хз

релятивистский газ

плотность одночастичных состояний

(из райгора снова)

Вычислить плотность одночастичных состояний для нерелятивистского одноатомного ферми-бозе-газа с законом дисперсии $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$

Р е ш е и и е.

Воспользуемся соотношением $\rho(E) = \sum\limits_i \delta\left(E - E_i\right)$

$$\rho(\varepsilon) = \sum_i \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_i\right)$$

Квантовые числа, характеризующие состояние частицы в рассматриваемом случае, - это проекции импульса p_x, p_y, p_z и спи-

6.3.5 Heat of a Chemical Reaction

Химические превращения - это равновесные состояния в системах с переменным составом реагентов и процессы вблизи этого равновесия. Это и химические реакции, ионизация, диссоциация, и фазовые превращения. Обозначим, как и ранее, через ε_{0i} энергию основного электронного состояния i-го реагента. Введем теплоту реакции q_0 при нулевой температуре:

$$q_0 = -\sum_i v_i \varepsilon_{0i}$$

Например, для реакции распада $a \rightarrow$ b+c+... величина q_0- это энергия связи реагента a.

При протекании химической реакции выделяется ($q < 0$, экзотермическая реакция) или поглощается ($q > 0$, эндотермическая реакция) тепло. Пусть реакция протекает при постоянных T, V. Если в такой слегка неравновесной реагирующей смеси происходит δN элементарных актов реакции $\sum_i v_i a_i = 0$, то в ней выделяется количество тепла: $\delta Q = q \cdot \delta N$. Таким образом, величина q есть теплота реакции в расчете на один элементарный акт. Химическая реакция - это неравновесный процесс, и изменение энтропии в этом процессе равно $\delta S = \delta Q/T$.

При постоянных T, V выделение тепла в реакции изменяет только внутреннюю энергию $\delta Q = \delta E$. Используя формулу Гиббса-Гельмгольца (4.38), получаем

$$\delta Q = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta F}{T}$$

Изменение свободной энергии в δN актах реакции равно $\delta F = -\delta n \sum_i v_i \mu_i$, так что теплота реакции равна

$$q = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\sum_i v_i \mu_i}{T}$$

Вспоминая, что $\mu_i = -T \ln (V/N_i) + \varphi_i$ и константа химического равновесия $K_V(T) = \exp\left(-\sum_i v_i \mu_i / T\right)$, получаем

$$q = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_V(T)$$

Если температура так высока, что теплоемкости можно считать постоянными, то $E = \sum_i N_i \left(c_{Vi} T + \varepsilon_{0i}\right)$. Таким образом $\delta Q = -\delta n \sum_i v_i \left(c_{Vi} T + \varepsilon_{0i}\right)$ и выражение (7.56) для теплоты реакции q упрощается:

$$q = -\sum_i v_i \left(c_{Vi} T + \varepsilon_{0i}\right)$$

При нулевой температуре это выражение переходит в (7.53). Из (7.43) видно, что если $q > 0$ (эндотермическая реакция), то с ростом температуры T константа равновесия реакции $K_V(T)$ падает. Равновесие сдвигается в сторону образования продуктов реакции. При $q < 0$ (экзотермическая реакция) с увеличением температуры T константа равновесия реакции $K_V(T)$ растет. Равновесие сдвигается в сторону образования исходных веществ.

6.3.6 Other about Chemical Reactions

(many books are written about it, here I'll write an intro to them)

6.3.7 Diatomic Gas and Quantization of Energy

Теория

В пар42, вычисляя энергию и теплоемкость многоатомного идеального газа с точки зрения классической физики, мы доказали закон равнораспределения энергии (теплоемкости) по степеиям свободы. Полученный нами результат был записан в виде

$$U = l \frac{RT}{2}, \quad C_V = l \frac{R}{2}, \quad C_P = (l+2) \frac{R}{2}, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{l+2}{l},$$

где l - число поступательных и вращательных степеней свободы молекулы плюс удвоенное число колебательных степеней свободы. Как мы видели в том же параграфе, этот результат для всех газов, кроме одноатомных, не согласуется с опытными даниыми. Например, для двухатомных газов теплоемкость C_V вместо того, чтобы равняться $7/2R$, меняется с температурой по ступенчатой кривой, качественно изображенной на рис. 58 (пунктиром изображен участок кривой, который достигается только для H_2 и D_2). Кроме этого противоречия с опытными данными закон равнораспределения противоречит теореме Нернста, согласно которой теплоемкость должна стремиться к нулю при $T \to 0°\mathrm{K}$.

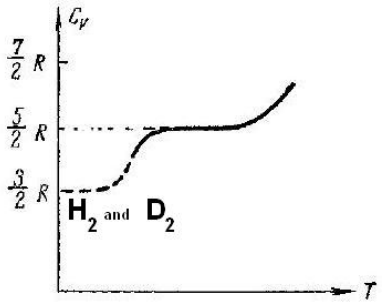
Оба эти противоречия могут быть устранены, если мы воспользуемся приближением, упомянутым в \$39, и, считая газ невырожденным и пользуясь распределением Больцмана, учтем дискретность энергетических уровней. При этом квантованными оказываются все виды энергии молекулы: поступательная, вращательная и

колебательная. Однако минимальные порции (кванты) всех этих видов энергии резко различаются по величине. Для порядка велични квантов поступательной $\Delta\varepsilon_{\mathrm{t}}$, вращательной $\Delta\varepsilon_{\mathrm{r}}$ и колебательной $\Delta\varepsilon_{\mathrm{v}}$ энергии имеет место соотношение

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{t}}\&\Delta\varepsilon_{r}\&\Delta\varepsilon_{\mathrm{v}}.$$

Следовательно, н харантеристические температуры для поступательного (T_{t}), вращательного (T_{r}) и колебательного (T_{v}) движений удовлетворяют такому же неравенству:

$$T_t \ll T_{\mathrm{r}} \ll T_{\mathrm{v}}$$



Рне. 58.

В 41 мы изучили квантование постулательного движения для одноатомного идеального газа. Нетрудно, однако, понять, что вся изложенная там теория полностью относится и к поступательному движению многоатомного газа. Повторим поэтому вкратце полученные в $\oint 41$ результаты. Мы видели, что характеристические температуры поступательного движения T_t необычайно низки, и поэтому при любых достижимых температурах $T_1 \ll T$ и $\Delta\varepsilon_1 \ll kT$. Это значит, что поступательное движение вносит полностью «классический вклад» во внутрениюю энергию газа ($^2/2RT$) и в его теплоемкость ($^3/2R$). Напомним, что температура вырождения газа гораздо выше характернстической температуры T_{t} и при $T < T_{\mathrm{t}}$ газ, вообще, не подчинялся бы распределению Максвелла.. Больпмана (ие говоря уже о том, что при таких температурах все газы сжижаются или отвердевают).

Качественное описание

Рассмотрнм теперь качественно поведение вращательных и колебательных степеней свободы двухатомиого газа.

Пока средняя энергия молекулы $\sim kT$ меньше $\Delta\varepsilon_{\mathrm{r}}$ (при $T < T_{\mathrm{r}}$), вращательные, а тем более колебательные степеии свободы молекул при столкновениях не возбуждаются и газ ведет себя, как одноатомный. При более высоких температурах $\Delta\varepsilon_1 < kT < \Delta\varepsilon_{\mathrm{v}}$ и при столкновения возбуждаются вращательные степени свободы, но остаются замороженнымн колебания - теплоемкость C_V равна ${}_{22}R$. Наконец, при $\Delta\varepsilon_{\mathrm{v}} < kT$ начинают возбуждаться колебания атомов в молекуле, но параллельно с этим происходит и разрыв квазнупругих связей в молекулах - диссоцнация молекул на атомы, п поэтому полный «классический вкладу в энергию и теплоемкость (RT и R на каждуьо степеиь свободы) колебания фактически никогда не вносят. Таково качественное объяснение ступенчатой кривой рис. 58.

Количественное описание газа

Перейдем к количествениому рассмотрению и начнем с вращательных степеней свободы.

В квантовой механике доказывается, что энергия вращающейся частицы с двумя вращательными степеиями свободы (пространствеиный ротатор) определяется формулой

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1),$$

где I - момент ниерции частицы (в нашем случае $I = \mu l^2$, где $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ - приведенная масса атомов, образующих молекулу, а l - расстояние между атомами, которое мы будем считать постоянным, пренебрегая влиянием колебаний атомов на вращательное движение) и j - вращательное квантовое число $j = 0, 1, 2, ...$

Как известно, энергетическне уровни (55.2) вырождены и кратность вырождения g_f равна

$$g_j = 2j + 1,$$

так как при заданном значении квадрата момента количества двнжения $M^2 = \frac{t^2}{4\pi^2} j(j+1)$ его проскция на некоторое выделепное паправление может принимать все значения or $-i(h/2\pi)$ до $+i(h/2\pi)$. Таким образом, сунма состояний равна

$$Z = \sum_{i=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2/kT} j(j+1)}.$$

Вводя характеристическую вращательную температуру $T_\mathrm{r} = h^2/8\pi^2 lk$, запишем это выражение в виде

$$Z = \sum_{j=1)}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{T_\mathrm{r}}{T} i(i+i)}.$$

Ряд (55.5) не суммируется в конечном виде, и мы рассмотрим два предельных случая:

Случай высоких температур: $T \geqslant T_\mathrm{r}$**.**

В этом случае расстояния между вращательными энергетичсскимн уровиями малы по сравнению со средней энергией

$$\frac{\Delta\varepsilon_\mathrm{r}}{kT} \sim \frac{h^2}{8\pi^2 lkT} = \frac{T_\mathrm{r}}{T} \ll 1$$

и квантованием элергии можно пренебречь, считая вращательную энергию непрерывно меняющейся величиной. Поэтому сумма состояний должна в этом приближении совпадать со статистическнм нитегралом, деленным на фазовый объем ячейки для вращательных степеней свободы $Z_{\mathrm{K}/}/a$ (ср. §41).

С точки зрения классической механики энергия вращения выражается формулой

$$\varepsilon_\mathrm{r} = -\frac{I}{2}\left[\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\dot{\varphi}^2\right],$$

где θ и φ - углы, определяющие направление оси молекулы (рис. 59), выбранные нами в качестве обобщенных координат.

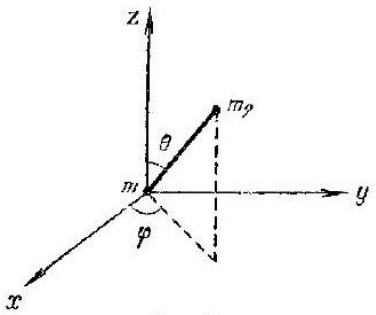


Рис. 59.

Соответствующие обобщенные импульсы равны

$$p_\theta = \frac{\partial \varepsilon_{\mathrm{r}}}{\partial \dot{\theta}} = \dot{I}, \quad p_\varphi = \frac{\partial \varepsilon_{\mathrm{r}}}{\partial \varphi} = \left(I \sin^2 \theta\right) \dot{\varphi}.$$

Энергия, как фупкция обобшенных координиат и импульсов, выражается формулой

$$\varepsilon_r = \frac{p_\theta^* + \left(\sin^{-2} 2\sigma\right) p_\varphi^*}{2l}.$$

Следовательно, интеграл состояний будет иметь выд

$$Z_{K\pi} = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_{ee^{-\frac{p_\theta^\theta}{\theta} + (\sin^{-2}\theta) p_\varphi^9}}^{2IkT}.$$

Интегрируя сначала по φ, p_θ и p_φ и затем по θ, получаем

$$Z_{\mathrm{k}\pi} = 4\pi^2 IkT \int_u^\pi \sin\theta d\theta = 8\pi^2 IkT.$$

С другой стороны, выражение для суммы состояний в рассматриваемом предельном случае может быть также замеиено интегралом по j, Так как при $T_r/T \ll 1$ суммируемое выражение

$$(2j+1) e^{-\frac{T_{\mathrm{r}}}{T} j(j+1)}$$

пеенятся очень незначительно при изменении j на единиду. Поэтому

$$Z_{\mathrm{r}} = \int_0^\infty e^{-\frac{T_{\mathrm{r}}}{T} i(j+1)} (2j+1) dj = \int_0^\infty e^{-\frac{T_{\mathrm{r}}}{T} y} dy = \frac{T}{T_{\mathrm{r}}} = \frac{8\pi^2 lkT}{h^2}.$$

Приравнивая это предельное значение статистической суммы величине $Z_{\text{кл}}/a_r$ (a_{r} - фазовый объем ячейки для вращательных систем свободы), находим

$$a_{\mathrm{r}} = h^2.$$

Для внутренией энергии и теплоемкости вращательного двнжения имеем в этом приближении

$$U_{\mathrm{r}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_i) = NkT,$$
$$C_{V\mathrm{r}} = \left(\frac{\partial U_{\mathrm{r}}}{\partial T}\right)_V = Nk,$$

т. е. получаем классический результат.

Низкие температуры: $T \ll T_r$**.**

В этом предельном случае в сумме состоянний (55.4) слагаемые очень быстро убывают с ростом j и достаточно оставить два первых члена ряда

$$Z_{\text{r}} = 1 + 3e^{-2T_{\text{r}}/T}.$$

Тогда имеем

$$U_{\text{r}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\left(1 + 3e^{-2T_{\text{r}}/T}\right)\right] \approx 6N_k T_{\text{r}} e^{-2T_{\text{r}}/T},$$

$$C_{V\text{r}} = 12Nk \left(\begin{array}{c} T_{\text{r}} \\ \frac{T}{T} \end{array} \right)^{-2T_{\text{r}}/T}.$$

В согласии с теоремой Нернста C_V (и U_s) стрсмится к нулю при $T \to 0°\text{K}$. Таким образом, вращательные степени свободы полностью возбуждены и вносят полный вклад во виутрениюю энергию и теплоемкость ($RT/2$ и $R/2$ на каждую степень свободы) при $T \geqslant T_{\text{r}}$ и «вымерзают» при $T \ll T_{\text{r}}$.

Заметим, что вращательные характеристические температуры обратно пропорциональиы момеиту инерции I, и поэтому максимальные значения T_{r} имеют газы, молекулы которых построены из легких атомов и имеют малые размеры. Для большинства газов T_{r} имеют порядок $(1 + 10)°\text{K}$, Т. е. характеристическая температура иияже темтературы конденсации, и для таких газов «вымерзания» вращательных степеней свободы наблюдать не удается.

«Вымерзание» вращательных степеней свободы, связанное с квантованием энергии, можно наблюдать только для водорода H_2 и дейтерия D_2, у которых вращательные характеристические температуры составляют 85,4 и 43°К соответственно, что выше температуры сжижения этих газов.

Колебательные степени свободы

Перейдем к рассмотрению колебательных степеней свободы.

Как известно, энергия одномерного осциллятора определяется в квантовой механике формулой

$$\varepsilon_n = hv\left(n + \frac{1}{2}\right),$$

где $v = (1/2\pi)\sqrt{x/m}$ - частота соответствующего классического осциллятора (m - - приведенная масса атомов, x - коэффициент квазиупругой снлы) и n - квантовое число, принимающее значения: $n = 0, 1, 2...$ Энергетические уровии осциллятора не вырождены, так что все $g_n = 1$.

Сумма состояний имеет вид

$$Z_{\text{v}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-hv\left(n-\frac{1}{2}\right)/kT} = e^{-hv/2kT} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-ivn/kT}.$$

Суммируя геометрическую прогрессию, имеем

$$Z_{\text{v}} = \frac{e^{-hv/2kT}}{1 - e^{-hv/kT}}.$$

Вводя характеристическую температуру колебаний $T_{\text{v}} = hv/k$, запишем это выражение в виде

$$Z_{\mathrm{v}} = \frac{e^{-T_{\mathrm{v}}/2T}}{1 - e^{-T_{\mathrm{v}}/T}} - \frac{e^{T_{\mathrm{v}}/2T}}{e^{T_{\mathrm{v}}/T} - 1}$$

Рассмотрим два предельных случая:

Высокие температуры: $T \gg T_{\mathrm{v}}$**.**

В этом случае квантование энергии несущественио и сумма состояний должна переходить приближенно в классический интеграл состояиий, деленный иа a_{v} (фазовый объем ячейки для колебательного движения).

В классической механике энергня колебаний занисывается в виде

$$\varepsilon_v = \frac{p^2}{2m} + \frac{xq^2}{2},$$

где p - колебательный импульс $(p = mq), x$ - квазиупругая постоянная и q - разность между мгиовенным расстоянием между атомами и равновесным l (обобщенная координата). Поэтому ннтеграл состояний имеет вид

$$Z_{\mathrm{K}n} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dq e^{-xq^z/2kT} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dp e^{-p^2/2mbT}.$$

Вычислив иитегралы, получим

$$Z_{\mathrm{K}n} = 2\pi kT\sqrt{\frac{m}{x}} = \frac{kT}{v}.$$

С другой стороны, при $T \geqslant T_v$, сохраняя лишь первые члены в разложении экспоненты в (55.17), получим для статистической суммы выражение

$$Z_{\mathrm{v}} = \frac{T}{T_{\mathrm{v}}}\left(1 - \frac{T_{\mathrm{v}}^{\mathrm{v}}}{2T^2}\right) \approx \frac{T}{T_{\mathrm{v}}} = \frac{kT}{hv}.$$

Приравнивая это предельное значение Z_v к величине Z_{cl}/a, находим для фазового объема ячейки

$$a_{\vee} = h.$$

Таким образом, мы енце раз проиллюстрировапи на примере вращательных и колебательных степеней свободы правило определения фазового объема ячейки $a - h^{\dagger}$ (f– число степеней свободы).

Для энергіи и теплоемкости колебательых степеней свободы имеем в этом предельном случае

$$U_{\mathrm{V}} \approx NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\left(\frac{T}{T_v}\left(1 - \frac{T}{24T^2}\right)\right] \approx NkT\left(1 + \frac{T}{12T^2}\right) \approx NkT,$$

$$C_V \approx Nk\left[1 - \frac{1}{12}\left(\frac{T}{T}\right)^2\right] \approx Nk,$$

т. е. результат, согласуюиийся с законом равнорасіределения.

Низкие тсмпературы: TT_v

В этом стучае имеем гз формулы (55.17)

$$Z_v = e^{-T_v/2T}\left(1 + e^{-T_v/T}\right).$$

Отсюда

$$U_v = NkT^2\frac{\partial}{\partial\overline{T}}\left[-\frac{T_v}{2T} + \ln\left(1 + e^{-r_\mathrm{v}/T}\right)\right] = NkT_\mathrm{v}\left(\frac{1}{2} + e^{-T_v/r}\right),$$

$$C_{V_1} = Nk\left(\frac{T_\mathrm{v}}{T_2}\right)^2 e^{-T_v/T}.$$

В соответствии с теоремой Нернста $C_{1\mathrm{v}} \to 0$ при $T \to 0°\mathrm{K}$. Внутренияя энергия кольбательных степеией своболь прп $T \to 0°\mathrm{K}$ стремится к $NkT_\mathrm{v}/2 = Nhv/2$, Последнее выраяенис пре,тставляет собой сумму нулевых энергий N осцшляторов.

Заметим, что поскольку характерные частоты молекулярных колебаний порядка $(10^{14} \div 10^{25})$ сек $^{-1}$, характеристические температуры колебаний для разных газов пежат в пределах $(10^3 \div 10^4)^\circ\,\mathrm{K}$ и при комнатных темпiсратурах колебания практически заморожены и вносят лицъ весьма малый вклад в теплоемкость. Поэтому тенлоемкость газов в грубых расчетах для температур, лежащих в пределах $T_\mathrm{r} < T < T_\mathrm{v}$, рассчнгывапт по формуле

$$C_V = \frac{i}{2} - R,$$

где i– суммарное число поступательных и вращательных степеней свободы ($i = 3$ для одноатомных газов, $i = 5$ для многоатомных линейных и $i = 6$ для нелиисйных молекул).

Обратим внимание на то, что в указанном интервале температур теплоемкость C_V можно считать приближенно постоянной, а газ совершенным, Этим приближением мы существенно пользовались в феноменологической термодинамике (гл, I). Запишем еще раз условня, при выполнении которых можно прснебречь дискретностью энергетических уровней поступательного, врашательного и колебательного движения соответственно, Эти условня имеют вид:

$$T \geqslant T_t = \frac{h^2}{8\pi mkL^2}$$

дия поступателыного движения (см. $41),

$$T \gg T_\mathrm{r} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

для вращательного движения и

$$T \geqslant T_\mathrm{v} = \frac{hv}{k}$$

для колебательного движения.

Сравним эти условия с критернем невырожденности газа (условни применимости распределения Максвелла – Болььана). Это условие для многоатомного газа (так же как и для одноатомиого) имеет вид $e^{-\mu/kT}1$, и если оно выполнено, мы можем найти $e^{-\mu/kT}$ по формуле

$$e^{-\mu/kT} = \frac{g}{N}\int e^{-\varepsilon/kT}d\Gamma = \frac{g}{N}Z = \frac{g}{N}Z_tZ_\mathrm{r}Z_\mathrm{v}.$$

Подставляя значения Z_t, Z_t, Z_{v} в максвеллі-больцмановском предельпом случае из формул (41.28), (55.9), (55.19), получим критерий невырожденности газа в виде

$$\overset{\text{g}}{\text{g}}\, Z_{\text{t}} Z_{\text{r}} Z_{\text{v}} > 1,$$

или

$$\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{9/2} \frac{8\pi^2 1kT}{h^2}\frac{kT}{\hbar v} > 1.$$

Подставлял числовые значсния плотности молекулярного газа при атмосферном давлении $N/V \sim 10^{17}\text{см}^{-3}$, массы молекулы $m \sim (10^{-23} \div 10^{-24})$ 2, линейных размеров $l \sim (10^{-7} \div 10^{-8}$ см) $(I \sim ml^2)$, частоты молекулярных колебапнй $v \sim (10^{14} \div 10^{15})\,\text{се}\kappa^{-1}$ и значения постоянных, получаем оденку

$$T \geqslant T_{\text{вырожа}} \approx (1 \div 10)^\circ\text{K}.$$

С увеличением давления температура вырождения газа растет пропорцнонально $(N/V)^{2/2} \sim p^{2/2}$, т. е. весьма медленно, и эта оненка могла бы существенио изменпться только при таких больших плотностях, при которых газ уже нельзя считать ндеальным. Сравнивая (55.26) с условием (55.30), мы видим, что условне невырожденности газа гораздо сильнее, чеи (55.26), т. е. если применимо распределечне Больмана, то заведомо можно пренебречь квантованием постутательного двнжения. Обратное, однако, неверно, и существует область температур $(T < (1 \div 10)^\circ\text{K})$, в которой энергию поступательного движения заведомо можио считать неквантованной, но газ следует описывать с помощью распределения Бозе - Эйнцтейна или ерми - Дирака. Условие (55.27), при котором можно пренебречь квантованием врашаательной энергии, может, вообще говоря, оказаться и более сильным, чем условне пірнменимости распределения Максвелла - Больцмана, и почти совпадаюцнм с ним. Например, для молекулярного водорода и дейтерия характеристические врапательные температуры высоки ($85,4^\circ\text{K}$ и 43°K) и в интервале от $\sim$ 10°K до T_{r} вращательную энергию следует считать квантованной (вращательные степени свободы вымерзают), а газ невырожденным. Для молекулярного азота и кислорода ($T_{\text{r}} = = 2,85^\circ\text{K}$ и $T_{\text{r}} = 2,07^\circ\text{K}$) критерии (55.27) и (55.30) практически совпадают и выше соответствующцй температуры газ следует считать невырожденным и вращательную энергию неквантованиой, а при температурах ннже ее - наоборот.

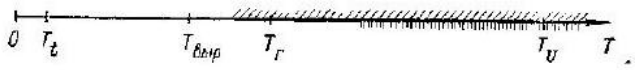


Рис. 60.

Наконец, условие (55.28), при котором можно пренебречь квантованием колєбателыюй энергии, является гораздо более сильным, чем условие невырождепности, и, как мы знаем, практически ни для одного из газов не выполняется. Поэтому начнная с температур $(1 \div 10)^\circ\text{K}$ и почти вплоть до температуры диссоциации колебательную энергню двухатомной молекулы следует считать квантованной (колебательные степени свободы замороженными), причем описывать газ с помощыо распределения Больцмана. Приведем для наглядности рис. 60 (масштаб неверен!) для газов типа H_2, D_2. Косой штриховкой обозначена область применимости распределения Больцмана, прямой штриховкой - область, где вращательиую энергию можно считать неквантованной.

6.3.8 Paramagnetic Gas in a Magnetic Field

Теория

Рассмотрим газ, состоящнй из молекул, имеющих постоянный магнитный момеIт μ и находящийся в однородном постоянном магнитном поле с налряженностью $\mathscr{H}$.

Потенциальная энергия такой молекуль определяется формулой

$$V(\theta) = -\mu\mathscr{H} = -\mu\mathscr{H}\cos\theta$$

где θ-угол между иаправлениями магнитного момента μ и поля 6. Поскольку потепциальная энергия зависит только от направления μ, то распределение молекул в пространстве равномерно. Рассмотрнм сначала классические частицы, для которых направление магнитного момента в пространстве может изменяться непрерывно, и возможны любые его ориентации. В этом спучае распределение по направлениям $\boldsymbol{\mu}$ дается формулой Больцмана

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\beta V(\theta)}d\Omega}{\int e^{-\beta V(\theta)}d\Omega}, \quad \boldsymbol{\beta} = \frac{1}{kT},$$

где $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ - элемент телесного угла. Интегрируя это выражение по φ, получим распределение по θ:

$$\frac{dN(\theta)}{N} = \frac{e^{\beta\mu\mathscr{C}}\cos\theta\sin\theta d\theta}{\int\limits_0^\pi e^{\beta\mu}\mathscr{H}\cos\theta\sin\theta d\theta}.$$

Интеграл, стоящий в знаменателе, равен

$$\int_0^\pi e^{\beta\mu\mathscr{H}\cos\theta}\sin\theta d\theta = \frac{1}{\mathscr{H}}\int_{-1}^{+1} e^{\beta\mu z}dz = \frac{2\,\mathrm{sh}\,(\beta\mu\mathscr{H})}{\beta\mu\mathscr{H}}.$$

Найдем средиее значение проекции магнитиого момента на направление поля (очевидно, средние значения проекции момента на направления, перпендикулярные полю, равны нулю). Имеем

$$\overline{\mu\cdot\cos\theta} = \mu\int\cos\theta\frac{dN(\theta)}{N} = \mu\frac{\int\limits_0^\pi e^{\beta\mu\mathscr{H}\cos\theta}\cos\theta\sin\theta d\theta}{\int\limits_0^\pi e^{\beta\mu\theta}\cos\theta\sin\theta d\theta} = \frac{1}{\mathscr{H}}\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\int\limits_0^\pi e^{\beta\mu\mathscr{C}}\cos\theta\sin\theta d\theta\right].$$

Подставляя значение (56.3), находим

$$\overrightarrow{\mu\cos\theta} = \frac{1}{\mathscr{H}}\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\frac{\mathrm{sh}\left(\beta\mu_{\mathscr{O}}^{\mathscr{H})}\right.}{\beta}\right] = \mu\left[\mathrm{cth}(\beta\mu\mathscr{H}) - \frac{1}{\beta\mu_2\mathscr{H}}\right].$$

Вводя обозначение $L(x) = \mathrm{cth}\,x - 1/x$, получим для намагничения $M = N\overline{\mu\cos\theta}$ результат:

$$M = N\mu L\left(\frac{\mu_\Xi\mathscr{H}}{kT}\right) = M_0 L\left(\frac{M_{0\Omega}\mathcal{K}}{RT}\right),$$

где $M_0 = N\mu$ представляет собой максимальное значение намагиичения (достнгаемое при? $\to\infty, T\to 0°\mathrm{K}$): функция $L(x)$ называется функцией Ланжевена и характеризует

стеггнь ориентадни элементарных магнитных моментов при заданном поле и температуре. Мы пользовались этой функцией (в неявном внде) в $$15, 26 части I. Гараметр $x = \mu\mathscr{H}'/kT = M_0\mathscr{K}/RT$ по порядку величины представляет собой отношение средней магнитной энергии к средней энергии теплового движения.

Частные случаи

Рассмотрим детальнее поведение функции $L(x)$ в двух предельных случаях:

1. $x = \mu\mathscr{H}/kT \geqslant 1$ - сильные поля и низкие температуры. В этом случае имеем

$$L(x) \approx 1 - \frac{1}{x} \underset{x\to\infty}{} 1.$$

Мы имеем явление насыщения - намагничеине при си.чьных полях и низких температурах становится максималыным.

2. $x = \mu\mathscr{H}/kT \leqslant 1$ - слабые поля и высокне температуры. В этом случае, разлагая экспоненты e^{+x} по степеиям x до членов $\sim x^3$, получим

$$\operatorname{cth} x \approx \frac{1}{x}\left(1 + \frac{x^2}{3}\right),$$
$$L(x) \approx \frac{x}{3} \ll 1.$$

Степень ориентации магнитных диполей мала при слабых полях и высоких температурах. Мы видим, что параметр $L'(0)$, которым мы пользовались в $\mathcal{G}15, 26, равен $L'(0) = 1/3$.

Формула (56.4) является чисто классической и не учнтывает квантования проекций магиитного момента. Как доказывается в квантовой механике, проекция магнитного момента электрона на направление магнитного поля может принимать лишь дискретные значегия. Например, для свободной частицы со спином j она может быть равной $-\mu, -\mu\frac{i-1}{j}, ..., \mu\frac{i-1}{j}, \mu$, где μ - максималыое значение прроеции магнитного момента, равное

$$\mu = (\mathrm{eh}/2\pi mc)j = 2\mu_{\mathrm{B}}j,$$

$\mu_{\mathrm{B}} = eh/4\pi mc$. магнетон Бора, а j - синновое квантовое число, которое может быть как целым, так и полуцелым. Для вычисления $\vec{\mu}_z = \overline{\mu\cos\theta}$ мы получаем теперь выражение

$$\bar{\mu}_z = \mu \cdot \frac{\sum\limits_{s=i}^{s} \frac{s}{i} e^{\beta\mu\mathscr{H}\frac{s}{i}}}{\sum\limits_{s=-i}^{j} e^{\beta\mu\pi\frac{s}{l}}} = \frac{1}{e\mathscr{H}}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln\sum_{s=-1}^{j} e^{\beta\mu\mathscr{Z}\mathscr{C}\frac{s}{i}}\right)$$

Сумма геометрической прогрессии под знаком логарифма равна $\frac{\mathrm{sh}\left(\beta\mu\frac{j+1/2}{j}\right)}{\mathrm{sh}\left(\frac{\beta\mu}{2j}\right)}$ и для намагничения получим выражение

$$M = M_0 L_j\left(\beta\mu\mathscr{N}'\right) = M_0 L_i\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right),$$

где квантовые функции Ланжевена $L_j\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right) = L_j\left(\frac{M_{02}\mathscr{R}}{RT}\right)$ определяются формулой

$$L_j(x) = \frac{1+1/2}{i}\operatorname{cth}\left(\frac{j+1/2}{j}x\right) - \frac{1}{2j}\operatorname{cth}\left(\frac{x}{2j}\right)$$

и существенно зависят от j. Заметиі, одиако, что все квантовые функции $L,(x)$ стремятся 1 при $x \to \infty$ (сильные поля и иизкие температуры), что приводит эффекту насыщения (пределыного намагничения). Действительно, при $x \to \infty$ cth $ax \to 1$ и согласно формуле (56.9) $L_j(x) \to 1$.В противоположном предельном случае $x \leqslant 1$ (слабые поля и высокне температуры) имеем согласпо разложению (56.6)

$$L_j(x) \approx \frac{j+1}{3i} x \leqslant 1$$

Ш иамагничение является слабым.

Угловой коэффициент кривой $L_j(x)$ в начале координат равен $L_i(0) = (j+1)/3j$ и существенно зависит от j. В частности, при $j = 1/2$ (напримср, электронный газ) имеем

$$M = M_0 L_{1/s}\left(\frac{\mu_{\mathscr{Z}}^{\mathscr{C}}}{kT}\right) = M_0 \text{ th } \left(\frac{\mu_{\mathscr{O}}^{T}}{kT}\right), \quad L'_{1/2}(0) = 1.$$

Нетрудно видеть, что классическая функния Ланжевена представляет собой предел функцни $L_f(x)$ при $j \to \infty$.

6.4 Magnetism of Quantum Gases

6.4.1 General idea and properties of gas magnetism

Отсутствие магнетизма в классической статистике. Теорема Бора–ван Леевен

(из пухова перепишу, пока не актуально)

6.4.2 Pauli's paramagnetism

6.4.3 Landau's diamagnetism

6.4.4 Landau's diamagnetism by Dirac notation

6.4.5 The Magnetism of a Degenerate Bose Gas

(это бесполезная теория, так что чуть потом ее додумаю.)

Теория по Пухову

Найдем парамагнитную и диамагнитную восприимчивость идеального нерелятивистского двухмерного газа заряженных бозе-частиц со спином $s = 1$ при низких температурах в слабом магнитном поле $\mathcal{B}$, перпендикулярном плоскости, в которой находятся частицы. Вычислим сначала химический потенциал 2D-бозе-газа без поля. Пусть N атомов со спином S нерелятивистского бозе-газа занимают на плоскости область площадью S. Полное число частиц:

$$N = \frac{g_s 2\pi m S}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\left(e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}} - 1\right)},$$

где $g_s = 2s+1$, допускает точное интегрирование. Вводя температуру вырождения $T_B = 2\pi\hbar^2 N/g_s m S$, для химического потенциала газа получаем

$$\mu_{\beta=0} = T \ln\left(1 - e^{-\frac{T_B}{T}}\right).$$

(??? и откуда????)

При $T \ll T_B$ это малая отрицательная величина $\mu_{\beta=0} = -T\exp\left(-T_B/T\right)$. Напомним, что для двумерного газа бозе-конденсация отсутствует. (??? почему???)

Так же как и для фермионов, при включении магнитного поля химический потенциал изменяется на малую относительную поправку $\left(\mu_B\mathcal{B}/\mu_{\beta=0}\right)^2$. Коэффициент пропорциональности у этой поправки складывается из диамагнитного $-1/6$ и парамагнитного $+1/3$ вкладов.

Для бозе-газа со $s = 1$:

$$\begin{aligned}\Omega =& T\iint \frac{Sdp_xdp_y}{(2\pi\hbar)^2}\sum_{m_s=-1}^{1}\ln\left\{1-\exp\left(\frac{\mu - m_s\mu_B B - p^2/2m}{T}\right)\right\} \overset{\substack{dp_xdp_y=2\pi pdp\\ \varepsilon=p^2/2m}}{=}\\ =&\frac{mST}{2\pi\hbar^2}\int\limits_0^\infty d\varepsilon\sum_{m_s=-1}^{1}\ln\left\{1-\exp\left(\frac{\mu - m_s\mu_B B - \varepsilon}{T}\right)\right\} \overset{\text{b.parts}}{=}\\ =&\frac{mS}{2\pi\hbar^2}\int\limits_0^\infty \varepsilon d\varepsilon\sum_{m_s=-1}^{1}\frac{1}{\exp\left(\frac{m_s\mu_B\mathcal{B}+\varepsilon-\mu}{T}\right)-1}.\end{aligned}$$

Для вырожденного газа $T \ll T_B$ в слабых полях: $-\mu \ll T, \mu_B\mathcal{B} \ll T$ главный вклад в восприимчивость дает слагаемое с $m_s = 0$. После замены переменной $\varepsilon = Tx - m_s\mu_B B + \mu$ получаем

$$\Omega = \frac{3mST}{2\pi\hbar^2}\int\limits_{-\frac{\mu}{T}}^\infty \frac{(Tx+\mu)dx}{\exp(x)-1}.$$

Выделяем в (8.41) слагаемое, зависящее от магнитного поля, и с учетом (8.36) получаем парамагнитную восприимчивость бозе-газа:

$$\chi_{\text{пара}} = \frac{2N\mu_B^2}{3\mu_{\mathcal{B}=0}}.$$

$$\Omega = Tg_L\sum_{n=0}^{\infty}\ln\left\{1-\exp\left(\frac{\mu-\varepsilon_n}{T}\right)\right\}.$$

(????)ф. Эйлера-Маклорана

$$\Omega(B) = -\frac{1}{6}\frac{\left(\mu_B\mathcal{B}\right)^2}{\mu_{\beta=0}}.$$

$$\chi_{\text{диа}} = -\frac{N\mu_B^2}{3\mu_{B=0}}.$$

Видим, что при $T \to 0$ бозе-газ демонстрирует огромный магнитный отклик на внешнее поле. Точно такой же ответ получается и в трехмерном случае вблизи температуры начала бозеконденсации T_B. Большая величина магнитной восприимчивости связана с тем, что значительное число атомов газа находятся в когерентном состоянии в конденсате или близком к конденсату.

(?? действительно ли, что нигде эта модель в реальности не нужна?)

Overview of applications of Magnetism of a Degenerate Bose Gas

(??? a good question about this topic)

6.5 Examples of Statistical Thermodynamics of Gases by Kubo

This chapter deals mainly with thermodynamic properties of ideal gases and nearly ideal gases. Real gases at ordinary temperatures and pressures may be in fact regarded as such, though not at low temperatures or at high pressures. In this approximation the translational motion of molecules is treated as classical, the quantum effects being disregarded. In most cases the effects of molecular interactions are considered only as corrections given by the second virial coefficient. Problems A and B are limited to such cases. Only a few examples are given in C which require more advanced treatment such as general cluster expansions of imperfect gases.

6.5.1 3.1. Partition Functions of Ideal Gases

The partition function of an ideal gas is given by

$$Z_N(T,V) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N} \frac{V^N}{N!} j(T)^N = \frac{1}{N!} f^N \tag{3.1}$$

This is valid when the temperature is so high and the density is so low that: (1) the non-degeneracy condition (1.95)

$$\frac{N}{V} \ll \frac{(2\pi mkT)^{\frac{2}{2}}}{h^3}$$

is fulfilled, and (2) the effects of molecular interaction can be neglected. Then Fermi- or Bose-statistics reduce simply to Boltzmann statistics (1.15). In (3.1) f is the partition function of a single molecule and j is the internal partition function of a single particle. The thermodynamic functions are then given by

$$F = -RT \log \left\{ \begin{array}{cc} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} & V \\ h^3 & N_L \end{array} \right\} - RT - RT \log j(T) \tag{3.2a}$$

$$\bar{G} = RT \left[\log \left\{ \begin{array}{cc} h^3 & \frac{p}{2} \\ (2\pi mkT)^{\frac{2}{2}\frac{kT}{kT}} & \end{array} \right\} - \log j \right] \tag{3.2b}$$

$$\bar{U} = \frac{3}{2}RT + \bar{U}_{\mathrm{i}}, \quad \bar{U}_{\mathrm{i}} = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log j \tag{3.2c}$$

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2}R + \bar{C}_{\mathrm{i}}, \quad \bar{C}_{\mathrm{i}} = R\frac{\partial}{\partial T}\left(-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log j\right) \tag{3.2d}$$

where $\boldsymbol{F}$ is the molar Helmholtz free energy, $\bar{U}$ the molar internal energy, $\bar{G}$ the chemical potential or the molar Gibbs free energy, $\bar{C}_V$ the molar heat capacity at constant volume, $\bar{U}_{\mathrm{i}}$ the molar energy of the internal degrees of freedom, and $\boldsymbol{C}_{\mathrm{i}}$ is the corresponding internal molar heat capacity.

6.5.2 3.2. Internal Degrees of Freedom and Internal Partition Functions

The internal partition function is written as

$$j(T) = \sum_l g_l \mathrm{e}^{-\varepsilon_l/kT} \tag{3.3}$$

where ε_l is the energy of a single molecule, the translational part being eliminated, and l represents the quantum number of such an internal quantum state of a molecule, g_l being the degeneracy.

The internal motion of a molecule consists of (1) the electronic state, (2) the state of the nucleus, (3) the rotational state of the molecule as a whole and (4) the vibrational states within the molecule. Rigorously speaking, these four kinds of modes interact each other, but they may be approximately separated in most cases. In the following such approximate formulae are summarized for monatomic, diatomic, and polyatomic gases.

- Monatomic molecules: Examples: He, Ne, A, ... In these monatomic molecules, the electrons usually form closed shells. Each atom is usually at the lowest level because the energy difference is very large between the ground state and the next excited state. The lowest electronic state has no degeneracy so that $g_e = 1$. (This may not be true at extremely high temperatures or when the atom is ionized.) The nucleus has the degeneracy $g_n = 2s_n + 1$ for possible orientations of nuclear spin if its magnitude is s_n. Therefore the internal partition function is

$$j = g_\mathrm{e} \times g_\mathrm{n} = 2s_\mathrm{n} + 1 \tag{3.4}$$

- Diatomic molecules: In many cases the lowest electronic state is nondegenerate and is separated by fairly large energy from the next excited state, so that the electronic internal partition function is simply $g_\mathrm{e} = 1$. However, in some cases the lowest electronic state has a finite angular momentum and accordingly a finite degeneracy (example: $O_2, g_e = 3$). Also the excited states may be low enough that they have to be considered even at ordinary temperatures.

The vibrational motion of a molecule is influenced by the centrifugal force due to molecular rotation. However, provided that the temperature is not too high, this effect may be ignored, and the vibration and rotation may be separated as a first approximation. The nuclear state and the molecular rotation are independent in heteronuclear molecules, but they are closely coupled in homonuclear molecules through the restriction of Fermi- or Bosestatistics. Thus the internal partition function of a diatomic molecule is given by

$$j = g_\mathrm{e} g_\mathrm{nuc}\, r(T) v(T) \qquad \text{(heteronuclear molecule } AB\text{)} \tag{3.5a}$$

$$= g_\mathrm{c} j_{\mathrm{nuc}\,-\mathrm{rot}}(T) v(T) \qquad \text{(homonuclear molecule } AA\text{)} \tag{3.5b}$$

$$\simeq \frac{1}{2} g_\mathrm{e} g_\mathrm{nuc}\, r_\mathrm{c}(T) v(T) \qquad \text{(homonuclear molecule, high temperature)} \tag{3.5c}$$

where

$$\left.\begin{array}{ll} g_e & = \text{degeneracy of the lowest electronic state (ordinarily } g_e = 1) \\ g_\mathrm{nuc} & = \text{degeneracy due to nuclear spin} \\ & = (2s_A + 1)(2s_B + 1) \quad (AB \text{ molecule}) \\ & = (2s_A + 1)^2 \quad (AA \text{ molecule}) \end{array}\right\}$$

$v(T)$ = vibrational partition function with frequency v

$$= \frac{\mathrm{e}^{-\theta_\mathrm{v}/2T}}{1 - \mathrm{e}^{-\theta_\mathrm{v}/T}} \equiv \left[2 \sinh \frac{\Theta_\mathrm{v}}{2T}\right]^{-1} (\Theta_\mathrm{v} = hv/k) \tag{3.7}$$

$r(T)$ = rotational partition function with moment of inertia I

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left\{ -l(l+1) \frac{h^2}{8\pi^2 IkT} \right\} \tag{3.8}$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \mathrm{e}^{-l(l+1)\theta_\mathrm{r}/T} \quad \left(\Theta_\mathrm{r} = h^2/8\pi^2 Ik\right)$$

$r_\mathrm{c}(T)$ = semi-classical rotational partition function (high temperature approximation $h^2/8\pi^2 IkT \ll 1$)

$$= \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{T}{\Theta_\mathrm{r}} \quad (\text{ see example 1 and problem 3}) \tag{3.9}$$

The level j has the degeneracy $(2j+1)$.

For a homonuclear molecule AA the nuclear-rotational partition function is given by the following:

1. When the nucleus A is a Fermi-particle with half integral spin $\left(s_\mathrm{n} = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots\right)$

$$j_{\text{nuc} - \text{rot}} = s_\mathrm{n} (2s_\mathrm{n}+1) r_\mathrm{even} + (s_\mathrm{n}+1)(2s_\mathrm{n}+1) r_\mathrm{odd} \tag{3.10a}$$

Example: $\mathrm{H}_2, s_\mathrm{n} = \frac{1}{2}$

2. When the nucleus A is a Bose-particle with an integral spin $(s_\mathrm{n} = 0, 1, 2, \ldots)$

$$j_{\text{nuc - rot}} = (s_\mathrm{n}+1)(2s_\mathrm{n}+1) r_\mathrm{even} + s_\mathrm{n}(2s_\mathrm{n}+1) r_\mathrm{odd} \tag{3.10b}$$

Example: $\mathrm{D}_2, s_\mathrm{n} = 1$.

In the above expressions, r_even and r_odd are:

$$r_\mathrm{even} = \sum_{l=0,2,4,\ldots}^{\infty} (2l+1) \exp\left\{ -\frac{l(l+1)h^2}{8\pi^2 IkT} \right\} \tag{3.11a}$$

$$r_\mathrm{odd} = \sum_{l=1,3,\ldots}^{\infty} (2l+1) \exp\left\{ -\frac{l(l+1)h^2}{8\pi^2 IkT} \right\} \tag{3.11b}$$

Note: The reason for the complexity of the coupling between the nuclear and rotational degrees of freedom in homonuclear molecules is due to the symmetry requirement of the nuclear-rotational wave function. According to a fundamental principle of quantum mechanics, the wave function must be symmetrical or anti-symmetrical with respect to a permutation of identical particles. This means that the wave function must remain unchanged for Bose particles when two Bose particles are interchanged, whereas it must change its sign when two Fermi particles are interchanged. The rotational wave function of a diatomic molecule is even or odd according to

[0]† Vibrational quantum levels are given by

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) hv, \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

†† Rotational quantum levels of a linear rotator with the principal moments of inertia $(I, I, 0)$ are given by

$$\varepsilon_j = j(j+1)h^2/8\pi^2 I.$$

whether the quantum number j is even or odd with respect to interchange of the coordinates of its two atoms. For a given j, therefore, the nuclear spin wave function must be either symmetric or antisymmetric depending on the parity of j and the statistics of the nuclei. For two nuclei, each having the spin s_{n}, there are $(2s_{\mathrm{n}}+1)^2$ states in total, among which $(s_{\mathrm{n}}+1)(2s_{\mathrm{n}}+1)$ are symmetric and $s_{\mathrm{n}}(2s_{\mathrm{n}}+1)$ are antisymmetric with respect to permutation of the nuclear spin variables. † Considering these, one can easily obtain (3.10a, b). In most cases, however, the high temperature approximation (3.5 c) is quite satisfactory because the

moment of inertia is so big that the rotational states may be treated in semiclassical approximation, and hence the rotational-nuclear coupling does not need to be considered in detail except for introduction of the symmetry number. However, the hydrogen molecule requires particular caution, because the rotational characteristic temperature Θ_{r} is fairly high. Thus we have ortho-hydrogen molecules (j = odd), para-hydrogen molecules (j = even), ortho-deuterium molecules (j = even) and para-deuterium molecules (j = odd).

3. Polyatomic molecules. In most cases, the lowest electronic state is far below the excited states. The moments of inertia are so large that the rotational motion can be treated classically (high temperature approximation). Therefore the symmetry requirement of the wave function, when the molecule contains identical atoms, need not be considered in such detail as (3.10). The rotational-nuclear partition function becomes simply the product of the classical rotational partition function and the degeneracy weight of nuclear spin states divided by the symmetry number γ. As an extension of (3.5c) the partition function of a polyatomic molecule is written as

$$j = g_{\mathrm{e}}\frac{g_{\mathrm{nuc}}\cdot r(T)}{\gamma}v(T) \tag{3.12}$$

which usually holds as a satisfactory approximation. Here g_e = degeneracy of the lowest electronic state, g_{nuc} = degeneracy of the nuclear spin states = $\prod(2s_{\mathrm{n}}+1)$, $r(T)$ = rotational partition function (classical, high temperature approximation)

$$= \pi^{\frac{1}{2}}\left(\frac{8\pi^2 AkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{8\pi^2 BkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{8\pi^2 CkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.14}$$

where A, B, C are the principal moments of inertia (see problem 4), $v(T)$ = vibrational partition function

$$= \prod_{i=1}^{3n-6}\frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}h\nu_i/kT}}{1-\mathrm{e}^{-h\nu_i/kT}} = \prod_{i=1}^{3n-6}\frac{\mathrm{e}^{-\theta_i/2T}}{1-\mathrm{e}^{-\theta_i/T}} \quad (\Theta_i = h\nu_i/k) \tag{3.15}$$

where $\nu_i (i = 1, 2, ..., 3n-6, n$ being the number of atoms in the molecule) are the normal frequencies,

γ = symmetry number = the number of identical configurations realized by rotation of a molecule when it contains identical nuclei.

Note that, however, linear polyatomic molecules (example: CO_2) must be treated by (3.9) rather than (3.14).

6.5.3 3.3. Mixtures of Ideal Gases

Except at low temperatures and at high densities, gas mixtures may also be treated as ideal gases. The partition function of a mixture of N_A molecules of type A, N_B of type B, ... confined in a box of volume V is given by

[0] † Let $f_1, ...f_m$ $(m = 2s_{\mathrm{n}}+1)$ be the spin-functions representing different spin orientations of a nucleus with the spin s_{n}. Symmetric spin functions for two identical nuclei have the form $f_i(1)f_j(2) + f_j(1)f_i(2)$, and antisymmetric spin functions have the form $f_i(1)f_j(2) - f_j(1)f_i(2)$. There are $\frac{1}{2}m(m+1)$ of the former type and $\frac{1}{2}m(m-1)$ of the latter type.

$Z_{N_A,N_B,\ldots}(V,T) = \prod_{A,B,\ldots} \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{N_A}N_A} \frac{V^{N_A}}{N_A!} (j_A)^{N_A} \equiv \prod_{A,B,\ldots} \frac{f_A^{N_A}}{N_A!}$
where $f_A, f_B, \ldots$ are the partition functions of molecules $A, B, \ldots$, and j_A, $j_B, \ldots$ are the internal partition functions of each species of molecules. The Gibbs free energy then becomes

$$G = \sum N_A \mu_A = \sum n_A G_A \quad (n_A = \text{ number of moles })$$
$$\mu_A = -kT \left[\log \left\{ \frac{(2\pi m_A kT)^{\frac{2}{2}}}{h^3} \frac{kT}{p} \right\} + \log j_A - \log \frac{N_A}{N} \right] \tag{3.17}$$

where $p = NkT/V$ = total pressure, $N = \sum_A N_A$ = total number of molecules. Other thermodynamic functions can be easily derived.

DIVErtiISEMENT 8

Gibbs' paradox: Imagine a gas mixture consisting of two kinds of molecules, one being white balls and the other red balls. When they are mixed at constant pressure and temperature the entropy increases by the amount

$$\Delta S_{\text{mix}} = K \left\{ N_{\text{w}} \log \frac{N_{\text{w}} + N_{\text{r}}}{N_{\text{w}}} + N_{\text{r}} \log \frac{N_{\text{w}} + N_{\text{r}}}{N_{\text{r}}} \right\}$$

where N_{w} and N_{r} are the numbers of white and red balls respectively. Now suppose that the red color is caused to be bleached continuously from red to pink and then to white. Then how does the entropy of the mixture behave in such a process? When the molecules are all white, there cannot be any extra entropy of mixing. If it did exist, the entropy would no longer be extensive, which fact is of course contradictory to the basic property of entropy. But the mixing entropy must continue to exist in so far as the pink color can be distinguished from the white. Does it then suddenly jump down to zero at the moment when the pink color is completely bleached? Put differently, is the entropy such a strange, discontinuous function of the depth of color?

In the real physical world, a molecule can be identical with another, or it is distinctly differentiated from the other. The structure of nature is not continuous as with colored balls, but it is essentially discrete, because molecules consist of atoms which again consist of different numbers of protons, neutrons and electrons. It is interesting to point out that
such macroscopic laws as thermodynamic laws reflect the discrete structure of the microscopic world, without which thermodynamics must cease to be valid.

6.5.4 3.4. Molecular Interactions

In real gases the molecules interact with each other and collide incessantly. This causes deviations from ideal gas behavior. Strictly speaking, the interaction between molecules may depend on the internal states of the molecules, but usually such complexities are ignored. Then the effect of molecular interaction is considered only for the translational part of the partition function, the internal partition functions simply being assumed unchanged, so that the total partition function takes the form

$$Z_N(T,V) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N} j(T)^N \cdot Q_N \tag{3.18}$$

for a gas consisting of N identical molecules. Q_N is the configurational partition function (2.32) in the classical approximation

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \cdots \int \mathrm{e}^{-U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots)/kT} \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \cdots \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \tag{3.19}$$

where

$$U = \sum_{(i,j) \text{ pairs}} u\left(r_{ij}\right) \tag{3.20}$$

is the potential function used to represent the molecular interaction and is usually assumed to be the sum of the pair interaction potentials $u\left(r_{ij}\right), r_{ij}$ being the distance between the i-th and j-th molecules. In so far as the internal motion is considered separately, $u\left(r_{ij}\right)$ is a central force depending only on the distance r_{ij}. (The assumptions here made are not necessarily true. Except for the simple case of monatomic gases, the molecular interactions generally depend on the orientation of the molecules. The pair interaction assumption is not always rigorous. In spite of these complications, however, simplified models of molecular interactions often turn out to be fairly satisfactory in fitting the experimental data.)

The functional form of $u\left(r_{ij}\right)$ can be, in principle, derived from theory. But there are a number of semi-empirical expressions commonly used. The most well-known example is the Lennard-Jones potential

$$u(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (m < n) \tag{3.21}$$

where m is usually assumed to be 6 in accordance with the Van der Waals
force and n is assumed to be 12. This choice of n has no fundamental physical basis but is made only for mathematical convenience.

6.5.5 3.5. Cluster Expansion

Expansion of the configurational partition function: The distribution function of N molecules is given by

$$F\{N\} = Q_N^{-1} \exp(-U/kT) = Q_N^{-1} \prod_{(ij)} \exp\left\{-u\left(r_{ij}\right)/kT\right\} \tag{3.22}$$

if (3.20) is assumed for the molecular interaction. Now define

$$\mathrm{e}^{-u(r_{ij})/kT} = 1 + f_{ij}, \quad f_{ij} = \mathrm{e}^{-u(r_i)/kT} - 1 \tag{3.23}$$

Since the pair interaction potential $u\left(r_{ij}\right)$ will behave like theupper curve of

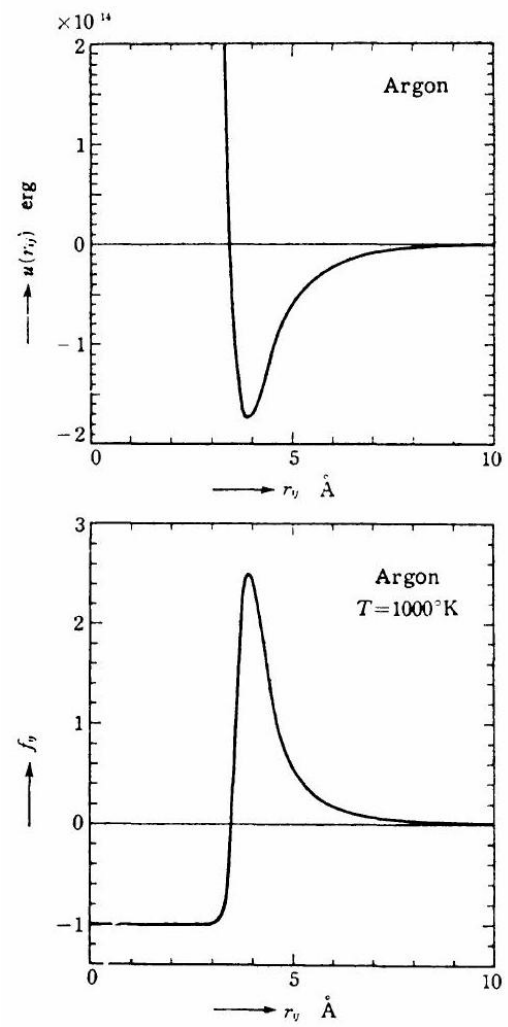


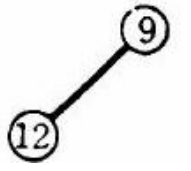
Fig. 3.1.

Figure 3.1, f_{ij} will vanish for r_{ij} greater than the range of the molecular force and will be -1 at small values of r_{ij} where the molecules strongly repel each
other. In the intermediate range of f_{ij}, f_{ij} will take on positive values. From the definition of f_{ij}, one can write the expansion

$$\begin{aligned} \mathrm{e}^{-U/kT} &= \prod_{ij} (1 + f_{ij}) \\ &= 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum\sum f_{ij} f_{i'j'} + \cdots \end{aligned} \tag{3.24}$$

Decomposition into clusters: The general term in the expansion of (3.24) is the product of a certain number of f-functions. This may be represented as a bond diagram which is constructed by connecting the molecules which appear in each f_{ij} function (see Fig. 3.2). Each group of moleculeus thus

(6)



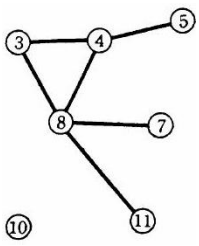


Fig. 3.2.

connected together is called a cluster. The size of a cluster is defined by the number of molecules in it.

Suppose N molecules are grouped into a number of clusters, m_l clusters of the size $l(l = 1, 2, ...)$, so that

$$N = \sum_{l=1}^{N} l_l \tag{3.25}$$

and in each cluster the molecules are connected in a certain pattern. The diagram thus obtained corresponds to a certain term of the expansion (3.24). Therefore, the sum of the expansion terms in (3.24) is carried out by (1) choosing $(m_1, m_2, ..., m_N)$ in all possible ways restricted by the condition (3.25), (2) grouping the molecules $1, 2, ...N$ into clusters (m_l clusters of the size $l, l = 1, 2, ...$) and (3) connecting molecules in each cluster in all possible ways as long as the cluster is not split up.

Cluster integral: For a cluster of size l, the cluster integral is defined by

$$b_l = \frac{1}{l!V} \int \cdots \iint_{\text{all possible bonding}} \left(\prod f_{ij} \right) \mathrm{d}r_1 \cdots \mathrm{d}\boldsymbol{r}_l \tag{3.26}$$

For a given grouping of N molecules into clusters, procedure (3) mentioned above and integration over all coordinates of the molecules give

$$\prod_l (l!Vb_l)^{m_l}$$

Therefore integration of the expansion (3.24) over the molecular coordinates results in

$$\sum_{\Sigma l m_l\}} \frac{N!}{\prod_l} \frac{N!}{(l!)^{m_l} m_l!} \prod_l (l!Vb_l)^{m_l} = N! \sum_{\{m_l\}} \prod_l \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!} \tag{3.27}$$

where

$$N! / \prod_{l=1}^{N} (l!)^{m_l} m_l!$$

is the total number of ways of grouping N molecules into a set of clusters consisting of m_l clusters of size $l(l = 1, 2, ...N)$. The summation is taken over all possible choices of $(m_1, m_2, ...)$ under the condition (3.25), i.e.

$$\sum_l \mathrm{l}m_l = N$$

Grand partition function: By (3.19) and (3.27) one has

$$Q_N = \sum_{\{m\}} \prod_{l=1}^{N} \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!} \tag{3.28}$$

$$\sum_{l=1}^{N} l m_l = N$$

Consider a grand-canonical ensemble for a given chemical potential μ (absolute activity $\lambda = \exp(\mu/kT)$) and calculate the partition function:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \left\{ \lambda \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} j \right\}^N Q_N \tag{3.29}$$

One inserts (3.28) into (3.29) and considers that the restriction for the summation over $\{m_l\}$ is now removed in the grand-canonical partition function because of the summation over N. Introducing the fugacity ζ by the definition

$$\lambda \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} j = \zeta \tag{3.30}$$

one obtains, from (3.29),

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{m_l\} \\ \Sigma l m_l = N}} \zeta^{\Sigma l m_l} \prod_{l=1}^{N} \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!} \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(Vb_l \zeta^l \right)^{m_l} = \exp \left\{ V \sum_{l=0}^{\infty} b_l \zeta^l \right\} \end{aligned} \tag{3.31}$$

Equation of state: By (3.31) one has
or

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l \zeta^l \tag{3.32}$$

$$N = \lambda \frac{\partial \log \Xi}{\partial \lambda} = \zeta \frac{\partial \log \Xi}{\partial \zeta} = V \sum_{l=1}^{\infty} l b_l \zeta^{l^l}$$

$$\frac{N}{V} \equiv \frac{1}{v} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l \zeta^l \tag{3.33}$$

Virial expansion: By eliminating ζ from (3.32) and (3.33), one obtains the virial expansion formula

$$p = \frac{kT}{v} \left[1 - \sum_{s=1}^{\infty} \frac{s}{s+1} \beta_s v^{-s} \right] \tag{3.34}$$

Here the constants β_s are called the irreducible cluster integrals. The general proof of this expansion is fairly complicated and so is omitted here. [See J. E. Mayer and M. G. Mayer, Statistical Mechanics (John Wiley and Sons) Chapters 13, 14.]

6.5.6 Examples

1

Give the high temperature expansion of the rotational partition function $r(T)$(3.8) for hetero-nuclear diatomic molecules using Euler-MacLaurin's summation formula. Calculate the value of $r(T)$ at $T = 300.4°\mathrm{K}$ for HCl ($\Theta_\mathrm{r}/T = \hbar^2/2Ik = 15.02°\mathrm{K}$) and find the deviation from the classical value T/Θ_r

Solution

$r(T)$ is given by (3.8), i.e.,

$$r(T) = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp\left\{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IkT}\right\} \equiv \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp\left\{-\frac{\Theta_\mathrm{r}}{T}l(l+1)\right\} \tag{1}$$

At high temperatures $T \gg \Theta_\mathrm{r}$, one can utilize Euler-MacLaurins' summation formula:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x)\mathrm{d}x + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) - \frac{1}{30240}f^{\mathrm{v}}(0) + \cdots$$

($f(x)$ being analytic for $0 < x < \infty$)

Putting $f(x) = (2x+1)\exp\{-x(x+1)\sigma\}$, with $\sigma = \Theta_\mathrm{r}/T$, one has

$$\int_0^{\infty} f(x)\mathrm{d}x = \int_0^{\infty}(2x+1)\mathrm{e}^{-x(x+1)\sigma}\mathrm{d}x = \frac{1}{\sigma}\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-\xi}\mathrm{d}\xi = \frac{T}{\Theta_\mathrm{r}} \tag{3}$$

and

$$f(0) = 1, \quad f'(0) = 2 - \sigma, \quad f'''(0) = -12\sigma + 12\sigma^2 - \sigma^3,$$
$$f^{\mathrm{v}} = 120\sigma^2 - 180\sigma^3 + 30\sigma^4 - \sigma^5, \cdots,$$

so that

$$\begin{aligned} r(T) &= \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{3} + \frac{\sigma}{15} + \frac{4\sigma^2}{315} + \mathrm{O}\left(\sigma^3\right) \\ &= \frac{T}{\Theta_\mathrm{r}}\left\{1 + \frac{1}{3}\frac{\Theta_\mathrm{r}}{T} + \frac{1}{15}\left(\frac{\Theta_\mathrm{r}}{T}\right)^2 + \frac{4}{315}\left(\frac{\Theta_\mathrm{r}}{T}\right)^3 + \mathrm{O}\left(\frac{\Theta_\mathrm{r}}{T}\right)^4\right\} \end{aligned} \tag{4}$$

(Mulholland's formula). Equation (3) gives the classical partition function.

[0]† Whittaker and Watson, A Course in Modern Analysis, p. 127.

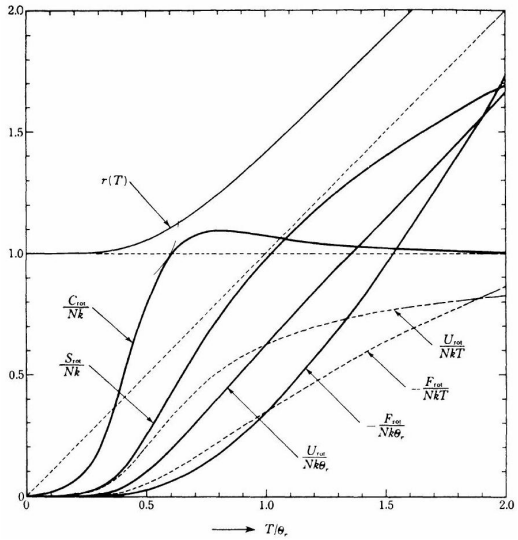


Fig. 3.3.

For HCl one has $\sigma = \frac{1}{20}$ at 300.4°K. Hence

$$
\begin{aligned}
r(T)_{\text{classical}} &= 20 \\
r(T) &= 20.333\ldots \\
r(T) &= 20.33666\ldots \quad \text{(up to 2nd term in (4))} \\
r(T) &= 20.336698\ldots \quad \text{(up to 3rd term in (4))} \\
r(T) &
\end{aligned}
$$

Note: 1 At low temperatures $T \ll \Theta_{\mathrm{r}}$, direct evaluation of the series (1) is possible. Figure 3.3 shows the behavior of $r(T)$ and related thermodynamic quantities.

Note 2: For HD, HT and DT, observations at low temperatures are possible. Figure 3.4 gives the molar heat capacities at constant pressure of these gases, Figure 3.5 gives those of H_2, D_2 and T_2.

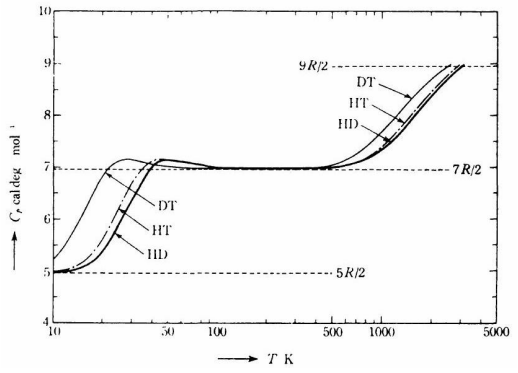


Fig. 3.4.

2.

Evaluate the Helmholtz free energy, the entropy and the molar heat capacity at constant pressure of CO_2 gas at 0°C and 1 atm. Assume the ideal gas formula, and use the following data:

molecular weight $M = 44.010$

moment of inertia (as a linear molecule $O - C - O$) $I = 71.67 \times 10^{-40}$ g cm^2 normal modes of vibration: $\tilde{v}_1 = 667.3 = \tilde{v}_2, \tilde{v}_3 = 1383.3, \tilde{v}_4 = 2439.3$ cm^{-1}.

The electronic ground state of the CO_2 molecule is ${}^1\Sigma_g^+$and hence is nondegenerate.

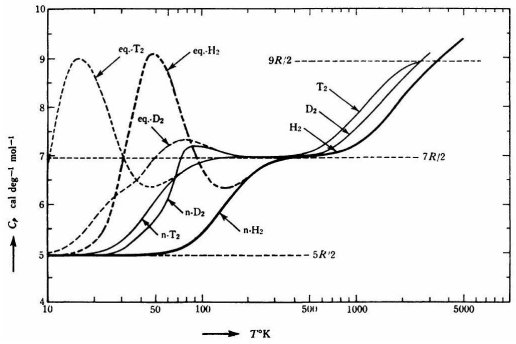


Fig. 3.5.

Note: $\tilde{\nu}_1$ and $\tilde{\nu}_2$ correspond to the bending modes, ν_3 to the mode in which the two $C-O$ bonds oscillate out of, and $\tilde{\nu}_4$ to that in which they oscillate in phase (see Fig. 3.6).

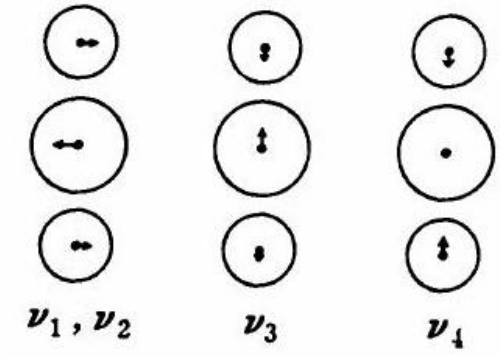


Fig. 3.6.

Solution

The partition function for CO_2 gas is given by (3.1) and (3.12). Using the following values: the mass of CO_2 molecule, $m = 44.010 \times 1.65963 \times 10^{-24} = 0.7304 \times 10^{-22}$ g : $kT\,(T = 0°\mathrm{C}) = 3.771 \times 10^{-14}\mathrm{erg}, kT/hc = 189.90\ \mathrm{cm}^{-1}$, $RT = 2.271 \times 10^{-10}\mathrm{ergmol}^{-1}, 1\ \mathrm{atm}\,(= 1.01325 \times 10^6\mathrm{ergcm}^{-3})$; then one finds the contributions from the translational motion to be

$$F_{\mathrm{trans}} = -RT\left[\log\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{kT}{p}\right\} + 1\right] = -RT \times (4.673 + 1)$$
$$= -1.0612 \times 10^{11}\mathrm{erg\ mol}^{-1} = -2536\mathrm{cal\ mol}^{-1} \tag{1}$$

$$S_{\mathrm{trans}} = R\left[\log\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{kT}{p}\right\} + \frac{5}{2}\right] = R \times (4.673 + 2.500)$$
$$= 59.64 \times 10^7\mathrm{erg\ mol}^{-1}\mathrm{deg}^{-1} = 14.254\mathrm{cal\ mol}^{-1}\mathrm{deg}^{-1} \tag{2}$$
$$\bar{C}_{\mathrm{trans}} = \frac{3}{2}R = 1.2471 \times 10^8\mathrm{erg\ mol}^{-1}\mathrm{deg}^{-1} = 2.981\mathrm{cal\ mol}^{-1}\mathrm{deg}^{-1} \tag{3}$$

For the rotational motion, one can use the classical partition function (3.9) because $\Theta_{\mathrm{r}} = \hbar^2/(2Ik) = 40.26 \times 10^{-40} \div (71.67 \times 10^{-40}) = 0.5617°\mathrm{K}$ is small enough. The symmetry number γ in (3.2) is equal to 2. One has, therefore,

$$
\begin{aligned}
F_{\text{rot}} &= -RT \log \frac{r(T)}{\gamma} = -RT \log \frac{T}{\gamma \Theta_{\text{r}}} = -RT \times 5.494 \\
&= -1.2477 \times 10^{11} \text{erg mol}^{-1} = -2982 \text{cal mol}^{-1} \qquad (4) \\
S_{\text{rot}} &= R \left(\log \frac{T}{\gamma \Theta_{\text{r}}} + 1 \right) = R \times (5.494 + 1) \\
&= 53.99 \times 10^{7} \text{erg mol}^{-1}\text{deg}^{-1} = 12.905 \text{cal mol}^{-1}\text{deg}^{-1} \qquad (5) \\
\bar{C}_{\text{rot}} &= R = 8.314 \times 10^{7} \text{erg mol}^{-1}\text{deg}^{-1} = 1.9872 \text{cal mol}^{-1}\text{deg}^{-1}. \qquad (6)
\end{aligned}
$$

The characteristic temperatures for the intra-molecular vibrations are found to be:

$$
\begin{aligned}
&\Theta_1 = hc\tilde{\nu}_1/k = \Theta_2 = 1.4387 \times 667.3 = 960.0^{\circ}\text{K} && (\Theta_1/T = 3.514) \\
&\Theta_3 = hc\tilde{\nu}_3/k = 1990.1^{\circ}\text{K} && (\Theta_3/T = 7.284) \\
&\Theta_4 = hc\tilde{\nu}_4/k = 13509^{\circ}\text{K} && (\Theta_4/T = 12.844)
\end{aligned}
$$

Hence one obtains from (3.15)

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{F}_{\text{vib}} &= -RT \log v(T) = -RT \sum_{i=1}^{4} \left\{ -\frac{\Theta_i}{2T} - \log \left(1 - \mathrm{e}^{-\theta_l/T} \right) \right\} \\
&= -RT(-13.578 + 0.061) = 3.070 \times 10^{11} \text{erg mol}^{-1} \\
&= 7337 \text{cal mol}^{-1}, \qquad (7) \\
S_{\text{vib}} &= R \sum_{i=1}^{4} \left\{ -\log \left(1 - \mathrm{e}^{-\theta_i/T} \right) + \frac{\Theta_i/T}{\mathrm{e}^{\theta_i/T} - 1} \right\} \\
&= R(0.0612 + 0.2211) = 2.3470 \times 10^{7} \text{erg mol}^{-1}\text{deg}^{-1} \\
&= 0.5610 \text{cal mol}^{-1}\text{deg}^{-1}, \qquad (8) \\
\bar{C}_{\text{vib}} &= R \sum_{i=1}^{4} \frac{(\Theta_i/T)^2 \, \mathrm{e}^{\theta_i/T}}{\left(\mathrm{e}^{\theta_i/T} - 1 \right)^2} = \dot{R} \times 0.8177 \\
&= 6.798 \times 10^{7} \text{erg mol}^{-1}\text{deg}^{-1} \\
&= 1.6249 \text{cal mol}^{-1}\text{deg}^{-1}. \qquad (9)
\end{aligned}
$$

There is no contribution from the electronic part of the partition function because of the non-degeneracy of the electronic ground state.

Summing up these contributions, one obtains

$$
F = 1819 \text{cal mol}^{-1}, \quad \bar{S} = 27.720 \text{cal mol}^{-1}\text{deg}^{-1}
$$
$$
G_V = 6.593 \text{cal mol}^{-1}\text{deg}^{-1}
$$

Note: Figure 3.7 shows the temperature dependence of $\bar{C}_p$ for CO_2.

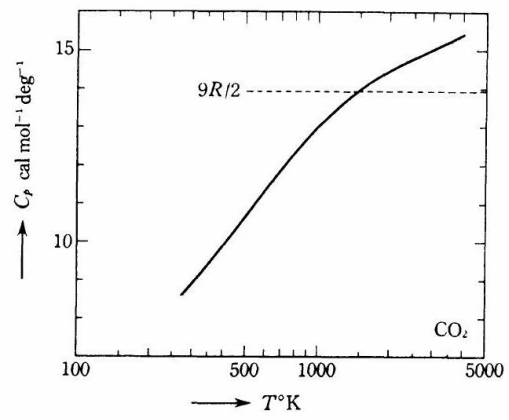


Fig. 3.7.

3.

Consider an ideal gas molecule AB which undergoes the dissociation reaction $\mathrm{AB} \rightleftarrows \mathrm{A}+\mathrm{B}$. If $n_\mathrm{A}, n_\mathrm{B}$ and n_AB are the concentrations (the numbers of molecules per unit volume) of each molecule respectively, derive the law of mass action:

$$\frac{n_\mathrm{AB}}{n_\mathrm{A} n_\mathrm{B}} = K(T) = \frac{V f_\mathrm{AB}}{f_\mathrm{A} f_\mathrm{B}} \mathrm{e}^{w_0/kT} = \left[\frac{(m_\mathrm{A}+m_\mathrm{B})\, h^2}{2\pi m_\mathrm{A} m_\mathrm{B} kT}\right]^{\frac{3}{2}} \frac{j^0_\mathrm{AB}}{j^0_\mathrm{A} j^0_\mathrm{B}} \mathrm{e}^{w_0/kT}$$

where f_A etc. are the partition functions per molecule, V is the volume of the container and $j^0_\mathrm{A}, \ldots$ are the partition functions for the internal degrees of freedom of each molecule. The zero of the energy for each molecule is chosen at the ground state (not including the zero point energy of the vibration) of the respective molecules so that $w_0 = \varepsilon^0_A + \varepsilon^0_B - \varepsilon^0_{AB}$ is the difference in the energy zeros.

Solution

The partition function of the ideal gas occupying a volume V, which contains $N_\mathrm{A}, N_\mathrm{B}$ and N_AB molecules, is given by (3.16);

$$Z\,(N_\mathrm{A}, N_\mathrm{B}, N_\mathrm{AB}, V, T) = \frac{f_\mathrm{A}^{N_\mathrm{A}} f_\mathrm{B}^{N_\mathrm{B}} f_\mathrm{AB}^{N_{AB}}}{N_\mathrm{A}! N_\mathrm{B}! N_\mathrm{AB}!} \tag{1}$$

This can also be considered to be proportional to the probability of finding $N_\mathrm{A}, N_\mathrm{B}$ and N_AB molecules in V at temperature T. The equilibrium distribution is the most probable distribution and is determined by maximizing this Z:
$\log \mathrm{Z}\,(N_\mathrm{A}, N_\mathrm{B}, N_\mathrm{AB}) = \sum_{\alpha=\mathrm{A,B,AB}} \{N_\alpha \log f_\alpha - N_\alpha \log N_\alpha + N_\alpha\} = \max.$
This is subject to the constraints
the total number of $\mathrm{A} = N_\mathrm{A} + N_\mathrm{AB} = \mathrm{const}$
the total number of $\mathrm{B} = N_\mathrm{B} + N_\mathrm{AB} = \mathrm{const}.$
Therefore one obtains
$\delta \log Z = \delta N_\mathrm{A} \cdot \log\,(f_\mathrm{A}/N_\mathrm{A}) + \delta N_\mathrm{B} \cdot \log\,(f_\mathrm{B}/N_\mathrm{B}) + \delta N_\mathrm{AB} \cdot \log\,(f_\mathrm{AB}/N_\mathrm{AB}) = 0,$

$$\delta N_\mathrm{A} + \delta N_\mathrm{AB} = 0, \quad \delta N_\mathrm{B} + \delta N_\mathrm{AB} = 0 \tag{4}$$

so that

$$\delta \log Z = \{-\log\,(f_\mathrm{A}/N_\mathrm{A}) - \log\,(f_\mathrm{B}/N_\mathrm{B}) + \log\,(f_\mathrm{AB}/N_\mathrm{AB})\}\, \delta N_\mathrm{AB} = 0$$

and hence

$$\frac{N_{\mathrm{AB}}}{N_{\mathrm{A}}N_{\mathrm{B}}} = \frac{f_{\mathrm{AB}}}{f_{\mathrm{A}}f_{\mathrm{B}}}$$

or

$$\frac{n_{\mathrm{AB}}}{n_{\mathrm{A}}n_{\mathrm{B}}} = \frac{Vf_{\mathrm{AB}}}{f_{\mathrm{A}}f_{\mathrm{B}}} \equiv K$$

Substituting

$$f_{\mathrm{A}} = \left(\frac{2\pi m_{\mathrm{A}}kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} Vj_{\mathrm{A}}^0 \mathrm{e}^{-\varepsilon^0\ \mathrm{A}/kT}$$

etc. and $m_{\mathrm{AB}} = m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}}$, one has the final result for K.
Note: If one uses the internal partition function $\prod\left(1 - \mathrm{e}^{-\theta_\nu/T}\right)$, which does not include the zero point energy of the vibration, instead of (3.7), one must put $w_0 = \varepsilon_{\mathbf{A}}^0 + \varepsilon_{\mathbf{B}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{AB}}^0 + \frac{1}{2}\sum_{(}(h\nu_{\mathbf{A}} + h\nu_{\mathbf{B}} - h\nu_{\mathbf{AB}})$. This is equal to the energy change in this reaction at 0°K.

6.5.7 Problems

1

Assuming the ideal gas formula for argon, calculate the Helmholtz free energy, internal energy, entropy, and chemical potential per molecule. The atomic weight of argon is 39.94.

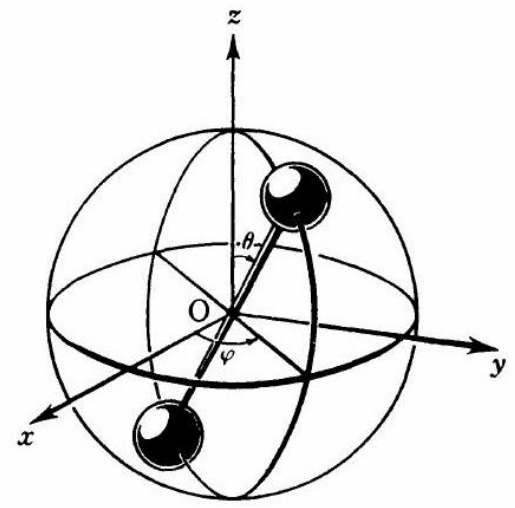
2

The energy difference between the lowest electronic state ${}^1S_0$ and the first excited state ${}^3\,\mathrm{S}_1$ of the He atom is 159843 cm^{-1}. Evaluate the fraction of excited atoms in He gas at 6000°K.

Note: ${}^1\,\mathrm{S}_0, {}^3\,\mathrm{S}_1$, etc. are symbols to indicate states of an atom. The superscript represents the spin multiplicity. In the present problem, 1 and 3 correspond to the degeneracies of the two states.

3

The rotational motion of a diatomic molecule is specified by two angular variables θ, φ and the corresponding canonical conjugate momenta p_θ, p_φ.



Assuming the form of the kinetic energy of the rotational motion to be

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2I} p_\theta^2 + \frac{1}{2I \sin^2 \theta} p_\varphi^2$$

derive the classical formula for the rotational partition function

$$r(T) = \frac{2IkT}{\hbar^2} \tag{3.9}$$

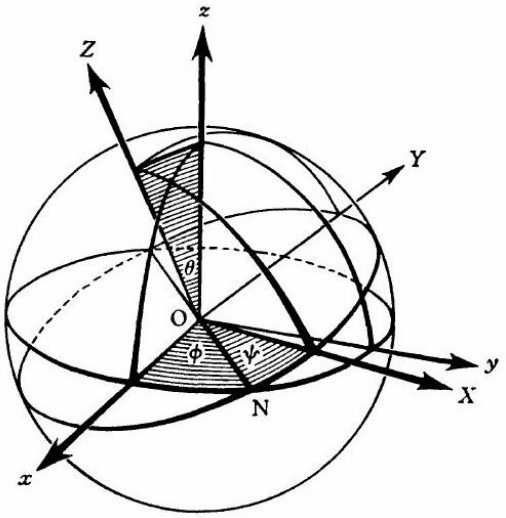
and calculate the corresponding entropy and specific heat.

4.

Let the Hamiltonian of a rotator with principal moments of inertia (A, B, C) be

$$\begin{aligned}\mathscr{H} = &\frac{1}{2A \sin^2 \theta} \{(p_\phi - \cos\theta p_\psi) \cos\psi - \sin\theta \sin\psi p_\theta\}^2 \\ &+ \frac{1}{2B \sin^2 \theta} \{(p_\phi - \cos\theta p_\psi) \sin\psi + \sin\theta \cos\psi p_\theta\}^2 + \frac{1}{2C} p_\psi^2\end{aligned}$$

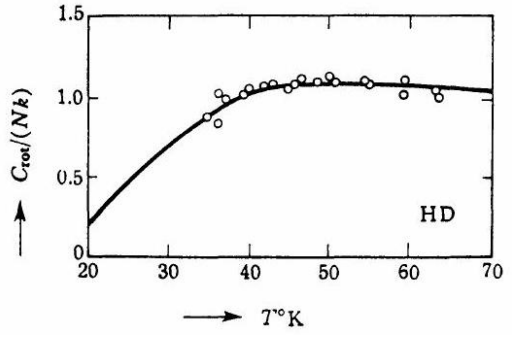
Here θ, ϕ and ψ are the Eulerian angles as shown in the figure. Derive the



rotational partition function for the polyatomic molecule in the classical approximation. (Hint: Carry out the integration in the order p_θ, p_ϕ, p_ψ)

5.

The observed values of the rotational specific heat of a HD molecule are given in the figure. Explain the reason for the appearence of a maximum in this



curve using the high temperature formula of the rotational partition function (cf. example 1).

6.

Find the ratio of the number of ortho-hydrogen molecules to that of parahydrogen molecules in a high temperature H_2 gas. How about the D_2 gas? Note: The ortho-hydrogen molecule has the greater nuclear spin weight. The nuclear spin of the H atom is $\frac{1}{2}$ and that of the D atom is 1.

7.

The rate of ortho-para conversion of hydrogen molecules is so slow that ortho-hydrogen and para-hydrogen can be separated as though they are different kinds of gases. Calculate the specific heat at low temperatures and show that para-hydrogen gas has the larger specific heat.

8.

Calculate the molar heat content of NH_3 at 300°K. Assume the ideal gas formula and use the following data:
principal moments of inertia:

$$A = 4.44 \times 10^{-40}\ \text{cm}^2\ \text{g}, \quad B = C = 2.816 \times 10^{-40}\ \text{cm}^2\ \text{g}$$

normal modes of vibration:

$$\bar{v}_1 = \bar{v}_2 = 3336\ \text{cm}^{-1}, \bar{v}_3 = \bar{v}_4 = 950\ \text{cm}^{-1}$$
$$\bar{v}_5 = 3414\ \text{cm}^{-1}, \bar{v}_6 = 1627\ \text{cm}^{-1}$$

9

Calculate the contribution of the first excited electronic state of the O_2 molecule to the Helmholtz free energy of oxygen gas at 5000°K. Use:

$$\begin{pmatrix} \text{the first excited level } {}^1\Delta_g \\ \text{(degeneracy } g_e = 2) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \text{the ground state } {}^3\sum_g \\ \text{(degeneracy } g_e = 3) \end{pmatrix} = 7824\ \text{cm}^{-1}.$$

10

Evaluate the equilibrium constant $K_p = p_N^2/p_{N_2}$ of the dissociative reaction $N_2 \rightleftarrows 2\ N$ at 5000°K under the following assumptions: the characteristic temperature of rotation and that of vibration of the N_2 molecule are $\Theta_r = 2.84°$ K and $\Theta_v = 3.35 \times 10^{3}$°K respectively. The dissociation energy is $D_0 = 169.3\text{kcalmol}^{-1}$ (including the correction for the zero point energy of the vibrations). The electronic ground state of the N_2 molecule has no degeneracy, but that of the N atom has a degeneracy 4 due to electron spin.

11

Calculate, by statistical mechanics, the equilibrium constant for the reaction $D_2 + H_2 \rightleftarrows 2HD$ at temperatures high enough to allow the use of the classical approximation for the rotational motion.

12

Show that the equilibrium constant for a reaction such as $\mathrm{HCl} + \mathrm{DBr} \rightleftarrows \mathrm{DCl} + \mathrm{HBr}$ approaches unity at sufficiently high temperatures.

13

Derive the formula for the pressure p of a real gas using the virial theorem (problem 3.6)

$$p = \frac{kT}{v}\left[1 + \frac{1}{2v}\int_0^\infty \left\{1 - \mathrm{e}^{-u(r)/kT}\right\} 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r + \mathrm{o}\left(\frac{1}{v}\right)\right] \quad (v = V/N)$$

where the inter-molecular potential $u(r)$ is assumed to be the function of the distance r only.

14.

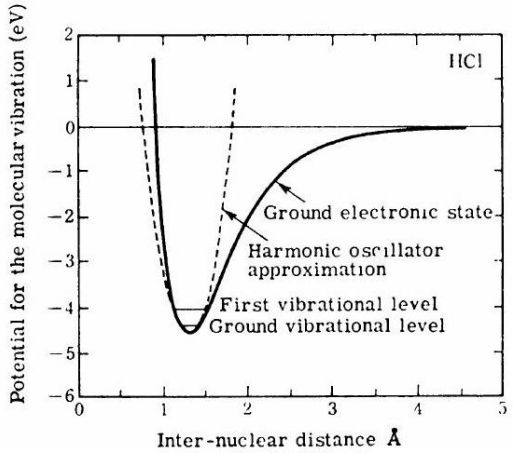
The energy levels of a symmetrical top molecule (which has two equal principal moments of inertia) are given by

$$\varepsilon_{l,\lambda,m} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{\frac{l(l+1)}{A} + \lambda^2\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)\right\}$$

where A, A, and C are the principal moments of inertia and l, λ, m are the quantum numbers. Also, m and λ take integral values between l and $-l$. The energy is degenerate with respect to m. Calculate the rotational partition function and derive the classical limit of the formula.

15.

The vibration of a diatomic molecule exhibits anharmonicity, when the amplitude becomes very large, owing to the characteristic form of the potential as shown in the figure. The energy levels can be given approximately



by

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu - x_e\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu \quad (n = 0, 1, 2, \cdots)$$

when x_e is a parameter used to represent the degree of anharmonicity. Calculate the effect of anharmonicity upon the vibrational specific heat up to the first order in x_e.

16.

Answer the following questions concerning the CH_4 gas:
(i) How many degrees of freedom does the intra-molecular vibration have?
(ii) Give the nuclear-rotational partition function in high temperature approximation.
(iii) Give the chemical constant.
(iv) What are the important effects on the thermodynamic quantities when H is replaced by D in the series $CH_4, CH_3D, CH_2D_2, CHD_3, CD_4$?

17.

One can assume that the inter-molecular forces are not affected by substituting atoms by their isotopes. Show that it is impossible to separate isotopes by use of gas reactions at high temperatures (where the internal motion of molecules can be treated classically).
18. Consider a gas composed of molecules interacting with the intermolecular potential
(a)

$$\text{(b)} \quad u(r) \begin{cases} = \infty & r < a \\ = -u_0 = \text{ const} & (< 0) \quad a < r < b \\ = 0 & r > b. \end{cases}$$

Calculate the second virial coefficient and the Joule-Thomson coefficient. Discuss the Joule-Thomson effect.

19.

A_2 molecule decomposes into H atoms when it is adsorbed upon a certain metallic surface. Derive the relationship between the quantity adsorbed and the pressure of the H_2 gas.

20.

Consider a classical system of N identical molecules with no internal structure. Let $v^{-n} F_n(x_1, y_1, z_1, \ldots z_n)\, \mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}z_n (v = V/N, V$ being the volume) be the probability with which n particles fall into the region $(x_1, x_1 + \mathrm{d}x_1)$, ..., $(z_n, z_n + \mathrm{d}z_n)$. Derive the following relation assuming two-body interactions between particles:

$$\mathrm{e}^{-\mu/kT} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} v \left[1 + \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{n! v^n} \int \ldots \int F_n(x_1, \ldots, z_n) \prod_{i=1}^{n} f_{0i}\, \mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}z_n\right]$$

where m = the mass of the particle, μ = the chemical potential, $f_{0i} = \exp(-u_{0i}/kT) - 1$ and u_{0i} is the potential of the inter-molecular force between the 0 -th and i-th molecule.

21.

Give the lowest order correction term which shows a deviation from the ideal gas value for each of the following quantities of a real gas:

Helmholtz free energy F, Gibbs free energy G, entropy S, internal energy U, specific heat at constant volume C_V, and specific heat at constant pressure C_p.
(Hint: Start from equation (3.31) and (3.30).)

22.

Give an explicit formula for the cluster integral b_3 (3.26) and derive the relation

$$b_3 = \frac{1}{2}\beta_1^2 + \frac{1}{3}\beta_2$$

where β_1 and β_2 are the irreducible cluster integrals defined by

$$\beta_1 = \frac{1}{V}\iint f_{12}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2, \quad \beta_2 = \frac{1}{2V}\iiint f_{12}f_{23}f_{31}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3$$

6.5.8 Solutions 1

1

From (3.1) and (3.2) one obtains the translational parts

$$\mu_{\text{trans}} = \frac{G_{\text{trans}}}{N} = kT\log\left\{\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right\} = kT\chi(T,p) \tag{1}$$

$$\frac{F_{\text{trans}}}{N} = kT(\chi-1), \quad \frac{U_{\text{trans}}}{N} = \frac{3}{2}kT, \quad \frac{S_{\text{trans}}}{N} = k\left(\frac{5}{2}-\chi\right) \tag{2}$$

$$Z_{\text{trans}} = \exp\{-N(\chi-1)\} \tag{3}$$

At $T = 300°\text{K}$ and $p = 1\text{ atm} = 1.01325 \times 10^6\text{ergcm}^{-3}$ one has $kT = 4.1408 \times 10^{-14}\text{erg}, \log(kT) = -30.81506, \log p = 13.82868$ and $\log\left\{p/(kT)^{\frac{4}{4}}\right\} = 90.86633$. Substituting these values and $\log\hbar = -62.11702$, $\log\left\{h^3/(2\pi)^{\frac{3}{2}}\right\} = -183.59424$†, one obtains $\chi\,(300°\text{K}, 1\text{ atm}) = -92.72791 - \frac{3}{2}\log m = -10.59475 - \frac{3}{2}\log\frac{m}{m^*}$
where m should be measured in grams and $m^* = 1.65963 \times 10^{-24}$ g is the mass of the atom which has unit atomic weight. For argon (atomic weight 39.94), one has $\chi = -16.126$ from (4), $\mu_{\text{trans}} = -0.6677 \times 10^{-12}\text{erg}$ from equation (1) so that $F_{\text{trans}}/N = -0.7092 \times 10^{-12}\text{erg}, U_{\text{trans}}/N =$
$0.6211 \times 10^{-13}\text{erg}, S_{\text{trans}}/N = 1.8808 \times 10^{-15}\text{ergdeg}^{-1}$ from equation (2) and $Z_{\text{trans}} = \exp(17.126 \times N)$ from equation (3). The number of atoms per unit volume is $N = pV/kT = 2.447 \times 10^{19}$. Hence one has, finally,

$$\begin{aligned} F_{\text{trans}} &= -1.7354 \times 10^7\text{erg}, \\ S_{\text{trans}} &= 4.6023 \times 10^4\text{ergdeg}^{-1}, \\ U_{\text{trans}} &= 1.5598 \times 10^6\text{erg} \\ Z_{\text{trans}} &= \exp\left(4.189 \times 10^{20}\right) = 10^{10^{20.26}}. \end{aligned}$$

2.

In a gas in thermal equilibrium at a temperature T the probability $P(l)$ of a gas molecule occupying an internal energy level ε_l is given by

$$P(l) = \frac{g_l \mathrm{e}^{-\varepsilon_l/kT}}{j(T)} \tag{1}$$

[0]† Such a large number of significant figures is unnecessary in this case but is given for the sake of future reference.

Here g_l is the degeneracy of the l-th state and $j(T)$ is the partition function for the internal degree of freedom. Now only the lowest two states come into consideration since higher states have negligible probability. Considering the degeneracy, one has

$$P\left({}^3S_1\right) = \frac{3\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT}}{1+3\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT}} \tag{2}$$

For $\varepsilon_1 = 159843\ \mathrm{cm}^{-1}, T = 6000°\mathrm{K}$, one has $\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT} = \mathrm{e}^{-2.3\times10^5/T} \fallingdotseq \mathrm{e}^{-38.3} \fallingdotseq 2.1\times10^{-11}$, an extremely small value. Hence the second term in the denominator can be neglected, and one finds that the fraction in question is only about 6×10^{-11}.

3.

The rotational partition function in classical statistics is given by

$$r(T) = \frac{1}{h^2}\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_\theta\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_\phi\exp\left[-\frac{1}{kT}\left(\frac{p_\theta^2}{2I}+\frac{1}{2I\sin^2\theta}p_\phi^2\right)\right]$$

The integration over ϕ is trivial and the integrations over p_θ and p_ϕ can be carried out using the formula

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ax^2}\,\mathrm{d}x = 1\pi/a$$

After the final integration over θ, one obtains the required result. The Helmholtz free energy F_{rot} is given immediately by

$$F_{\mathrm{rot}} = -kT\log r(T) = -kT\log\left(2IkT/\hbar^2\right)$$

and the corresponding entropy by

$$S_{\mathrm{rot}} = -\left(\partial F_{\mathrm{rot}}/\partial T\right)_V = k + k\log\left(2IkT/\hbar^2\right)$$

and hence the specific heat is given by

$$C_{V\mathrm{rot}} = T\left(\partial S_{\mathrm{rot}}/\partial T\right) = k \quad \text{(these formulas are given per molecule)}$$

Note: The rotational partition function $r(T)$ should always be greater than unity as may be seen from (3.8). This shows that the classical formula (3.9) becomes meaningless at temperatures $T < \Theta_{\mathrm{r}} = \hbar^2/(2Ik)$.

4.

The given Hamiltonian can be rewritten as

$$\begin{aligned}\mathscr{H} = {}& \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2\psi}{A}+\frac{\cos^2\psi}{B}\right)\times\\ &\times\left\{p_\theta+\left(\frac{1}{B}-\frac{1}{A}\right)\frac{\sin\psi\cos\psi}{\sin\theta\left(\frac{\sin^2\psi}{A}+\frac{\cos^2\psi}{B}\right)}\left(p_\phi-\cos\theta p_\psi^2\right)\right\}^2+\\ &+\frac{1}{2AB\sin^2}-\frac{1}{\left(\frac{\sin^2\psi}{A}+\frac{\cos^2\psi}{B}\right)}\left(p_\phi-\cos\theta p_\psi\right)^2+\frac{1}{2C}p^2\end{aligned} \tag{1}$$

Substituting this into the classical formula

$$r(T) = \frac{1}{h^3} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\mathscr{H}/kT} \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\phi \, \mathrm{d}\psi \, \mathrm{d}p_\theta \mathrm{d}p_\phi \mathrm{d}p_\psi \tag{2}$$

one can perform the integrations successively using the formula

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-a(x+b)^2} \, \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-ax^2} \, \mathrm{d}x = (\pi/a)^{\frac{1}{2}}$$

Integration over p_θ gives

$$(2\pi kT)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{\sin^2 \psi}{A} + \frac{\cos^2 \psi}{B} \right\}^{-\frac{1}{2}} \tag{3}$$

over p_ϕ gives

$$(2\pi kTAB)^{\frac{1}{2}} \sin\theta \left(\begin{array}{c} \sin^2 \psi \\ A \end{array} + \frac{\cos^2 \psi}{B} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

and over p_ψ gives

$$(2\pi kTC)^{\frac{1}{2}}. \tag{5}$$

The integrations over θ, ϕ and ψ of the product (3), (4), (5) is trivial.
One obtains finally

$$r(T) = \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 AkT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 BkT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 CkT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

5

The expansion formula for the rotational partition function of a heteronuclear diatomic molecule is given in (5) of example 1. Hence one has

$$\begin{aligned} \frac{F_{\mathrm{rot}}}{N} &= -kT \log r(T) = -kT \log \left[\frac{1}{\sigma} \left\{ 1 + \frac{\sigma}{3} + \frac{\sigma^2}{15} + \frac{4\sigma^3}{315} + \mathrm{O}\left(\sigma^4\right) \right\} \right] \\ &= kT \log \sigma - kT \frac{\sigma}{3} \left\{ 1 + \frac{\sigma}{30} + \frac{8\sigma^2}{945} + \mathrm{O}\left(\sigma^3\right) \right\} \\ &= kT \log \frac{\Theta_{\mathrm{r}}}{T} - \frac{k\Theta_{\mathrm{r}}}{3} \left\{ 1 + \frac{1}{30} \frac{\Theta_{\mathrm{r}}}{T} + \frac{8}{945} \left(\frac{\Theta_{\mathrm{r}}}{T} \right)^2 + \mathrm{O}\left(\frac{\Theta_{\mathrm{r}}}{T} \right)^3 \right\} \end{aligned} \tag{1}$$

and
$\frac{U_{\mathrm{rot}}}{N} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_{\mathrm{rot}}}{NT} \right) = kT - \frac{k\Theta_{\mathrm{r}}}{3} \left\{ 1 + \frac{1}{15} \frac{\Theta_{\mathrm{r}}}{T} + \frac{8}{315} \left(\frac{\Theta_{\mathrm{r}}}{T} \right)^2 + \mathrm{O}\left(\frac{\Theta_{\mathrm{r}}}{T} \right)^3 \right\}$,
$\frac{C_{\mathrm{rot}}}{N} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{U_{\mathrm{rot}}}{N} \right) = k \left\{ 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\Theta_{\mathrm{r}}}{T} \right)^2 + \frac{16}{945} \left(\frac{\Theta_{\mathrm{r}}}{T} \right)^3 + \mathrm{O}\left(\frac{\Theta_{\mathrm{r}}}{T} \right)^4 \right\}$.
Equation (3) shows that the rotational molar heat content C_{rot}/N decreases toward a limiting value k when the temperature goes to infinity. On the other hand, C_{rot} must go to zero as $T \to 0$. Consequently, the C_{rot} versus T curve should have at least one maximum. (Detailed investigation shows that there is only one maximum.)

6.

The nuclear spin of H is $\frac{1}{2}$. Therefore the nuclear spin weight of the ortho- or para-hydrogen molecule H_2 is 3 or 1 as given by (3.10a). The ratio of the number of ortho- and para-hydrogen molecules is given by

$$j_{\text{nuc-rot}}\ (\ \text{ortho}\ ) : j_{\text{nuc-rot}}\ (\ \text{para}\ ) = 3r_{\text{odd}}\ : r_{\text{even}} \tag{1}$$

At high temperatures, $T \gg \Theta_{\text{r}}, r_{\text{even}}$ and r_{odd} are both equal to $\frac{1}{2}r_{\text{c}}$ (3.9). Hence one obtains

$$n\,(\ \text{ortho-}\ \text{H}_2) : n\,(\ \text{para-}\ \text{H}_2) = 3 : 1$$

For the D_2 molecule, the ortho- para ratio of the nuclear spin weight, i.e. $(s_n + 1)\,(2s_n + 1) : s_n\,(2s_n + 1)$ becomes $6 : 3\,(s_n = 1)$. Hence one has

$$n\,(\ \text{ortho}\ - \text{D}_2) : n\,(\ \text{para}\ - \text{D}_2) = 2 : 1$$

7

As given in the previous solution, one has from (3.10a)

$$j_{\text{nuc-rot}}\ (\ \text{ortho}\ ) = 3r_{\text{odd}}\ , \quad j_{\text{nuc-rot}}\ (\ \text{para}\ ) = r_{\text{even}} \tag{1}$$

where

$$r_{\text{odd}}\ = 3\text{e}^{-2\theta/T} + 7\text{e}^{-12\theta/T} + 11\text{e}^{-30\theta/T} + \cdots \tag{2}$$

$$r_{\text{even}}\ = 1 + 5\text{e}^{-6\theta/T} + 9\text{e}^{-20\theta/T} + \cdots \tag{3}$$

The molar heat content is given by

$$C_{\text{nuc-rot}}\ (\ \text{ortho}\ ) = R\frac{\partial}{\partial T}\left\{-\frac{\partial \log r_{\text{odd}}}{\partial(1/T)}\right\}$$

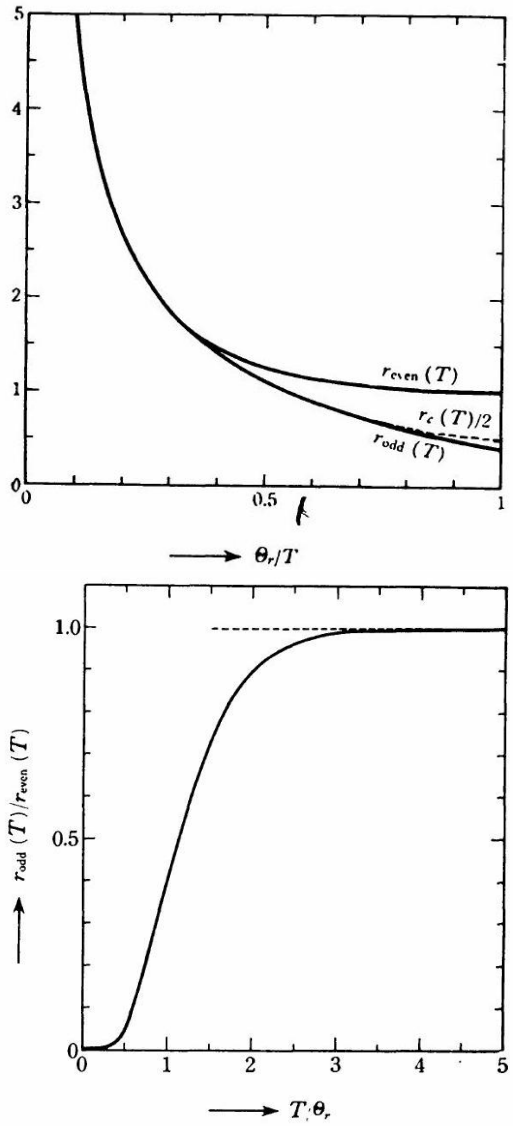
$$C_{\text{nuc-rot}}\ (\ \text{para}\ ) = R\frac{\partial}{\partial T}\left\{-\frac{\partial \log r_{\text{even}}}{\partial(1/T)}\right\}$$

At low temperatures one has, from (3),

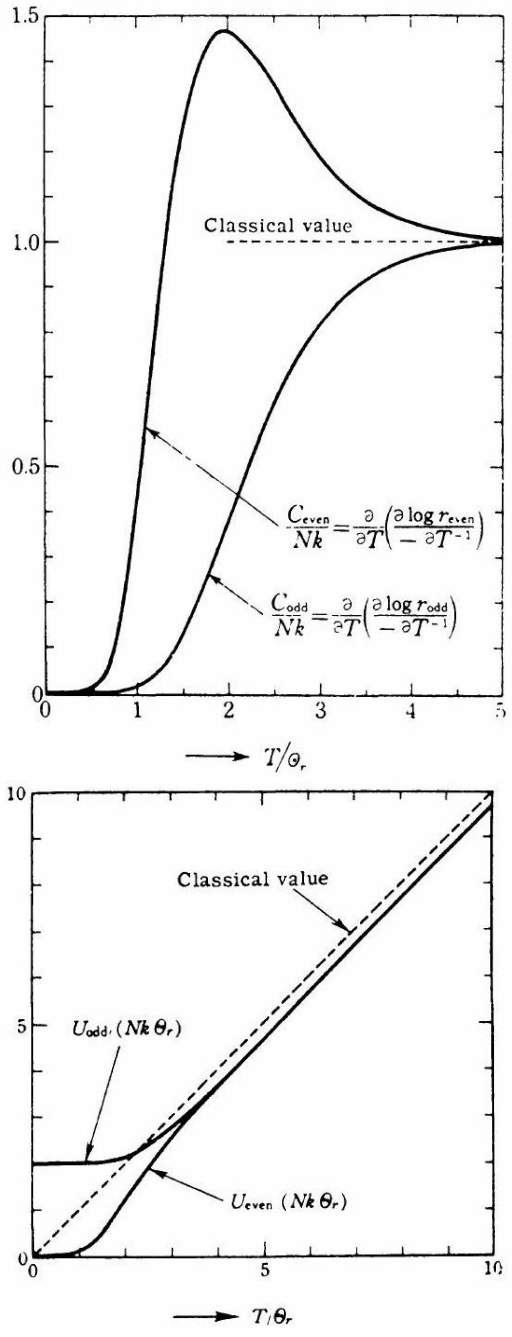
$$C_{\text{nuc-rot}}\ (\ \text{ortho}\ ) = \frac{700}{3}R(\Theta/T)^2\text{e}^{-10\theta/T} + \cdots \tag{4}$$

$$C_{\text{nuc-rot}}\ (\ \text{para}\ ) = 180R(\Theta/T)^2\text{e}^{-6\theta/T} + \cdots \tag{5}$$

Thus, at low temperatures we should have $C_{\text{nuc-rot}}$ (para) $> C_{\text{nuc-rot}}$ (ortho) in this case. NotE: By comparing (2) and (3), one finds that r_{odd} decreases more rapidly than r_{even} as Θ/T increases. Correspondingly, the internal energy $U_{\text{rot, even}}$



$(= -k\partial \log r_{\text{even}} / \partial(1/T))$ has a larger slope than $U_{\text{rot, odd}}$ and hence one knows that the specific heat of para-hydrogen (even) is larger than that of ortho-hydrogen (odd). Numerical results for these quantities are shown in the figures.



6.5.9 Solutions 2

8.

At 300°K the rotational motion can be treated classically, because $h^2/8\pi^2 AK$ and $h^2/8\pi^2 BK$ are of the order of 10°K. Consequently the molar heat content is given by

$$\bar{C}_V = 3R + R\sum_{i=1}^{6}\theta_i^2\frac{e^{\theta_1}}{(e^{\theta_1}-1)^2}, \quad \theta_i = \frac{hc\bar{\nu}_i}{kT} = 1.4387\frac{\bar{\nu}_i}{T} \tag{1}$$

Substituting the given numerical values, one obtains $\theta_1 = \theta_2 = 15.998$, $\theta_3 = \theta_4 = 4.56, \theta_5 = 16.372, \theta_6 = 7.80$. Hence one finds that only the θ_3 and θ_4 terms make appreciable contributions:

$$\theta_3^2 e^{\theta_3}/\left(e^{\theta_3}-1\right)^2 \fallingdotseq 0.22, \quad \text{thus} \quad \bar{C}_V \fallingdotseq 3.44R$$

9

One can treat the electronic partition function $e(T)$ as a separate factor in $j(T)$ because the first excited electronic level $\varepsilon_1 = 7824\ \mathrm{cm}^{-1} = 11256°\mathrm{K}$ is sufficiently high compared to the vibrational quantum ($\theta_\mathrm{v} = 2229°\mathrm{K}$). Neglecting the contribution of the second excited state ε_2 which is about 2 times that of ε_1, one obtains

$$e(T) = 3 + 2\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT} \tag{1}$$

At $T = 5000°\mathrm{K}$, one has $\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT} = \mathrm{e}^{-2.25} = 0.105$, and thus $e(T) = 3.21$. Hence the contribution to the Helmholtz free energy is given by

$$\begin{aligned} F_\mathrm{e} &= -RT\log e(T) = -4.16 \times 10^{11} \times 1.166\mathrm{erg\ mol}^{-1} = \\ &= -4.85 \times 10^{11}\mathrm{erg\ mol}^{-1} = -11.59\mathrm{kcal\ mol}^{-1}. \end{aligned} \tag{2}$$

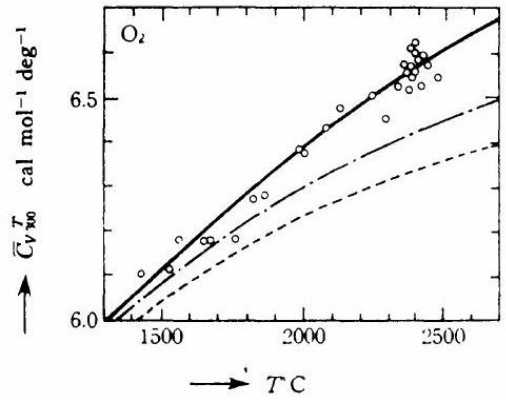
So the correction term is seen to be

$$\Delta F_\mathrm{e} = -RT\{\log(3 + 0.21) - \log 3\} = -RT\log 1.07 \simeq -0.07RT$$

and

$$\Delta F_\mathrm{e} \fallingdotseq -0.7\mathrm{kcal\ mol}^{-1} \quad \text{at } 5000°\mathrm{K}$$

Note 1: The value of the total Helmholtz free energy is $3.20 \times 10^5\mathrm{kcal\ mole}^{-1}$ at 5000°K.
Note 2: Moreover, the contribution of the electronic part to the molar heat content cannot be neglected. The figure shows the experimental values



(indicated by open circles) of the mean molar heat content at constant volume C^T_{V300} between 300°K and T°K. The dashed line is the calculated value including only the vibrational term with $\Theta_v = 2229°\mathrm{K}$, the chain line includes the rotational term also and the solid line is calculated including the term $^1\Delta_g$.

10.

The equilibrium constant K given in example (3) can be rewritten as

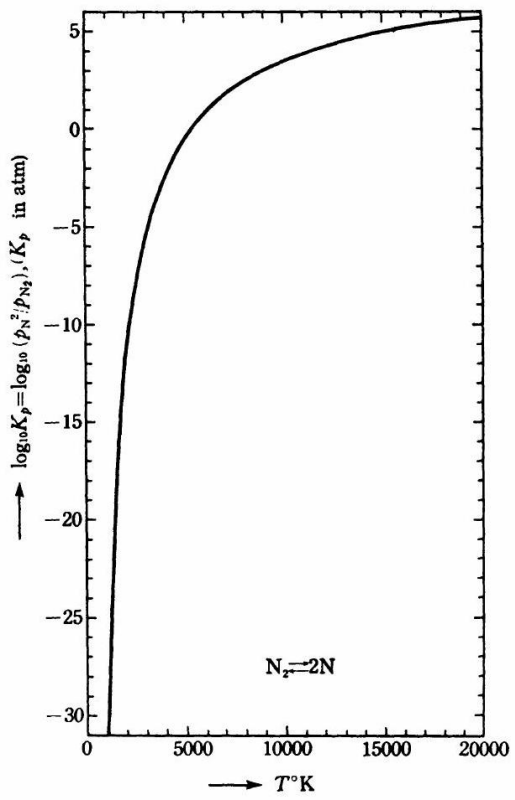
$$K_p(T) = \frac{p_\mathrm{N}^2}{p_{\mathrm{N}_2}} = \frac{n_\mathrm{N}^2}{n_{\mathrm{N}_2}}kT = kT\left[\frac{2\pi m_\mathrm{N}^2 kT}{2m_\mathrm{N}h^2}\right]^{\frac{3}{2}} \frac{\{j(\ \mathrm{N})\}^2}{j\ (\ \mathrm{N}_2)}\mathrm{e}^{-w/kT} \tag{1}$$

where w is the dissociation energy including the zero-point energy correction. Hence the zero-point energy of the vibration can be omitted from $j\ (\ \mathrm{N}_2)$. Treating the rotational motion classically, one has from (3.5c)

$$j(\ \mathrm{N}_2) = \frac{1}{2}\frac{T}{\Theta_\mathrm{r}}\left(1 - \mathrm{e}^{-\theta_\mathrm{V}/T}\right)^{-1} e(\ \mathrm{N}_2)\, g_N^2 \tag{2}$$

and

$$j(\ \mathrm{N}) = e(\ \mathrm{N}) g_N \tag{3}$$



Substituting these into (1), one obtains

$$K_p(T) = kT\left[\frac{\pi m_\mathrm{N} kT}{h^2}\right]^{\frac{3}{2}} \frac{2\Theta_\mathrm{r}}{T}\left(1 - \mathrm{e}^{-\theta_\mathrm{V}/T}\right) \frac{\{e(\ \mathrm{N})\}^2}{e(\ \mathrm{N}_2)} \mathrm{e}^{-D_0/RT}$$

$\log K_p = -\frac{D_0}{RT} + \frac{3}{2}\log\frac{\pi m_\mathrm{N} kT}{h^2} + \log 2k\Theta_\mathrm{r} + \log\left(1 - \mathrm{e}^{-\theta_\mathrm{V}/T}\right) + \log\frac{\{e(\ \mathrm{N})\}^2}{e(\ \mathrm{N}_2)}$
in which the nuclear parts have disappeared. The following values are to be inserted into equation (4): $e(\ \mathrm{N}) = 4, e(\ \mathrm{N}_2) = 1$,

$$\begin{aligned} T &= 5000°\mathrm{K}, & kT &= 6.90 \times 10^{-13}\mathrm{erg} \\ RT &= 9.94\mathrm{kcal\ mol}^{-1}, & \Theta_\mathrm{V}/T &= 0.670 \\ \Theta_\mathrm{r} &= 2.84°\mathrm{K}, & D_0 &= 169.3\mathrm{kcal\ mol}^{-1} \\ m_\mathrm{N} &= 14.01 \times 1.66 \times 10^{-24}\ \mathrm{g} = & &= 23.3 \times 10^{-24}\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

It is to be noted that $(\pi m_\mathrm{N} kT/h^2)^{\frac{3}{2}} \cdot 2k\Theta_\mathrm{r}$ on the right hand side, which is evaluated in c.g.s. units, has the dimension of a pressure. Hence the value of $K_p(T)$ calculated in atm is given by

$$\begin{aligned} \log K_p(\ \mathrm{atm}) &= -\log\left(1.01325 \times 10^6\right) + \log K_p(\ \mathrm{c.g.s.}\ ) \\ &= -13.83 + [-17.02 + 62.38 - 34.78 - 0.72 + \log 4] \\ &= -13.83 + 12.63 = -1.20 \end{aligned}$$

$\log_{10} K_p(\ \mathrm{atm}) = -0.52$.
Note: The figure shows the curve $\log_{10} K_p(\ \mathrm{atm})$ versus T.

11.

As in example (3) one can obtain the numbers of molecules $N(\mathrm{D_2})$ and $N(\mathrm{HD})$ from the conditions

$$\mathrm{Z}\left(N\left(\mathrm{H_2}\right), N\left(\mathrm{D_2}\right), N(\mathrm{HD})\right) = \frac{f\left(\mathrm{H_2}\right)^{N(\mathrm{H_2})}}{N\left(\mathrm{H_2}\right)!}\frac{f\left(\mathrm{D_2}\right)^{N(\mathrm{D_2})}}{N\left(\mathrm{D_2}\right)!}\frac{f(\mathrm{HD})^{N(\mathrm{HD})}}{N(\mathrm{HD})!} = \max$$

$$2N\left(\mathrm{H_2}\right) + N(\mathrm{HD}) = \text{ const }, \quad 2N\left(\mathrm{D_2}\right) + N(\mathrm{HD}) = \text{const}$$

and hence

$$\begin{aligned} K_p = K_c &= \frac{N(\mathrm{HD})^2}{N\left(\mathrm{H_2}\right)N\left(\mathrm{D_2}\right)} = \frac{f(\mathrm{HD})^2}{f\left(\mathrm{H_2}\right)f\left(\mathrm{D_2}\right)} \\ &= \left\{\frac{m(\mathrm{HD})^2}{m\left(\mathrm{H_2}\right)m\left(\mathrm{D_2}\right)}\right\}^{\frac{3}{2}}\frac{j(\mathrm{HD})^2}{j\left(\mathrm{H_2}\right)j\left(\mathrm{D_2}\right)} \end{aligned} \tag{1}$$

Here one has assumed that the molecular binding in $\mathrm{H_2}, \mathrm{D_2}$ and HD is precisely the same and that there is no change in the ground state energy(the internal partition function includes the zero-point vibration). At high temperatures, where equation (3.5) and (3.6) can be used for the nuclear-rotational partition functions, one has

$$\frac{j_{\text{nuc-rot}}\,(\mathrm{HD})^2}{j_{\text{nuc-rot}}\,\left(\mathrm{H_2}\right)j_{\text{nuc-rot}}\,\left(\mathrm{D_2}\right)} = \frac{4I(\mathrm{HD})^2}{I\left(\mathrm{H_2}\right)I\left(\mathrm{D_2}\right)} = 4\frac{\left\{m_{\mathrm{H}}m_{\mathrm{D}}/\left(m_{\mathrm{H}}+m_{\mathrm{D}}\right)\right\}^2}{\left(\frac{1}{2}m_{\mathrm{H}}\right)\left(\frac{1}{2}m_{\mathrm{D}}\right)} = 16\frac{m_{\mathrm{H}}m_{\mathrm{D}}}{\left(m_{\mathrm{H}}+m_{\mathrm{D}}\right)^2}$$

where the ratio of the moments of inertia has been replaced by the ratio of the reduced masses because all the nuclear distances are assumed to be equal. Now one obtains

$$K = 4\frac{m_{\mathrm{H}}+m_{\mathrm{D}}}{2\left(m_{\mathrm{H}}m_{\mathrm{D}}\right)^{\frac{1}{2}}}\frac{\left(1-\mathrm{e}^{-hv_{\mathrm{H_2}}/kT}\right)\left(1-\mathrm{e}^{-hv_{\mathrm{D_2}}/kT}\right)}{\left(1-\mathrm{e}^{-hv_{\mathrm{HD}}/kT}\right)^2}\exp\left(-\frac{1}{2}h\left(2v_{\mathrm{HD}}-v_{\mathrm{H_2}}-v_{\mathrm{D_2}}\right)/kT\right)$$

$$\text{For } \Theta_{\mathrm{HD}} \gg T, \quad \Theta_{\mathrm{HD}} = hv_{\mathrm{HD}}/k = 4324^{\circ}\mathrm{K} \quad \text{ and} \tag{2}$$

$$K = 4\frac{m_{\mathrm{H}}+m_{\mathrm{D}}}{2\left(m_{\mathrm{H}}m_{\mathrm{D}}\right)^{\frac{1}{2}}}\exp\left\{-\frac{1}{2}h\left(2v_{\mathrm{HD}}-v_{\mathrm{H_2}}-v_{\mathrm{D_2}}\right)/kT\right\} \tag{3}$$

For $\Theta_{\mathrm{HD}} \ll T$, then

$$K_\infty = 4\frac{m_{\mathrm{H}}+m_{\mathrm{D}}}{2\left(m_{\mathrm{H}}m_{\mathrm{D}}\right)^{\frac{1}{2}}}\frac{v_{\mathrm{H_2}}v_{\mathrm{D_2}}}{v_{\mathrm{HD}}^2} \tag{4}$$

Since the vibrational frequency is inversely proportional to the square root of the reduced mass, one has

$$v_{\mathrm{HD}} : v_{\mathrm{H_2}} : v_{\mathrm{D_2}} = \left(\frac{m_{\mathrm{H}}m_{\mathrm{D}}}{m_{\mathrm{H}}+m_{\mathrm{D}}}\right)^{-\frac{1}{2}} : \left(\frac{m_{\mathrm{H}}}{\frac{1}{2}}\right)^{-\frac{1}{2}} : \left(\frac{m_{\mathrm{D}}}{2}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{5}$$

Therefore, expression (4) becomes

$$K_\infty = 4$$

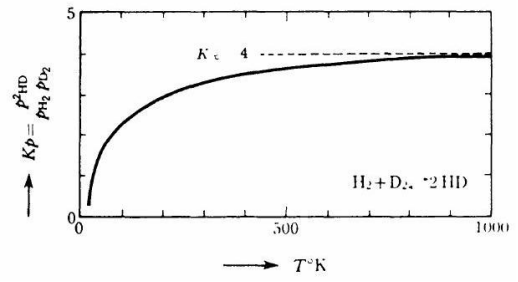
Putting $m_{\mathrm{D}} = 2m_{\mathrm{H}}$, one has

$$v_{\mathrm{HD}} : v_{\mathrm{H_2}} : v_{\mathrm{D_2}} = 1 : 2/\sqrt{3} : \sqrt{2/3}$$
$$= 1 : 1.155 : 0.817$$

Hence one obtains from (3)

$$K = 3\sqrt{2}\exp\left(-0.0144\Theta_{\mathrm{HD}}/T\right)$$
$$= 4.24\exp(-62.3/T)$$

The figure shows the temperature dependence of K_p.



12.

As in the previous problem, one has

$$K_p = K_c = \frac{N(\mathrm{DCl})N(\mathrm{HBr})}{N(\mathrm{HCl})N(\mathrm{DBr})} = \frac{f(\mathrm{DCl})f(\mathrm{HBr})}{f(\mathrm{HCl})f(\mathrm{DBr})}$$
$$= \left[\frac{m(\mathrm{DCl})m(\mathrm{HBr})}{m(\mathrm{HCl})m(\mathrm{DBr})}\right]^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{I(\mathrm{DCl})I(\mathrm{HBr})}{I(\mathrm{HCl})I(\mathrm{DBr})} \cdot \frac{v(\mathrm{HCl})v(\mathrm{DBr})}{v(\mathrm{DCl})v(\mathrm{HBr})} \tag{1}$$

where the temperature has been assumed to be so high that the approximation (3.5a) for the rotation and the approximation $v(T) = kT/hv, hv \ll kT$ for the vibration can be used. Assuming that the inter-nuclear distance and also the binding force of the diatomic molecule do not change as a result of substitution of isotopes, one has

$$I(\mathrm{DCl}) : I(\mathrm{HCl}) = \mu(\mathrm{DCl}) : \mu(\mathrm{HCl})$$
$$I(\mathrm{HBr}) : I(\mathrm{DBr}) = \mu(\mathrm{HBr}) : \mu(\mathrm{DBr})$$
$$v(\mathrm{DCl}) : v(\mathrm{HCl}) = \mu(\mathrm{DCl})^{-\frac{1}{2}} : \mu(\mathrm{HCl})^{-\frac{1}{2}}$$
$$v(\mathrm{HBr}) : v(\mathrm{DBr}) = \mu(\mathrm{HBr})^{-\frac{1}{2}} : \mu(\mathrm{DBr})^{-\frac{1}{2}}$$

where μ is the reduced mass. Hence the right hand side of equation (1) becomes

$$\left[\frac{(m_{\mathrm{D}} + m_{\mathrm{Cl}})(m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Br}})}{(m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}})(m_{\mathrm{D}} + m_{\mathrm{Br}})}\right]^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\mu(\mathrm{DCl})\mu(\mathrm{HBr})}{\mu(\mathrm{HCl})\mu(\mathrm{DBr})} \cdot \left[\frac{\mu(\mathrm{DCl})\mu(\mathrm{HBr})}{\mu(\mathrm{HCl})\mu(\mathrm{DBr})}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$= \left[\frac{(m_{\mathrm{D}} + m_{\mathrm{Cl}})(m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Br}}}{(m_{\mathrm{H}} + m_{\mathrm{Cl}})(m_{\mathrm{D}} + m_{\mathrm{Br}}}\right]^{\frac{2}{3}} \left[\frac{\mu(\mathrm{DCl})\mu(\mathrm{HBr})}{\mu(\mathrm{HCl})\mu(\mathrm{DBr})}\right]^{\frac{3}{2}} = 1$$

DivertisSEMENT 9

H-theorem: As was mentioned in a previous Divertissement 3, Boltzmann introduced the concept of the H-function, which was shown never to increase in time as gas molecules continue their motion colliding with one another. Two serious objections were raised against this assertion. Loschmidt argued that this property of the H-function is contradictory to the reversible

(symmetry in past and future) nature of mechanics. Zermelo, on the other hand, pointed out that it contradicts the well-known recurrence theorem of Poincare. The latter theorem says that a phase point will come back again to any neighborhood of its initial position if one waits long enough (this is similar to the quasi-ergodic hypothesis), so that the H-function should return to its initial value some time, though one may have to wait for millions of years.

These objections caused very hot disputes at that time, but now they are not so difficult to resolve. We note here only that Boltzmann never
proved his theorem by pure mechanics, but he introduced an assumption which is of a probabilistic nature and is usually called the Stosszahlansatz. An excellent review with criticisms will be found in Ehrenfests' article (Collected Scientific Papers, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1959). We should also refer to ter Haar's book (see Divertissement 7).

It is still an important problem of statistical mechanics as to how to understand the irreversible nature of physical processes, or, more exactly, how to construct systematic theories of irreversible processes which allow quantitative calculations for any given physical processes. Extensive studies are still in progress in this direction throughout the world. Quantum-mechanical and classical perturbation theories have been formulated for this purpose by Van Hove, Prigogine and their collaborators. Different approaches by the Russian school headed by Bogolubov should be also mentioned. Useful review articles are found in: Fundamental Problems in Statistical Mechanics, compiled by E. G. D. Cohen (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1962); Studies in Statistical Mechanics, Vol. 1, edited by J. de Boer and G. E. Uhlenbeck (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1962).

13.

Assuming the inter-molecular potential to be

$$U = \sum_{\langle ij \rangle} u\left(r_{ij}\right), \quad u(\infty) = 0$$

($\sum_{\langle ij}$ means summation over the pair ij), one obtains the virial theorem
(Chapter 2, Problem (6))

$$\begin{aligned} pV &= NkT - \frac{1}{3}\left\langle \sum_i r_i \frac{\partial U}{\partial r_i} \right\rangle \\ &= NkT - \frac{1}{3}\sum_{\langle ij \rangle}\left\langle r_{ij}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r_{ij}}\right\rangle = NkT - \frac{N(N-1)}{6}\left\langle r\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right\rangle \end{aligned} \tag{1}$$

where

$$\left\langle r\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right\rangle = \int\cdots\int r_{12}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r_{12}}\mathrm{e}^{-\boldsymbol{U}/\boldsymbol{kT}}\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \Big/ \int\cdots\int \mathrm{e}^{-\boldsymbol{U}/\boldsymbol{kT}}\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N.$$

For large V, one knows that (2) is of the order V^{-1} to the first approximation. Consequently, $\boldsymbol{p}$ can be obtained correctly up to the order V^{-2} from (1). In the calculation, one can replace the denominator of (2) by V^N and retain only $u\left(r_{12}\right)$ in the numerator of (2). Then one has $\left\langle r\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right\rangle \simeq V^{-2}\int\ \mathrm{d}r_1\int\ \mathrm{d}r_2 r_{12}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r_{12}}\mathrm{e}^{-u(r_{12})/kT} = V^{-1}\int\ \mathrm{d}r\cdot r\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\mathrm{e}^{-u(r)/kT}$,
where $r = r_2 - r_1, r = |r|$.

After integration by parts, (3) becomes

$$V^{-1}\int_0^\infty 4\pi r^2\,\mathrm{d}r\cdot r\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\mathrm{e}^{-u(r)/kT}$$
$$=V^{-1}kT\left\{4\pi r^3\left\{1-\mathrm{e}^{-u(r)/kT}\right\}\Big|_0^\infty-12\pi\int_0^\infty r^2\,\mathrm{d}r\left\{1-\mathrm{e}^{-u(r)/kT}\right\}\right\}$$
$$=-\frac{12\pi}{V}kT\int_0^\infty r^2\,\mathrm{d}r\left\{1-\mathrm{e}^{-u(r)/kT}\right\}$$

Hence one finally obtains

$$p=\frac{NkT}{V}\left\{1+\frac{2N}{V}\int_0^\infty\pi r^2\left\{1-\mathrm{e}^{-u(r)/kT}\right\}\mathrm{d}r+\mathrm{o}\left(\frac{N}{V}\right)\right\}$$

14

Putting

$$\frac{h^2}{8\pi^2AkT}=\sigma,\quad\frac{h^2}{8\pi^2kT}\left(\frac{1}{C}-\frac{1}{A}\right)=\tau \tag{1}$$

one has for the rotational partition function

$$r(T)=\sum_{l=0}^\infty\sum_{\lambda=-l}^{l}(2l+1)\exp\left\{-l(l+1)\sigma-\lambda^2\tau\right\}$$

It will be difficult to express this in closed form. In the limit $\sigma\to0$ and $\tau\to0$, one has

$$r(T)\to\int_0^\infty(2l+1)\mathrm{e}^{-l(l+1)\sigma}\mathrm{d}l\int_{-l}^{l}\mathrm{e}^{-\lambda^2\tau}\,\mathrm{d}\lambda$$
$$=-2\int_0^l\frac{1}{\sigma}\,\mathrm{d}\left\{\mathrm{e}^{-l(l+1)\sigma}\right\}\cdot\int_0^l\mathrm{e}^{-\lambda^2\tau}\,\mathrm{d}\lambda$$
$$=\frac{2}{\sigma}\left[-\mathrm{e}^{-l(l+1)\sigma}\int_0^l\mathrm{e}^{-\lambda^2\tau}\,\mathrm{d}\lambda\Big|_0^\infty+\int_0^\infty\mathrm{e}^{-l(l+1)\sigma-l^2\tau}\,\mathrm{d}l\right]$$
$$=\frac{2}{\sigma}\int_0^\infty\mathrm{e}^{-l(l+1)\sigma-l^2\tau}\,\mathrm{d}l\fallingdotseq\frac{2}{\sigma}\int_0^\infty\mathrm{e}^{-l^2(\sigma+\tau)}\mathrm{d}l=\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma}/(\sigma+\tau)^{\frac{1}{2}}$$

(The use of the integration variable $x=l\sqrt{\sigma}$ will justify the approximation made in the next to last expression.) Substituting (1) into (2), one obtains

$$r(T)=\pi^{\frac{1}{2}}\cdot\frac{8\pi^2AkT}{h^2}\cdot\left(\frac{8\pi^2CkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3}$$

This is simply equation (3.14) for the case $B=A$.

15. The vibrational partition function takes the form

$$v(T) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{hv}{kT} + x_{\mathrm{e}}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\frac{hv}{kT}\right]$$
$$= \exp\left\{-\frac{u}{2}+x_{\mathrm{e}}\frac{u}{4}\right\}\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left\{-nu+x_{\mathrm{e}}n(n+1)u\right\}, u = hv/kT \tag{1}$$

Calculation of the series is generally difficult, so that the calculation up to the first order in x_{e} will be given here. In the following the first factor in $v(T)$ will be omitted because it has nothing to do with specific heat.

$$v(T) = \sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-nu}\left\{1+x_{\mathrm{e}}n(n+1)u+\cdots\right\}$$
$$= \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-u}} + x_{\mathrm{e}}u\left\{\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\right)^2 - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\right\} - \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-u}} + \cdots$$
$$= \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-u}}\left[1+2x_{\mathrm{e}}u\frac{\mathrm{e}^{-u}}{(1-\mathrm{e}^{-u})^2}+\cdots\right] \tag{2}$$

Using the last expansion, one has

$$\log v(T) = \log v_0(T) + 2x_{\mathrm{e}}u\mathrm{e}^{-u}/\left(1-\mathrm{e}^{-u}\right)^2 + \cdots \tag{3}$$

and hence, from

$$C_{\mathrm{vib}} = R\frac{\partial}{\partial T}\left(T^2\frac{\partial}{\partial T}\log v\right) = Ru^2\frac{\partial^2}{\partial u^2}\log v$$

one obtains

$$C_{\mathrm{vib}} = R\frac{u^2\mathrm{e}^u}{(\mathrm{e}^u-1)^2}\left[1+\frac{2x_{\mathrm{e}}}{1-\mathrm{e}^{-u}}\left\{-2+u\left(1+3\mathrm{e}^{-u}+6\mathrm{e}^{-2u}\right)\right\}\right]$$

The second term in brackets is the correction term of order x_{e}. In the high temperature limit, $u \to 0$, one has

$$C_{\mathrm{vib}} \fallingdotseq R\left\{\left(1-\frac{1}{12}u^2+\frac{1}{240}u^4\right)+4x_{\mathrm{e}}\left(\frac{1}{u}+\frac{1}{80}u^3\right)\right\}$$

One sees that the correction term $4x_{\mathrm{e}}R(kT/hv)$ increases with the temperature. Note: In a cruder approximation, one defines the corrected characteristic temperature $\Theta_v = (hv/k)(1-2x_{\mathrm{e}})$ from the energy difference between the ground level ($n=0$) and the first excited level ($n=1$), and then replaces the system with a harmonic oscillator of the frequency defined above. For the H_2 molecule, one has $x_{\mathrm{e}} = 0.02685$ for the electronic ground state ${}^1\sum_g^+$, but the third order anharmonic term $y_{\mathrm{e}}\left(n+\frac{1}{2}\right)^3 hv$ will also be appreciable.

16. (i) The number of vibrational degrees of freedom = 9 (the total number of degrees of freedom $3\times 5 = 15$) - (the translational, and rotational degrees of freedom = 6).
(ii) At high temperatures one can separate the nuclear spin and the rotational motion. Putting s_{H} (nuclear spin of H) $= \frac{1}{2}, s_{\mathrm{C}} = 0$ (nuclear spin of $C^{12} = 0$) and the principal moments of inertia $A = B = C$, one obtains from (3.12) the partition function for this part $j_{\text{nuc-rot}}$

$$j_{\text{nuc-rot}} = \frac{1}{\gamma}(2s_{\text{C}}+1)(2s_{\text{H}}+1)^4 \pi^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 AkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 BkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{8\pi^2 CkT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

A methane molecule has four threefold axes and hence the symmetry number is $\gamma = 3 \times 4 = 12$.

(iii) The partition function for methane gas will be given by (cf. (3.1))

$$\mathrm{Z}_N(T,V) = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N} (j_{\text{nuc-rot}})^N \left(\prod_{i=1}^{9} - \frac{\mathrm{e}^{-hv_i/2kT}}{1-\mathrm{e}^{-hv_i/kT}}\right)^N \tag{2}$$

where the classical approximation is used for the translational and the rotational motion, and the harmonic oscillator approximation is used for the vibration. One can evaluate the Gibbs free energy $\bar{G} = F + pV, F = -kT \log Z_N$ (per mole) as

$$\bar{G}(T,p) = \bar{U}_0 + RT\log p - 4RT\log T + RT\sum_{i=1}^{9} \log\left(1-\mathrm{e}^{-hv_i/kT}\right) - RTi_0 \tag{3}$$

$$i_0 = \log\left\{\frac{(2\pi m)^{\frac{2}{3}}k^{\frac{3}{2}}}{h^3}\frac{8\pi^2(2\pi k)^{\frac{z}{2}}(ABC)^{\frac{1}{2}}}{h^3}\frac{(2s_{\text{C}}+1)(2s_{\text{H}}+1)^4}{\gamma}g_0\right\} \tag{4}$$

where $g_0 = 1$ is the degeneracy of the lowest electronic state, and i_0 is the chemical constant required.

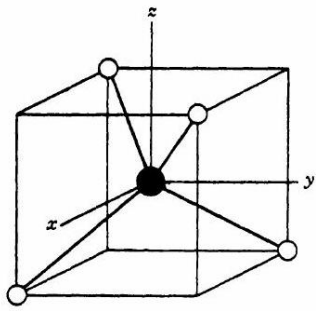
(iv) The changes in the thermodynamic functions for the substitution products are due to (a) the change in the fourth term in (3) caused by the changes in the frequencies corresponding to the difference in atomic mass, (b) the change in the total mass of the molecule, (c) the change of the factor $(ABC)^{\frac{1}{2}}$ in (4) due to the changes in the moments of inertia, (d) the change in the nuclear spins and (e) the change in the symmetry number. The discussion of (a) is cumbersome because it requires the theory of the normal mode and will be omitted here. The changes (b), (d) and (e) are tabulated below.

	m	γ	$\Pi(2s_n+1)$	$\Delta \boldsymbol{G}$
CH_4	16	12 (4 threefold axis)	$2^4 = 16$	0
CH_3D	17	3 (1 threefold axis)	$2^3 \cdot 3 = 24$	$-1.8827RT$
CH_2D_2	18	2 (1 twofold axis)	$2^2 \cdot 3^2 = 36$	$-2.7794RT$
CHD_3	19	3 (1 threefold axis)	$2 \cdot 3^3 = 54$	$-2.8605RT$
CD_4	20	12 (4 threefold axis)	$3^4 = 81$	$-1.9566RT$

In (c) one must calculate the principal moments of inertia. Considering that the mass of the **C** atom is large compared to that of the H and D atoms, and that the molecules have a high symmetry, one can assume that the center of mass lies at the position of the C atom even for molecules other than $\mathbf{CH}_4$ and CD_4. Hence the moment of inertia tensor can be assumed to be symmetric and the corresponding factor in (4) will be put as $\log A^{\frac{3}{2}}$. The ratio of A will be given approximately by

$$A(\mathrm{CH_4}) : A(\mathrm{CH_3D}) : A(\mathrm{CH_2D_2}) : A(\mathrm{CHD_3}) : A(\mathrm{CD_4}) \fallingdotseq 4:5:6:7:8$$

Note: A more rigorous calculation will not be very difficult. The structure of



the CH_4 molecule can be expressed as in the figure, with the C atom at the (body) center of the cube and 4 H atoms in the corners. Taking the origin at the body center and considering the length of a side of the cube to be 2, one
has the positions of the H atoms as $(1,1,1),(1,1,1),(\bar{1},\bar{1},\bar{1}),\bar{1},\bar{1},\bar{1})$. The matrix of the moment of inertia tensor T is given by

$$T = \sum_i m_i \left(r_i^2 \mathbf{1} - r_i r_i\right) + M\left(r_0^2 \mathbf{1} - r_0 r_0\right) \quad \left(r_0 = \sum m_i r_i / M, \quad M = \sum m_i\right)$$

where 1 is the unit matrix. Substituting values of the coordinates and the masses of H, D, and C atoms (1, 2 and 12), one gets the tensor for each molecule,

$$T\left(\mathrm{CH_4}\right) = \begin{pmatrix} 8 & 0 & 0 \\ 0 & 8 & 0 \\ 0 & 0 & 8 \end{pmatrix}$$

$$T\left(\mathrm{CH_3D}\right) = \begin{pmatrix} 10+\frac{2}{17} & -\frac{18}{17} & -\frac{18}{17} \\ -\frac{18}{17} & 10+\frac{2}{17} & -\frac{18}{17} \\ -\frac{18}{17} & -\frac{18}{17} & 10+\frac{2}{17} \end{pmatrix}$$

$$T\left(\mathrm{CH_2D_2}\right) = \begin{pmatrix} 12+\frac{4}{18} & -2 & 0 \\ -2 & 12+\frac{4}{18} & 0 \\ 0 & 0 & 12+\frac{4}{18} \end{pmatrix}$$

$$T\left(\mathrm{CHD_3}\right) = \begin{pmatrix} 14+\frac{2}{19} & -\frac{1}{19} & -\frac{1}{19} \\ -\frac{1}{19} & 14+\frac{2}{19} & -\frac{1}{19} \\ -\frac{1}{19} & -\frac{1}{19} & 14+\frac{2}{19} \end{pmatrix}$$

$$T\left(\mathrm{CD_4}\right) = \begin{pmatrix} 16 & 0 & 0 \\ 0 & 16 & 0 \\ 0 & 0 & 16 \end{pmatrix}$$

The value of the product ABC of the principal values can be given by the value of the determinant of the matrix T.
17. Assuming the classical approximation for molecular motion including the internal degrees of freedom, one has

$$f = g_{\mathrm{nuc}} \frac{V}{h^{3n}} \int \cdots \int \mathrm{e}^{-\varepsilon_p / kT} \Pi \, \mathrm{d}p \cdot \int \cdots \int \mathrm{e}^{-\varepsilon_q / kT} \Pi' \mathrm{d}q$$

for the partition function per molecule. Here g_{nuc} is the nuclear spin degeneracy, V is the volume of the container, n is the number of atoms in a molecule, ε_p is the sum of the kinetic energies of these atoms:

$$\varepsilon_p = \sum p_l^2 / 2m_l$$

and ε_q is the potential energy of the internal motion along the coordinate q. It is assumed that ε_q is invariant against substitution of isotopes, and hence the contribution to the partition

function is also invariant. The contribution
from the kinetic energy is given simply by $\prod_i (2\pi m_i kT/h^2)^{\frac{3}{2}}$. The equilibrium constant for the reaction

$$A + B + \cdots \quad \rightleftarrows \quad L + M + \cdots$$

is given by

$$K = \prod f_{\mathrm{L}} / \prod f_{\mathrm{A}}$$

(a generalization of example 3). The atoms which appear on both sides are exactly equal in total. Consequently, the atomic masses cancel out completely and K becomes independent of the isotopic mass. Hence chemical equilibrium cannot be shifted by isotopic substitution. Therefore chemical reactions cannot be used to separate isotopes under such conditions.
Note: At low temperatures, there will be some isotope effects in the chemical reaction and they can be utilized for isotope separation.
18. The second virial coefficient is given by $B(T) = -\frac{1}{2}\beta_1$ (3.24). From (3.32) and (3.33) one has $b_2 = \frac{1}{2}\beta_1$ and then

$$B(T) = \frac{1}{2}\int_0^\infty \left\{1 - \mathrm{e}^{-u(r)/kT}\right\} 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r \tag{1}$$

(a) $u(r) = \alpha/r^n (\alpha > 0, n > 3)$. A formula which can be obtained from (1) by means of integration by parts will be convenient:

$$B(T) = -\frac{2\pi}{3kT}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-u(r)/kT}\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r} r^3 \, \mathrm{d}r = \frac{2\pi n\alpha}{3kT}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\alpha}{r^n kT}\right)\frac{\mathrm{d}r}{r^{n-2}}$$

Putting $x = \alpha/\left(r^n kT\right)$, one has the formula which contains the Γ-function $(n > 3)$,

$$B(T) = \frac{2\pi}{3}\left(\frac{\alpha}{kT}\right)^{3/n}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-x} x^{-3/n} \, \mathrm{d}x = \frac{2\pi}{3}\Gamma\left(\frac{n-3}{n}\right)\left(\frac{\alpha}{kT}\right)^{3/n} \tag{2a}$$

(b) One has immediately, then,

$$\begin{aligned} B(T) &= \frac{1}{2}\left\{\int_0^a 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r + \int_a^b \left(1 - \mathrm{e}^{u_0/kT}\right) 4\pi r^2 \, \mathrm{d}r\right\} \\ &= \frac{2\pi}{3}\left\{a^3 - \left(\mathrm{e}^{u_0/kT} - 1\right)\left(b^3 - a^3\right)\right\} = \frac{2\pi}{3}\left\{b^3 - \mathrm{e}^{u_0/kT}\left(b^3 - a^3\right)\right\} \end{aligned} \tag{2b}$$

The Joule-Thomson coefficient is given by

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left(T\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} - B\right) \tag{3}$$

Substituting (2a, b) into (3), one obtains

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{2\pi}{3}\Gamma\left(\frac{n-3}{n}\right)\cdot\left(\frac{3}{n} + 1\right)\cdot\left(\frac{\alpha}{kT}\right)^{3/n}/C_p \tag{4a}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{2\pi}{3}\left\{-b^3 + \left(1 + \frac{u_0}{kT}\right)\left(b^3 - a^3\right)\mathrm{e}^{u_0/kT}\right\}/C_p \tag{4b}$$

From (4a) one can see that $(\partial T/\partial p)_H < 0$ for case (a). This means the temperature increases by the Joule-Thomson expansion. In case (b), the potential will become repulsive for $u_0 = 0$. The Joule-Thomson coefficient becomes $(\partial T/\partial p)_H = -\frac{2}{3}\pi a^3$, which is negative as in case (a). For $u_0 > 0$, there is an attractive region of potential. At temperatures below a certain value, T_i, the second term in the bracket of (4b) surpasses the first term. Therefore one has $(\partial T/\partial p)_H > 0$, which means the temperature decreases due to Joule-Thomson expansion.

19. One has the equation H_2 (gas) $\rightarrow$ 2H (adsorbed) $+w$, where w means the energy change in the process - dissociation and adsorption - not including the zero point vibration. The free energy of the adsorbed phase is given by

$$F(N) = -kT \log \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} \left[2 \left(2 \sinh \frac{hv_\parallel}{2kT} \right)^{-2} \left(2 \sinh \frac{hv_\perp}{2kT} \right)^{-1} \mathrm{e}^{w/2kT} \right]^N ,$$

and hence

$$\mu_{\mathrm{H}}(\text{ adsorbed }) = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \log 2 \left(2 \sinh \frac{hv_\parallel}{2kT} \right)^{-2} (2 \sinh \frac{hv_\perp}{2kT} \Big)^{-1} \mathrm{e}^{w/2kT} + kT \log N/ (N_0 - N) \tag{1}$$

is the chemical potential of the adsorbed H atom. Here, 2 is the nuclear spin weight, $v_\perp$ and $v_\parallel$are the frequencies of vibration of the H atom perpendicular to and parallel to the adsorbing surface, N_0 is the number of the adsorbing centers and N is the number of the adsorbed H atoms. The condition for equilibrium between the hydrogen gas and the adsorbed hydrogen is given by

$$2\mu_{\mathrm{H}} \text{ (adsorbed)} = \mu_{\mathrm{H}_2} \text{ (gas)}$$

Here μ_{H_2} is given by

$$\mu_{\mathrm{H}_2} = -kT \left[\log \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \frac{kT}{p} + \log 2^2 \frac{8\pi^2 IkT}{2h^2} \left\{ 2 \sinh \frac{hv}{2kT} \right\}^{-1} \right] \tag{2}$$

where I is the moment of inertia of the H_2 molecule and v is the frequency of vibration. From (1) and (2) one obtains

$$\frac{N}{N_0 - N} = Ap^{\frac{1}{2}}, \quad \text{or} \quad \frac{N}{N_0} = \frac{Ap^{\frac{1}{2}}}{1 + Ap^{\frac{1}{2}}},$$

$$A = \frac{h^{\frac{3}{2}}}{(2\pi)^{\frac{7}{7}} m^{\frac{2}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}} I^{\frac{1}{2}}} \frac{(2 \sinh hv/2kT)^{\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{w/2kT}}{(2 \sinh hv_\perp/2kT) \left(2 \sinh hv_\parallel/2kT \right)^2}$$

$$\fallingdotseq \frac{h^{\frac{\pi}{2}}}{(2\pi)^{\frac{7}{7}} m^{\frac{7}{2}} (kT)^{\frac{7}{I}} I^{\frac{1}{2}}} \exp \left\{ \left(\frac{1}{4} hv - \frac{1}{2} hv_\perp - hv_\parallel + \frac{1}{2} w \right) /kT \right\},$$

where the last expression gives the approximate form assuming such a high vibration frequency that only the zero point vibration may be considered.

20. From the Helmholtz free energy of the system $F(N, T, V)$, one has for $N \gg 1$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = F(N+1, T, V) - F(N, T, V) = -kT \log \frac{Z(N+1, T, V)}{Z(N, T, V)}$$

or, by (3.18),

$$\mathrm{e}^{-\mu/kT} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Q(N+1, T, V)}{Q(N, T, V)} \tag{1}$$

Let the particles which appear in $Q(N+1,T,V)$ of the numerator be numbered as $0,1,2,...,N$. One has from (3.20)
thus

$$U(0,1,\cdots,N)=\sum_{i=1}^{N}u_{0i}+U(1,2,\cdots,N) \tag{2}$$

$$\mathrm{e}^{-U(0,1,\cdots,N)/kT}=\mathrm{e}^{-U(1,2,\cdots,N)/kT}\prod_{i=1}^{N}(1+f_{0i})$$

From (3.19)

$$\begin{aligned}Q(N+1,T,V)=&\frac{1}{(N+1)!}\int\cdots\int\mathrm{e}^{-U(0,1,\cdots,N)/kT}\,\mathrm{d}x_0\,\mathrm{d}y_0\,\mathrm{d}z_0\,\mathrm{d}x_1\cdots\,\mathrm{d}z_N\\ =&\frac{1}{N+1}\iiint\,\mathrm{d}x_0\,\mathrm{d}y_0\,\mathrm{d}z_0\frac{1}{N!}\int\cdots\int\mathrm{e}^{-U(1,2,\cdots,N)/kT}\times\\ &\times\prod_{i=1}^{N}(1+f_{0t})\,\mathrm{d}x_1\cdots\,\mathrm{d}z_N\end{aligned} \tag{3}$$

In the expansion of the product of the $1+f_{0i}$, there will be $N!/(N-n)!n!$terms of the product of nf_{0i} 's and these give the same contribution to Q because of the identity of the particles.

$$Q(N+1,T,V)$$

$$=\frac{V}{N+1}\sum_{n=0}^{N}\frac{1}{(N-n)!n!}\int\cdots\int\mathrm{e}^{-U(1,\cdots,N)/kT}\prod_{i=1}^{n}f_{0i}\,\mathrm{d}x_1\cdots\,\mathrm{d}z_N$$

On the other hand, the probability $P_n(x_1,...,z_n)\,\mathrm{d}x_1...\,\mathrm{d}z_n$ that a particular set of particles $(1,2,...,n)$ falls into the region $(x_1,x_1+\mathrm{d}x_1),...(x_n,x_n+\mathrm{d}x_n)$ is given by
$P_n(x_1,\cdots,z_n)=\frac{1}{Q(N,T,V)}\frac{1}{N!}\int\cdots\int\mathrm{e}^{-U(1,2,\cdots,N)/kT}\,\mathrm{d}x_{n+1}\cdots\,\mathrm{d}z_N$.
A similar probability for unspecified n particles $v^{-n}F_n(x_1,...,z_n)\,\mathrm{d}x_1...\,\mathrm{d}z_n$ is given by

$$\begin{aligned}\frac{1}{v^n}F_n(x_1,\cdots,z_n)&=N(N-1)\cdots(N-n+1)P_n(x_1,\cdots,z_n)\\ &=\frac{N!}{(N-n)!}P_n(x_1,\cdots,z_n)\end{aligned} \tag{6}$$

Substituting (4), (5) and (6) into (1) one obtains the required result, using $V/(N+1)\fallingdotseq V/N=v$ for the first factor in (4).
21. Substituting (3.31) and (3.30) into (2.25) and (2.26)

$$\log Z_N=\log\Xi-N\log\lambda,\quad N=\lambda\partial\log\Xi/\partial\lambda$$

one has

$$\log Z_N=V\sum_{l=1}^{\infty}b_l\zeta^l-N\log\zeta+N\log\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}j \tag{1}$$

$$\sum_{l=1}^{\infty}lb_l\zeta^l=N/V\equiv v^{-1} \tag{2}$$

Noting that $b_1 = 1$, one can rewrite (2) as

$$\zeta + 2b_2\zeta^2 + \cdots = v^{-1}, \text{ thus } \zeta = v^{-1} - 2b_2\zeta^2 + \cdots \tag{3}$$

The first term gives the result for the ideal gas. One can proceed with the next approximation in the following way. By successive approximation one obtains

$$\zeta = v^{-1} - 2b_2v^{-2} + \cdots \tag{4}$$

Substituting this into (1), one finds

$$F = -kT \log Z_N$$

$$\begin{aligned}
&= -NkT \left[v \left\{ \zeta + b_2\zeta^2 + \cdots \right\} - \log v^{-1} \left(1 - 2b_2v^{-1} + \cdots \right) + \log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} j \right] \\
&= -NkT \left[\left(1 - b_2v^{-1} + \cdots \right) + \left(2b_2v^{-1} + \cdots \right) + \log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} jv \right] \\
&= -NkT \left[\log \left(\frac{2\pi mhT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} jv + \left\{ 1 + b_2v^{-1} + \cdots \right\} \right]
\end{aligned} \tag{5}$$

Hence

$$p = -\frac{\partial F}{N\partial v} = \frac{kT}{v} \left\{ 1 - b_2v^{-1} + \cdots \right\} \tag{6}$$

$$G = F + pV = -NkT \left[\log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} jv + 2b_2v^{-1} + \cdots \right] \tag{7}$$

and

$$\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v \\
&= Nk \left[\log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) jv + \frac{3}{2} + T\frac{\partial}{\partial T}(\log j) + 1 + \frac{\partial}{\partial T}(Tb_2) \cdot v^{-1} + \cdots \right]
\end{aligned} \tag{8}$$

$$U = F + TS = NkT \left[\frac{3}{2} - T\frac{\partial}{\partial T}(\log j) + T\frac{\partial b_2}{\partial T}v^{-1} + \cdots \right] \tag{9}$$

$$H = G + TS = NkT \left[\frac{s}{2} - T\frac{\partial}{\partial T}(\log j) - \left(b_2 - T\frac{\partial b_2}{\partial T} \right) v^{-1} + \cdots \right] \tag{10}$$

$$C_V = \frac{3}{2}Nk + C_{\text{i}} + \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2\frac{\partial b_2}{\partial T} \right) v^{-1} + \cdots \tag{11}$$

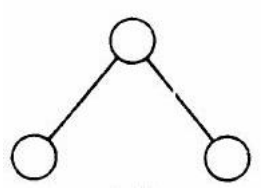
$$C_p = \frac{5}{2}Nk + C_{\text{i}} + \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T^3\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{b_2}{T} \right) \right\} v^{-1} + \cdots \tag{12}$$

Note: Consider these equations for the cases given in problem 18.

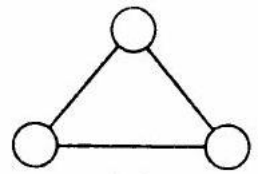
22. From definition (3.26), one knows that b_3 corresponds to a group of diagrams which can be obtained by connecting three molecules $1, 2, 3$ with the bond f_{ij} in all possible ways. The number of proto-types of the diagram mentioned

above is 2 as shown in the figure. The number of distributions of $1, 2, 3$ in type (A) is three and in type (B) is one. Hence one has

$$b_3 = \frac{1}{3!V} \iiint \{f_{12}f_{13} + f_{23}f_{21} + f_{31}f_{32} + f_{12}f_{23}f_{31}\} \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_3 \tag{1}$$



(Λ)



(B)

The terms of type (A) contribute the same values to the integral. For instance, $f_{12}f_{13}$ can be integrated over $\boldsymbol{r}_2$ and $\boldsymbol{r}_3$ independently and yields the value ${\beta_1}^2$. Hence one obtains from (1)

$$b_3 = \frac{1}{6}\left\{3\beta_1^2 + 2\beta_2\right\} = \frac{1}{2}\beta_1^2 + \frac{1}{3}\beta_2$$

where β_1 and β_2 are given in the problem.

Note: For cluster integrals higher than the third order, the analysis is made in a similar way. Each term in the cluster integral containing l molecules corresponds to a diagram which is obtained by connecting l molecules by means of the bond f_{ij}. A diagram will be called reducible if it can be split into two parts by cutting one bond. In a reducible diagram, the integration can be done independently on both sides of the bond which is cut in the reduction (Fig. 3.2.). Using the reduction of the reducible diagram to the simplest possible diagram, one can express a cluster integral as a combination of irreducible cluster integrals. Here an irreducible cluster integral means the integral re-defined by

$$\beta_k = \frac{1}{k!V} \int \cdots \int \sum_{\substack{k+1 \geq 1 > j \geq 1 \\ \text{summation over hosed iagrams} \\ \text{which cannot be reduced}}} f_{ij} \cdot \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \cdots \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{k+1}$$

β_1 and β_2 earlier in the problem are simple examples of β_k. One can verify the relation

$$b_l = \frac{1}{l^2} \sum_{\substack{n \\ \sum n_k = l-1}} \prod_k \frac{(l\beta_k)^{n_k}}{n_k!}$$

and derive relation (3.34) [cf. J. E. Mayer and M. G. Mayer, Statistical Mechanics (John Wiley and Sons, New York, 1940)].

6.6 Other Effects of Quantum Gases (after Kubo)

This chapter is intended to provide a deeper understanding of Fermi- and Bose-statistics and to develop further applications to real physical problems. Fermi- and Bose-statistics exhibit characteristic features which are different from classical Boltzmann statistics when the condition

$$\frac{N}{V} \gtrsim \frac{(2\pi mkT)^{\frac{7}{2}}}{h^3}$$

is fulfilled. In other words, quantum mechanical effects appear at low temperatures and high densities. Particularly important applications are those involving electrons in solids.

6.6.1 4.1. Fundamental Formulae of Fermi-Statistics

In a fermion system † the average occupation number of a one-particle state τ is given by

$$\bar{n}_{\mathrm{r}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\mathcal{E}_\tau - \mu)/kT} + 1} \tag{4.1}$$

(see §1.15), where ε_τ is the energy of the quantum state τ and μ is the chemical potential. For the Fermi distribution, μ is sometimes called the Fermi level or the Fermi potential (sometimes the Fermi energy, which is not very suitable but which is becoming more common). If the total energy of the system is simply the sum of the one-particle energies, then the average total energy E is

$$E = \sum_\tau \varepsilon_\tau \bar{n}_\tau = \sum_\tau \frac{\varepsilon_\tau}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} + 1} \tag{4.2}$$

The total number of particles in the system is

$$N = \sum_\tau \bar{n}_\tau = \sum_\tau \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} + 1} \tag{4.3}$$

and the free energy is given by

$$F = N\mu - kT \sum_\tau \log\left(1 + \mathrm{e}^{-(\varepsilon_\tau - \mu)/kT}\right) \tag{4.4}$$

Equations (4.1)-(4.3) can be interpreted in the following different ways:

1. When T and μ are given (when the system is in contact with a heat reservoir and a particle reservoir), (4.1) gives the average occupation number of each one-particle state, (4.2) the average total energy, and (4.3) the average total number of particles in the system.

2. When T and N are given, μ is determined from (4.3) as a function of T and N. Then (4.1) and (4.2) give the average occupation number and the average total energy, respectively.

3. When E and N are given, T and μ can be found from equations (4.2) and (4.3) as functions of E and N. Then (4.1) will give the average occupation number.

One-particle state density: Let V be the volume of the space in which the particles are confined. When V is made larger and larger, the one-particle levels become more and more densely distributed. For a volume sufficiently large the number of states which have energies between ε and $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ may be written as

$$D(\varepsilon)\Delta\varepsilon$$

which defines the one-particle state density $D(\varepsilon)$.
In terms of the state density, equations (4.2)-(4.4) can be written as

[0]† Particles which obey Fermi-statistic are called fermions.

$$E = \int \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon$$
$$N = \int f(\varepsilon) D(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon$$
$$F = N\mu - kT \int D(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \log\left(1 + \mathrm{e}^{-(\varepsilon-\mu)/kT}\right)$$

where

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \quad (\beta = 1/kT) \tag{4.5}$$

6.6.2 4.2. Fermi Distribution Function

The function $f(\varepsilon)$ defined by (4.5) is called the Fermi distribution function. Figure 4.1 shows the form of this function when plotted against ε. In the limit of $T \to 0$, this looks like a sharp step, but at finite temperatures the step is broadened with widths of about kT on both sides of $\varepsilon = \mu$. Figure 4.2 shows examples of $D(\varepsilon)f(\varepsilon) \cdot \varepsilon_0 (= 0)$ is the lowest energy of the one-particle states.
(a) $T = 0°\mathrm{K}$: The value μ_0 of μ at $0°\mathrm{K}$ is determined by

$$N = \int_{\varepsilon_0}^{\mu_0} D(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = \text{ the shaded area of curve a.}$$

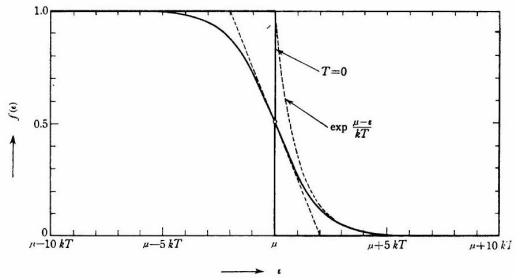
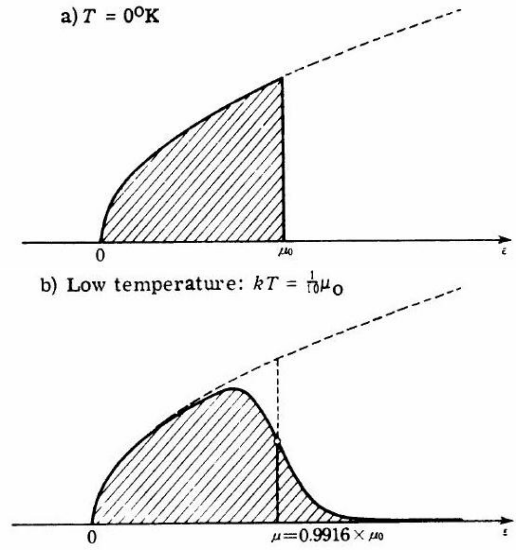


Fig. 4.1. Fermi distribution function.
a) $T = 0°\mathrm{K}$



c) High temperature: $kT = 5\mu_0$

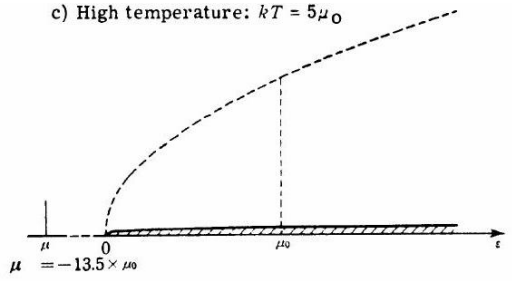


Fig. 4.2. ($\varepsilon_0 = 0$).

μ_0 is the Fermi level (Fermi potential) at 0°K, and

$$E_0 = \int_{\varepsilon_0}^{\mu_0} \varepsilon D(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon$$

is the lowest energy of the total system.

(b) $T \neq 0, T \ll T_0, T_0 = (\mu_0 - \varepsilon_0)/k$ (low temperatures): The value of μ is determined by the condition that

$$N = \int D(\varepsilon) f(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = \text{ the shaded area of curve b.}$$

Thus μ is a function of T and is called the Fermi level at T°K. At low temperatures, μ is greater than ε_0 as is indicated in Figure 4.2.

(c) $T \neq 0, T \gg T_0$ (high temperatures): At sufficiently high temperatures μ becomes smaller than ε_0 as indicated in Figure 4.2c. In this case, the Fermi distribution may be replaced by the Boltzmann distribution (classical limit).

Formulae for degenerate cases: Let $g(\varepsilon)$ be a function which is continuous and repeatedly differentiable at $\varepsilon = \mu$, and furthermore which varies rather slowly in the interval $|\varepsilon - \mu| \lesssim kT$. Then one has

$$\int_{\varepsilon_0}^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = \int_{\varepsilon_0}^{\mu} g(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2 (kT)^2}{6} g'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 g'''(\mu) + \cdots \tag{4.6a}$$

or

$$-\int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varphi(\varepsilon) \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\varepsilon} \, \mathrm{d}\varepsilon = \varphi(\mu) + \tfrac{\pi^2}{6} (kT)^2 \varphi''(\mu) + \tfrac{7\pi^4}{360} (kT)^4 \varphi^{(\mathrm{IV})}(\mu) + \cdots,$$

with $\varphi' = g, \quad \varphi(\varepsilon_0) = 0.$

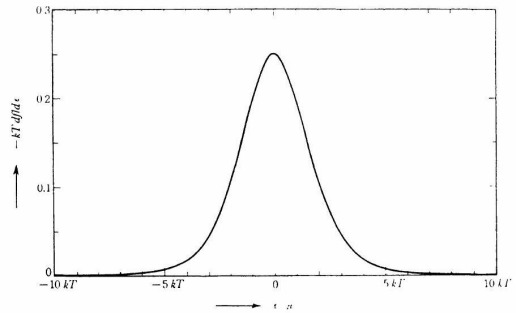


Fig. 4.3. Graph of $- - kT \, \mathrm{d}f/\mathrm{d}\varepsilon$.

Proof: Consider the integral

$$I = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} f(\varepsilon) \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\varepsilon} \, \mathrm{d}\varepsilon = f(\varepsilon)\varphi(\varepsilon)\big|_{\varepsilon_0}^{\infty} - \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varphi(\varepsilon) \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\varepsilon} \, \mathrm{d}\varepsilon = -\int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varphi(\varepsilon) \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\varepsilon} \, \mathrm{d}\varepsilon \tag{4.7}$$

where we assumed that $\varphi(\varepsilon_0) = 0$. Now the function

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\varepsilon} = -\frac{\beta}{\{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1\}\{\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)}+1\}}$$

takes on only very small values outside of the region $|\varepsilon - \mu| \lesssim kT$ (see Fig. 4.3). One may thus expand $\varphi(\varepsilon)$ as

$$\varphi(\varepsilon) = \varphi(\mu) + (\varepsilon-\mu)\varphi'(\mu) + \frac{1}{2}(\varepsilon-\mu)^2\varphi''(\mu) + \cdots$$

insert it into (4.7), and integrate term by term.
In integration the lower limit ε_0 of the integrals may be reduced to $-\infty$ without any appreciable change of the results (strong degeneracy). The necessary formulae for integration are

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon = -1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon-\mu)^n \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon = 0 \quad (n = \text{ odd })$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon-\mu)^n \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon = -\frac{1}{kT}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\varepsilon-\mu)^n \mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{\{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1\}^2}\,\mathrm{d}\varepsilon$$

$$= -(kT)^n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n \mathrm{e}^x\,\mathrm{d}x}{(\mathrm{e}^x+1)^2}$$

$$= -2(kT)^n n!\left(1-2^{-n+1}\right)\zeta(n) \quad (n = \text{ even })\dagger,$$

where

$$\zeta(n) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-n}, \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

are the Riemann ζ functions. With these formulae put into (4.7), one gets

$$I = \varphi(\mu) + \sum_{r=1}^{\infty} 2\cdot\left(1-2^{1-2r}\right)\zeta(2r)(kT)^{2r}\varphi^{(2r)}(\mu)$$

By putting $g = \varphi'(\varepsilon)$ one obtains (4.6a).
Fermi potential $\mu(T)$ at low temperatures: The formula (4.6) has many applications which will be given as problems. One useful result is

$$\mu = \mu_0\left\{1 - \frac{\pi^2}{6}\frac{\mathrm{d}\log D(\mu_0)}{\mathrm{d}\log\mu_0}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\} \tag{4.8}$$

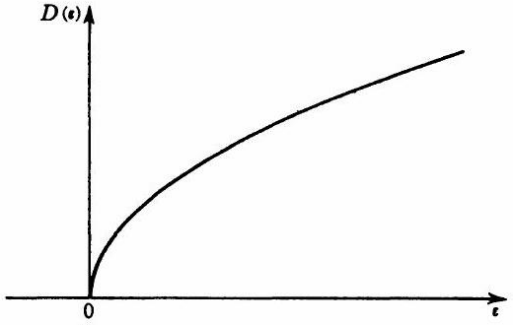
6.6.3 4.3. Electronic Energy Bands in Crystals

Free electrons have a simple state density function:
$D(\varepsilon) = 2\frac{4\pi V}{h^3}p^2\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\varepsilon}$ $(\varepsilon = p^2/2m$, the factor 2 being the spin degeneracy)

$$= \frac{8\pi V}{h^3}\left(2m^3\varepsilon\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.9}$$

which is a parabola as shown in Figure 4.4.

Fig. 4.4. Density of states curve for free electrons.



$$+ \int_0^\infty \frac{x^n \mathrm{e}^x \, \mathrm{d}x}{(\mathrm{e}^x+1)^2} = -\int_0^\infty x^n \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\frac{1}{\mathrm{e}^x+1}\right)\mathrm{d}x = n\int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{\mathrm{e}^x+1}\,\mathrm{d}x$$

$$= n\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^k \int_0^\infty x^{n-1}\mathrm{e}^{-(k+1)x}\,\mathrm{d}x = n!\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{(k+1)^n}$$

$$= n!\left\{\sum_{l=\text{odd}}\frac{1}{l^n} - \sum_{l=\text{even}}\frac{1}{l^n}\right\} = n!\left\{\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{l^n} - 2\sum_{l=\text{ even}}\frac{1}{l^n}\right\}$$

$$= n!\left(1-\frac{2}{2^n}\right)\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{l^n} = n!\left(1-2^{1-n}\right)\zeta(n)$$

Electrons in crystalline solids have more complicated state densities, being influenced by the periodicity of the crystal. As a consequence the state density curve will generally split into many groups as shown schematically by Figure 4.5. This kind of structure is called the band structure of crystalline

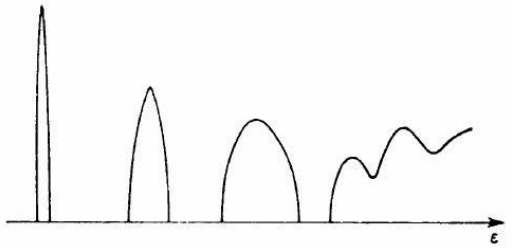


Fig. 4.5.

electrons. The detailed structure of bands is characteristic of each particular solid.

Detailed explanation of the reason why such band structures are produced is beyond the scope of the present book, so that only a brief note may be added here. As is well known, electrons in an isolated atom have discrete energy levels. When the atoms are brought together to form a crystal, each electron will no longer belong to a particular atom but it is shared, so to sfeak, by all the atoms in the crystal. Therefore, electrons in a crystal have the dual nature of atomic and of free electron character, and so the discrete atomic energy levels are broadened to have a certain width of energy. This qualitatively explains the origin of bands. Generally, the low energy bands have a clear correspondence to atomic levels, but the higher bands easily overlap so that the correspondence becomes not so simple.

6.6.4 4.4. Holes

$$\bar{n}'_{\mathrm{t}} = 1 - \bar{n}_{\mathrm{t}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{-\left(-\overline{\varepsilon_{\mathrm{t}} - \mu)/k\bar{T}}\right.} + 1} \tag{4.10}$$

represents the probability that the one-particle state is not occupied. Taking the condition in which all the states are occupied as the standard, we may say that the state τ is occupied by a hole when it is not occupied by an electron. In this way, holes may be considered as particles if the particles are fermions.

For a system of electrons, if a one-electron state with momentum $\boldsymbol{p}$ and energy $\varepsilon(\boldsymbol{p})$ is not occupied, there exists a hole with

charge:	$e' = +\lvert e\rvert$,
momentum:	$\boldsymbol{p}' = -\boldsymbol{p}$,
energy:	$\varepsilon'(\boldsymbol{p}') = \text{ const. } - \varepsilon(\boldsymbol{p})$,
Fermi potential:	$\mu' = \text{ const. } - \mu$.

The statistical distribution of the holes is then described by the Fermi distribution function

$$\bar{n}'_{\boldsymbol{p}'} = \frac{1}{\exp\left\{\left(\varepsilon'_{\boldsymbol{p}'} - \mu\right)/kT\right\} + 1} \tag{4.12}$$

Figures 4.6 and 4.7 show two situations where a certain band is fully occupied

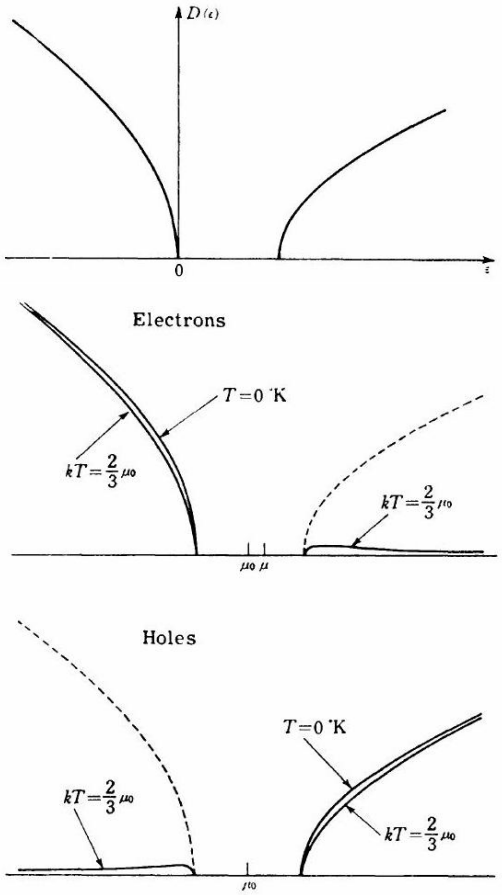


Fig. 4.6.

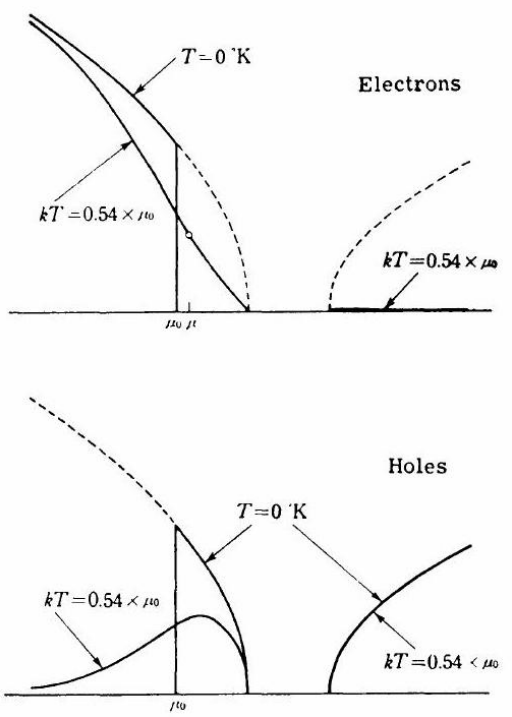


Fig. 4.7.

or nearly filled at 0°K. At higher temperatures electrons are distributed both in the lower and in the upper bands. These distributions are represented in the figure either in terms of electrons or holes. It is convenient to use the concept of electron distribution for the upper band and that of holes for the lower band.

6.6.5 4.5. Semiconductors

One of the important applications of Fermi-statistics is the problem of semiconductors. Examples are given as problems, but some fundamental concepts are introduced here.

Intrinsic semiconductors are those materials which have completely filled bands (filled bands, sometimes called valence bands) and completely vacant bands (sometimes called conduction bands) at 0°K. At finite temperatures electrons are excited from the lower bands to the upper bands. Both the electrons and the holes thus created in the upper and lower bands give rise to electrical conduction. Therefore a crystal which is an insulator at 0°K becomes a conductor at higher temperatures.

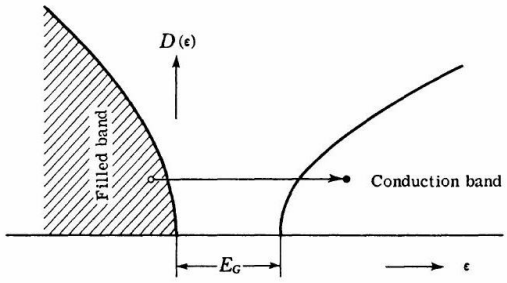


Fig. 4.8. Intrinsic semiconductor.

The temperature at which conduction appears depends on the energy gap E_G between the filled band and the conduction band.

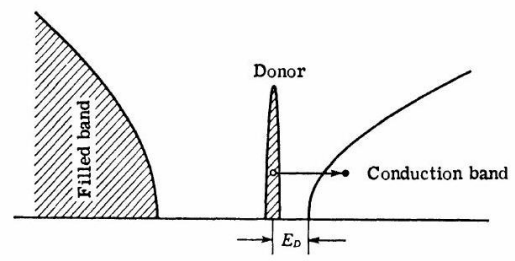


Fig. 4.9.

Impurity semiconductors: Some crystals with a relatively large energy gap may exhibit good conductivity at relatively low temperatures only when they contain impurities. The reason is that the impurities produce new levels in the energy gap between the filled band and the conduction band. There are two types of such impurity semiconductors:
N-type semiconductors have impurity levels which are filled by electrons
at 0°K. At higher temperatures electrons are excited from these levels to the conduction band and electric conduction appears due to these conduction electrons. These impurity levels are called donors. Example: Ge containing P or As (see Fig. 4.9).

P-type semiconductors have impurity levels which are not occupied by electrons at 0°K. At finite temperatures, electrons are excited from the filled band to these levels, thus producing holes in the filled band. These holes give rise to conduction. These impurity levels are called acceptors. Examples: Ge containing B or Al (see Fig. 4.10).

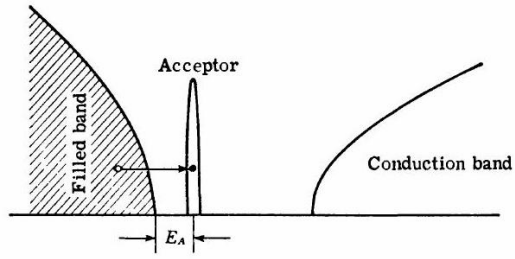


Fig. 4.10.

Effective mass of electrons and holes: The energy of an electron in the conduction band or that of a hole in the filled band is generally a rather complicated function of its momentum. Usually, however, one deals only with electrons which are at the bottom of the conduction band or holes at the top of the filled band, for which simple approximations of the type

$$\begin{aligned} \varepsilon(p) &= E_G + \frac{1}{2m_{\mathrm{e}}^*}p^2, \quad \text{(electrons)} \\ \varepsilon'(p') &= \frac{1}{2m_{\mathrm{h}}^*}\vec{p}'^2, \quad \text{(holes)} \end{aligned} \tag{4.13}$$

may be used. This implies that electrons in the conduction band behave like free electrons with a mass m_{e}^* and holes in the filled bands behave like free positrons with a mass m_{h}^* and charge $|e|$. The m_{e}^* and m_{h}^* are called the effective masses. More generally, the effective mass is a tensor quantity and is a function of the momentum. When (4.13) is assumed, the state density $D(\varepsilon)$ becomes a parabola as function of the energy just like that for free electrons (Fig. 4.11).

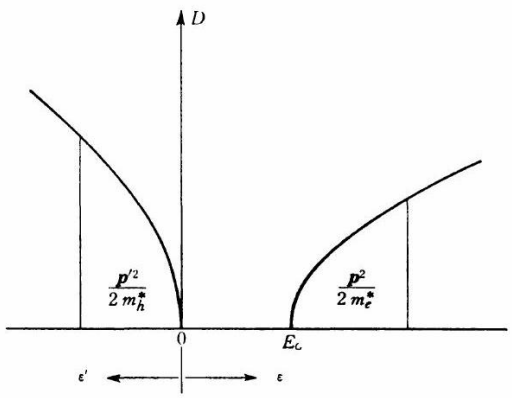


Fig. 4.11.

6.6.6 4.6. Bose-Statistics. Liquid Helium

For bosons one has the formulae

$$\bar{n}_\tau = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} - 1} \tag{4.14}$$

$$E = \sum^{\varepsilon_\tau \bar{n}_\tau} = \sum_\tau \frac{\varepsilon_\tau}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} - 1} \tag{4.15}$$

$$N = \sum_\tau \bar{n}_\tau = \sum_\tau \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} - 1} \tag{4.16}$$

$$F = N\mu + kT \sum_\tau \log\left(1 - \mathrm{e}^{-(\varepsilon_\tau - \mu)/kT}\right) \tag{4.17}$$

(see 1.15). In most cases the particle number N is given so that equation (4.16) determines μ as a function of T and N/V. The function

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} \tag{4.18}$$

is called the Bose distribution function. As shown in Fig. 4.12, $f(\varepsilon)$ becomes infinite as $\varepsilon \to \mu$. Therefore, if the lowest value of the one-particle energy is chosen as zero, one must have

$$\mu \leqq 0 \tag{4.19}$$

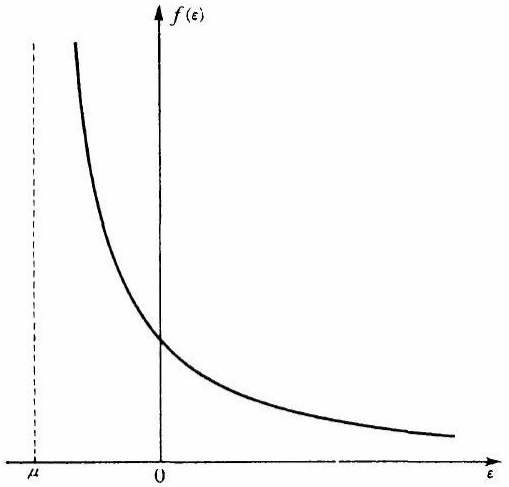


Fig. 4.12. Bose distribution function.

When the condition $|\mu| \gg kT$ is satisfied, the system is nondegenerate so that the Bose-statistics may be replaced by Boltzmann statistics. When the condition

$$|\mu| \sim kT \tag{4.20}$$

is fulfilled, there is a remarkable degeneracy. This condition may be expressed as

$$\frac{N}{V} \gtrsim \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

for free particles. Only helium atoms can satisfy this condition among really existent bosons since their mass is light and the density of liquid helium is, on the one hand, sufficiently high for the left-hand side to be large and, on the other hand, sufficiently low for it to be considered to be a gas.

Liquid helium II. Helium gas liquefies at 4.22°K. When this is cooled down it makes a second order phase change at 2.19°K, where it reveals an anomalous specific heat. The phase above this transition temperature is called liquid helium I and that below it liquid helium II. Liquid helium II is a very peculiar fluid and is in fact a quantum liquid. That is to say, some quantum effects show up on a macroscopic scale. A detailed explanation of this is out of place here, but it will be only remarked, in passing, that this transition (λ-transition) is often interpreted essentially as a result of a Bose-Einstein condensation which is the strongest degeneracy effect of a boson system.

6.6.7 Examples

1

Calculate the Fermi potential μ and the internal energy E of an ideal Fermi gas composed of particles of spin $\frac{1}{2}$ up to terms of the order T^4 when the degeneracy is sufficiently high.

Solution

The state density $D(\varepsilon)$ for a free particle in a box of volume V is given in problem 2.6 as

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \frac{2V}{h^3}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\int_0^{\varepsilon} 4\pi p^2 \,\mathrm{d}p \quad \left(p^2 = 2m\varepsilon\right) \\ &= 2 \cdot 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{1}$$

where the factor 2 has appeared due to the spin degeneracy. At 0°K the energy states are completely occupied up to the level $\varepsilon = \mu_0$ which is cetermined by the relation

$$\int_0^{\mu_0} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\mu_0} \sqrt{\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{8\pi}{3} V \left(\frac{2m}{h^2}\mu_0\right)^{\frac{3}{2}} = N \tag{2}$$

or

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

where N is the total number of particles. Hence one has

$$D(\varepsilon) = \frac{3}{2} N \varepsilon^{\frac{1}{2}} / \mu_0^{\frac{3}{2}} \tag{3}$$

At finite temperatures one should use the formula (4.3):

$$\int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = \frac{3}{2} N \mu_0^{-\frac{3}{2}} \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} f(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = N. \tag{4}$$

Using the formula (4.6a) with $\varepsilon_0 = 0, g(\varepsilon) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}$ one obtains

$$\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \frac{7\pi^4}{640}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \cdots\right\} = 1 \tag{5}$$

or

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 \left\{1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \frac{7\pi^4}{640}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \cdots\right\}^{-\frac{2}{3}} \\ &= \mu_0 \left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \frac{\pi^4}{720}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \cdots\right\} \end{aligned} \tag{6}$$

In the first approximation one obtains

$$\mu = \mu_0 \left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\}$$

and in the second approximation one has

$$\mu = \mu_0 \left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 - \frac{\pi^4}{80}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4 + \cdots\right\} \tag{7}$$

For the internal energy E one has

$$E = \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{N}{\mu_0^{\frac{z}{2}}} \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} f(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \tag{8}$$

by (4.2′). Using (4.6a) with $g(\varepsilon) = \varepsilon^{\frac{2}{2}}$, one obtains

$$E = \frac{3}{5} N \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{\frac{3}{2}} \mu \left\{1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 - \frac{7\pi^4}{384}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \cdots\right\} \tag{9}$$

so that

$$E = \frac{3}{5} N \mu_0 \left\{1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 - \frac{\pi^4}{16}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4 + \cdots\right\} \tag{10}$$

by equation (7).

NOTE: In Figure 4.17 the graphs of $\mu = \mu_0$ and $\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{1}{12}\pi^2 \left(kT/\mu_0\right)^2\right)$ are given.

2.

Show that the specific heat C_V of an ideal Fermi gas is given by

$$C_V = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 T D(\mu_0)$$

at sufficiently low temperatures. Here $D(\varepsilon)$ is the state density for one particle.

Solution

From equation (4.3') one obtains, at 0°K

$$\int_0^{\mu_0} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = N \tag{1}$$

and, at T°K

$$\int_0^{\infty} D(\varepsilon) f(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = N \tag{2}$$

Using (4.6a), one obtains

$$N = \int_0^{\mu} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{1}{6}\pi^2 (kT)^2 D'(\mu) + \cdots \tag{3}$$

Subtracting (1) from (3) we have

$$\int_{\mu_0}^{\mu} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 D'(\mu) + \cdots = 0 \tag{4}$$

At sufficiently low temperatures, one can expect $\mu - \mu_0 \ll \mu_0, \mu$ and hence one can approximate equation (4) by

$$(\mu - \mu_0) D(\mu_0) + \frac{1}{8}\pi^2 (kT)^2 D'(\mu_0) + \cdots = 0$$

Hence one has

$$\mu \fallingdotseq \mu_0 - \frac{1}{6}\pi^2 (kT)^2 \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon} \log D(\varepsilon)\right)_{\varepsilon=\mu_0} \tag{5}$$

On the other hand, one obtains

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \int_0^{\mu} \varepsilon D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{1}{6}\pi^2 (kT)^2 \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\varepsilon D(\varepsilon)\right)_{\varepsilon=\mu} + \cdots \tag{6}$$

by the use of (4.6a). Here one can also use the approximation

$$\int_0^{\mu} \varepsilon D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \fallingdotseq \int_0^{\mu_0} \varepsilon D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + (\mu - \mu_0)\mu_0 D(\mu_0) \fallingdotseq \int_0^{\mu_0} \varepsilon D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon - \frac{1}{\delta}\pi^2 (kT)^2 \mu_0 D'(\mu_0)$$

So, finally, one has

$$E \fallingdotseq \int_0^{\mu_0} \varepsilon D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon + \frac{1}{6}\pi^2(kT)^2 D\left(\mu_0\right) \tag{7}$$

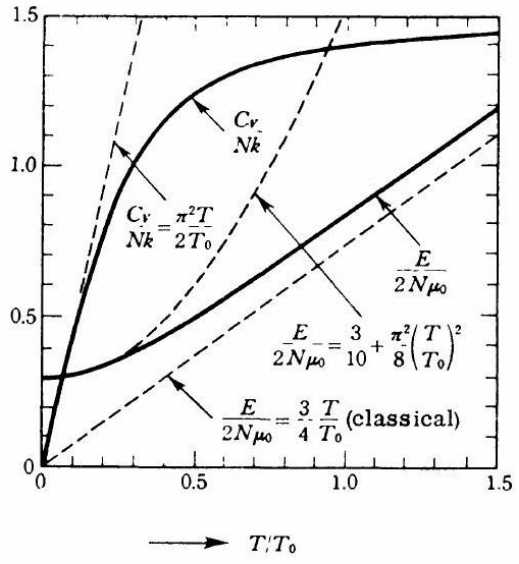


Fig. 4.13.

and hence

$$C_V = (\partial E/\partial T)_V \fallingdotseq \frac{1}{3}\pi^2 k^2 T D\left(\mu_0\right)$$

If one adopts expression (4.9) for $D(\varepsilon)$, the formulae $D\left(\mu_0\right) = 3N/2\mu_0$ and

$$C_V \fallingdotseq \frac{1}{2}\pi^2 Nk\frac{T}{T_0} \quad (T_0 = \mu_0/k) \tag{8}$$

follow immediately.

3.

Consider an intrinsic semiconductor which has an energy gap of width E_{G}, conduction electrons of density n and holes of density p. Show that the following relation holds:

$$n = p = 2\left\{\frac{2\pi\left(m_{\mathrm{e}}m_{\mathrm{h}}\right)^{\frac{1}{2}}kT}{h^2}\right\}^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{-E_{\mathbf{G}}/2kT}$$

and also that the Fermi potential of the electron system is given by

$$\mu = \frac{1}{2}E_{\mathrm{G}} + \frac{3}{4}kT\log\frac{m_{\mathrm{h}}}{m_{\mathrm{e}}}$$

if the conduction electron and the hole are assumed to behave as free particles of effective mass m_e and m_{h} respectively. Here the origin of energy is taken at the top of the filled band and the assumption $E_G \gg kT$ is made. Estimate the value of $n(= p)$ for the case: $E_{\mathrm{G}} = 0.7\mathrm{eV}, T = 300°\mathrm{K}$, $m_{\mathrm{h}} = m_{\mathrm{e}} = m$.

Solution

The total number N of electrons is given by

$$N = \sum_i \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} + \sum_j \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1} \tag{1}$$

where ε_i is an energy level in the conduction band and ε_j is an energy level in the filled band. In the case of an intrinsic semiconductor the total number of electronic states in the full band is equal to N, that is $\sum_j 1 = N$. Hence one has, from equation (1)

$$\sum_i \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} = \sum_j \left\{ 1 - \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1} \right\} = \sum_j \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(-\varepsilon_j + \mu)} + 1} \tag{2}$$

This equation shows the equality of the number of conduction electrons (the left hand side) and the number of holes in the filled band (the right hand side), that is,

$$n = p \tag{3}$$

ε_i and ε_j can be approximately written as

$$\varepsilon_i = E_{\mathrm{G}} + \frac{p^2}{2m_{\mathrm{e}}}, \quad \varepsilon_j = -\frac{p^2}{2m_{\mathrm{h}}} \tag{4}$$

where $\boldsymbol{p}$ is the momentum of the particle, and n and p are given by

$$n = \frac{2}{h^3} \int \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{e}^{\beta(E_{\mathrm{G}} - \mu + p^2/2m_{\mathrm{c}})} + 1} \tag{5}$$

$$p = \frac{2}{h^3} \int \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{e}^{\beta(\mu + p^2/2m_{\mathrm{h}})} + 1} \tag{6}$$

At $0°\mathrm{K}$, n and p are both equal to zero. At temperatures which are not very high, the relations $E_{\mathrm{G}} - \mu \gg kT$, and $\mu \gg kT$ still hold and the magnitude of n and p can be considered very small. Hence one can assume the properties of non-degeneracy for both conduction electrons and holes. Then one obtains

$$n \sim \frac{2}{h^3} \int \mathrm{e}^{-\beta\left(E_{\mathrm{G}} - \mu + p^2/2m_{\mathrm{c}}\right)} \mathrm{d}p = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_{\mathrm{e}} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{-(E_{\mathrm{G}} - \mu)/kT} \tag{7}$$

$$p \sim \frac{2}{h^3} \int \mathrm{e}^{-\beta\left(\mu + p^2/2m_{\mathrm{h}}\right)} \mathrm{d}p = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_{\mathrm{h}} kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{-\mu/kT} \tag{8}$$

From equations (7), (8) and (3) one can determine $\mathrm{e}^{\mu/\mathbf{kT}}$ as

$$\mathrm{e}^{\mu/kT} = \left(\frac{m_{\mathrm{h}}}{m_{\mathrm{e}}} \right)^t \mathrm{e}^{E_{\mathrm{G}}/2kT} \tag{9}$$

Hence one has from (7) and (8)

$$n = p = 2 \cdot \left[\frac{2\pi \left(m_{\mathrm{e}} m_{\mathrm{h}}\right)^{\frac{1}{2}} kT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{G}}/2kT} \tag{10}$$

From (9) one has

$$\mu = \frac{1}{2}E_{\mathrm{G}} + \frac{3}{4}kT\log\frac{m_{\mathrm{h}}}{m_{\mathrm{e}}} \tag{11}$$

The Fermi potential which is determined by (11) lies very near the middle of the energy gap provided that the value of $\log(m_{\mathrm{h}}/m_{\mathrm{e}})$ is of the order of unity and that the temperature is well below the value of E_{G}/k. For $E_{\mathrm{G}} = 0.7\mathrm{eV}$ E_{G}/k is $0.81 \times 10^{4}°\mathrm{K}$. Hence at ordinary temperatures the relations $E_{\mathrm{G}}/k \gg T$, $E_{\mathrm{G}} - \mu \gg kT$, and $\mu \gg kT$ are satisfied. Putting $T = 300°\mathrm{K}$ and

$$m_e = m_{\mathrm{h}} = m$$

one obtains $n = p = 4.83 \times 10^{15} \times (300)^{\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{-0.41\times10^{4}/300} \sim 1.6 \times 10^{13}\ \mathrm{cm}^{-3}$.

Divertissement 10 Electron theory of metals.

The electron theory of metals was initiated by Drude and Lorentz [H. A. Lorentz, Theory of Electrons (Teubner, Leipzig, 1909)]. This classical theory assumed two kinds of electrons in a metal: free electrons and bound electrons. This assumption was given a sound basis many years later by the band theory in the modern quantum theory of solids. The free electron model succeeded in explaining the good electrical and heat conductivities of metals, but at the same time it introduced a serious headache for the classical electron theory, because each electron should then contribute $\frac{1}{2}k$ to the heat capacity according to the equipartition law of classical statistical mechanics. This contradicts the well-known Dulong-Petit's law. This difficulty was similar to that of the Rayleigh-Jeans law of black body radiation. Unlike the latter, the heat capacity difficulty could not be resolved by the quantum theory of Planck, but could only be overcome by the birth of quantum mechanics and the introduction of the idea of Fermi-statistics.

We owe the modern electron theory to A. Sommerfeld [see for instance, Sommerfeld and Bethe, Elektronentheorie der Metalle, Handbuch der Physik, 24/2 (1933)] who reformulated the whole of Drude-Lorentz's electron theory by means of quantum mechanics. Besides the solution of the heat capacity difficulty, another brilliant success of such modern electron theory was achieved by W. Pauli who gave the first theory of the spin paramagnetism of free electron gases (Zeits. f. Physik 41 (1926) 81).

4.

Consider an n-type semiconductor whose donor levels lie E_{D} below the bottom of the conduction band. Let $N_{\mathrm{D}}, n_{\mathrm{D}}$ and n be the number of donors, the number of electrons in the donor levels, and the number of conduction electrons, per unit volume respectively. Derive the relation

$$\frac{n\,(N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}})}{n_{\mathrm{D}}} = \frac{1}{2}N_{\mathrm{c}}\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{D}}/kT}$$

and interpret its physical meaning. Here it is assumed that the donor level cannot be occupied by two electrons at the same time, that the system of conduction electrons is not degenerate, and that $N_{\mathrm{c}} = 2\,(2\pi m^{*}kT/h^{2})^{\frac{3}{2}}$, in which m^{*} is the effective mass of the conduction electrons.

Solution

One considers a sample of unit volume. The free energy F of the electrons which are on the donor levels is given by

$$F = -n_{\mathrm{D}} E_{\mathrm{D}} - kT \log \left\{ \frac{N_{\mathrm{D}}!}{n_{\mathrm{D}}!\,(N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}})!} \cdot 2^{n_{\mathrm{D}}} \right\} \tag{1}$$

$$= -n_{\mathrm{D}} E_{\mathrm{D}} - kT \left\{ n_{\mathrm{D}} \log 2 - n_{\mathrm{D}} \log \frac{n_{\mathrm{D}}}{N_{\mathrm{D}}} - (N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}}) \log \frac{N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}}}{N_{\mathrm{D}}} \right\} \tag{2}$$

where the number in the logarithm in the second term of (1) means the total number of configurations of n_{D} electrons (+ or - spin) distributed over N_{D} donor levels. In (2) this factor is simplified by the use of Stirling's formula. The chemical potential μ of the electrons in the donor levels is given by

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n_{\mathrm{D}}} = -E_{\mathrm{D}} - kT \left\{ \log 2 - \log \frac{n_{\mathrm{D}}}{N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}}} \right\} \tag{3}$$

so that one has

$$\frac{n_{\mathrm{D}}}{N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}}} = 2 \cdot \mathrm{e}^{(E_{\mathrm{D}} + \mu)/kT} \tag{4}$$

or

$$n_{\mathrm{D}} = \frac{N_{\mathrm{D}}}{\frac{1}{2}\mathrm{e}^{-\left(\overline{E_{\mathrm{D}}} + \mu\right)/kT} + 1}. \tag{5}$$

On the other hand, the number of conduction electrons n is given by

$$n = \frac{2}{h^3} \int \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{e}^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} \quad \left(\varepsilon = \boldsymbol{p}^2/2m^*\right) \tag{6}$$

where the factor 2 is due to the spin degeneracy. On account of the assumption of weak degeneracy, equation (6) can be written as

$$n = \frac{2}{h^3} \int \mathrm{e}^{-(\varepsilon - \mu)/kT}\, \mathrm{d}p = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \mathrm{e}^{\mu/kT} = N_{\mathrm{c}} \mathrm{e}^{\mu/kT} \tag{7}$$

Eliminating μ from (4) and (7), one has

$$\frac{n\,(N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}})}{n_{\mathrm{D}}} = \frac{1}{2} N_{\mathrm{c}} \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{D}}/kT} \tag{8}$$

The principle of the above reasoning is nothing but the determination of the dissociative equilibrium shown by the following equation,

$$\mathrm{D} \rightleftarrows \mathrm{D}^+ + \mathrm{e} \tag{9}$$

where D means the donor with its electron, $\mathrm{D}^+$the ionized donor and e the conduction electron. If one uses the notations $[\mathrm{D}] = n_{\mathrm{D}}, [\mathrm{D}^+] = N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}}$ and $[\mathrm{e}] = n$, equation (8) has the form of the law of mass action,

$$\frac{[\mathrm{D}^+]\,[\mathrm{e}]}{[\mathrm{D}]} = K(T) \tag{10}$$

Alternative solution
The grand partition function Ξ_{D} for a system of electrons which are distributed over N_{D} donor levels can be set up as follows. The possible microscopic states for a donor level are the empty state, the state occupied by an electron of + spin and that of - spin. The energies of these occupied states are both equal to $-E_{\mathrm{D}}$. All donor levels are assumed independent with each other. One has

$$\Xi_{\mathrm{D}} = \left\{1 + 2\lambda \mathrm{e}^{E_{\mathrm{D}}/kT}\right\}^{N_{\mathrm{D}}} \tag{11}$$

where $\lambda = \mathrm{e}^{\mu/kT}$ is the absolute activity of the electron. The average number of electrons distributed over $N_{\mathbf{D}}$ donor levels is given by $\lambda \partial \log \Xi_{\mathrm{D}}/\partial\lambda$ and this can be put equal to n_D,

$$n_{\mathrm{D}} = \lambda \frac{\partial \log \Xi_{\mathrm{D}}}{\partial \lambda} = \frac{2\lambda \mathrm{e}^{E_{\mathrm{D}}/kT}}{1 + 2\lambda \mathrm{e}^{E_{\mathrm{D}}/kT}} N_{\mathrm{D}} = \frac{N_{\mathrm{D}}}{\frac{1}{2}\mathrm{e}^{-(E_{\mathrm{D}}+\mu)/kT} + 1}$$

This is the same as equation (5). After this, one can proceed in the same way as in the former solution. The above procedure is analogous to the one by which the Fermi distribution is derived from the $T - \mu$ canonical distribution.

Note: The origin of the difference of (5) from the usual Fermi distribution is the assumption that only one electron can enter into the donor level at the
same time. If one assumes that two electrons of different spins can occupy independently one donor level, one gets instead of equation (5),

$$n_{\mathrm{D}} = \frac{2N_{\mathrm{D}}}{\mathrm{e}^{-(E_{\mathrm{D}}+\mu)/kT} + 1} \qquad (2 \text{ is the spin degeneracy}) \tag{12}$$

$$\frac{n\,(2N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}})}{n_{\mathrm{D}}} = N_{\mathrm{c}} \mathrm{e}^{-E_{\mathrm{D}}/kT} \tag{13}$$

5

Consider an ideal Bose gas composed of N particles in a volume V, and let N and N' be the number of particles in the lowest one-particle state (momentum $\boldsymbol{p} = 0$) and of the number of particles in the higher states ($\boldsymbol{p} \neq 0$) respectively. Show that when the temperature falls below a temperature T_{c}, N_0 suddenly becomes comparable with the total number N and that in this region the chemical potential μ is equal to zero (Bose-Einstein condensation).

Solution

Let ε_i be the one-particle energy levels. One finds

$$N = \sum_i \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(e_i - \mu)} - 1} \quad (\beta = 1/kT) \tag{1}$$

or equivalently,

$$N = N_0 + N', \quad N_0 = \frac{g_0}{\mathrm{e}^{-\beta\mu} - 1}, \quad N' = \sum_{i \neq 0} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \tag{2}$$

where g_0 is the degeneracy of the lowest energy state $\varepsilon_0 = 0$ and can be put equal to unity. Concerning N', one can treat the equation in the usual way (cf. problem 1.6), using the state density for the free particle $D(\varepsilon) = 2\pi V \left(2m/h^2\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$

$$N' = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}$$

$$= V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x-\beta\mu}-1}$$

$$= V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{3}{2}}(\alpha), \quad (\alpha = -\beta\mu) \tag{3}$$

This expression when integrated does not contain the state $\varepsilon_0 = 0$ because the density of states ($\sim \sqrt{\varepsilon}$) becomes zero at that point. This is the reason why N_0 is inserted separately in equation (2). The function $F_{\frac{2}{2}}(\alpha)$ has the form

$$F_{\frac{3}{2}}(\alpha) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x+\alpha}-1} = \sum_{n=1}^\infty \mathrm{e}^{-n\alpha}/n^{\frac{3}{2}} \tag{4}$$

and can be defined only in the region $\alpha = -\beta\mu > 0$, as can be seen from the expansion shown above. $F_{\frac{3}{2}}(\alpha)$ is a monotonically decreasing function:

$$F_{\frac{3}{2}}(\alpha) \leqq F_{\frac{3}{2}}(0) = \sum_{n=1}^\infty n^{-\frac{3}{2}} \fallingdotseq 2.612 \left(= \zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right) \tag{5}$$

Hence one has from equation (3),

$$N' < V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times 2.612 = N'_{\max}(T) \tag{6}$$

This means that there is an upper limit for the number of particles in the higher states and that this limit decreases with decreasing temperature.
When $N'_{\max}(T)$ becomes smaller than the total number N, the remaining $N - N'_{\max}(T)$ particles must enter into the lowest state $\varepsilon_0 = 0$. The critical temperature T_c is defined by the relation

$$2.612\left(\frac{2\pi mkT_\mathrm{c}}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{N}{V} \tag{7}$$

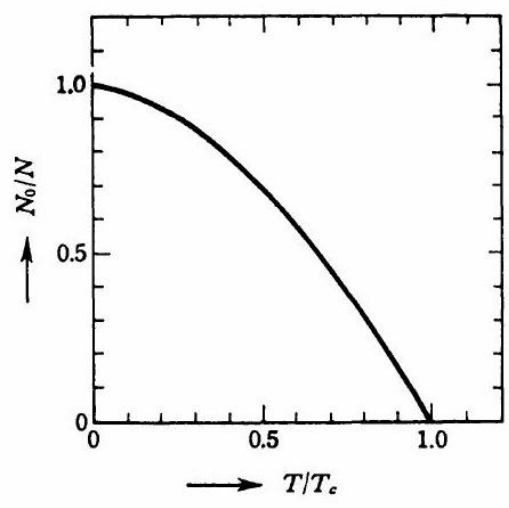


Fig. 4.14.

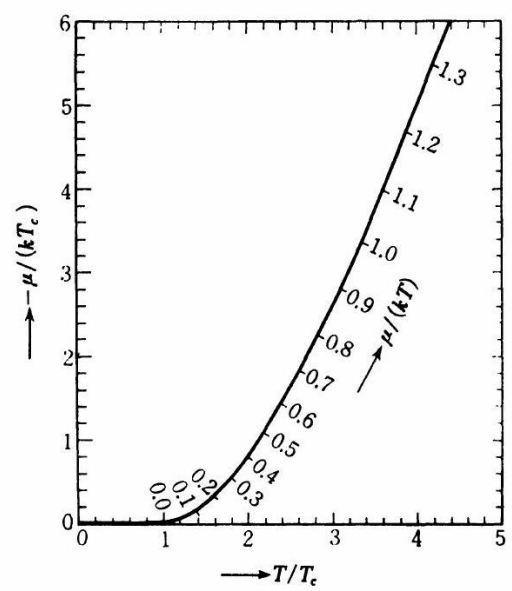


Fig.4.15. Chemical potential of ideal Bosegas.

Below this critical temperature μ remains equal to zero, and N' and N_0 are given by

$$\left.\begin{aligned} N' &= N\,(T/T_{\mathrm{c}})^{\frac{3}{2}} \\ N_0 &= N\left\{1-(T/T_{\mathrm{c}})^{\frac{3}{2}}\right\} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Note: At temperatures $T > T_{\mathrm{c}}$, the equation

$$N = N' = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} F_{\frac{2}{2}}(-\beta\mu) \tag{9}$$

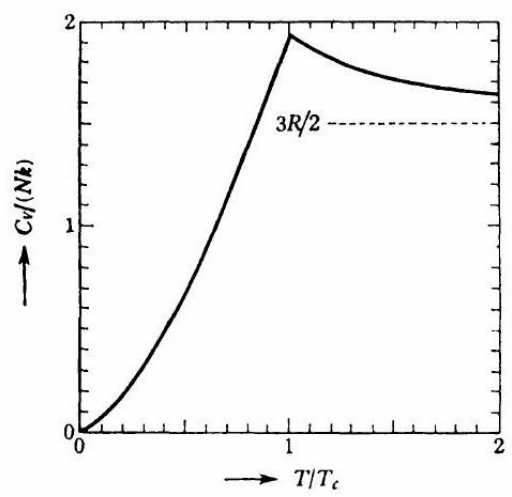


Fig. 4.16. Specific heat of ideal Bose gas.

has a solution with $\mu < 0$. In this case $N_0 = \mathrm{O}(1)$ and can be neglected compared to $N'(= \mathrm{O}(N))$. When T decreases to T_{c}, μ approaches zero, and at temperatures $T < T_{\mathrm{c}}$, we have $\mu = 0$ and $N_0 = \mathrm{O}(N)$ [cf. F. London, Superfluids II (John Wiley & Sons, New York, 1954)].

6.

Show that the chemical potential of photon gas is equal to zero.

Solution

The number of photons in a container is not a constant but only its average value is determined as a function of the container volume V and the temperature T. This is because the photons (light) are emitted and absorbed by the matter inside or by the surface of the walls of the container. Hence one should omit the condition that the total number $N =$ constant in the procedure for the derivation of the Bose distribution explained in problem (1.31). Accordingly, the chemical potential which is to be introduced as a Lagrange multiplier drops out from the Bose distribution. This is equivalent to putting $\mu = 0$ in equation(4.14).

Note: The equilibrium value of the total number of photons can be determined by the condition of minimizing the free energy $F(T, V, N)$ if one uses a method which allows an approximate calculation of the canonical partition function by its maximum term

$$(\partial F/\partial N)_{T,V} = 0$$

This is merely the relation $\mu = 0$.

Alternative solution

Electromagnetic waves confined in a container can be regarded as superpositions of the normal modes of oscillation. Let v_i be the frequency of the i-th normal mode and n_i be the quantum number for that mode which can be treated as a quantized harmonic oscillator. Then

$$E\left(n_0, n_1, \cdots\right) = \sum_i n_i h v_i \tag{1}$$

is the energy of the electromagnetic wave which is in the quantum state specified by $(n_0, n_1, \ldots)$. Here the zero point energy of the oscillator is omitted by the adjustment of the energy zero. By (1), one can consider n_i as the number of photons with energy hv_i. Hence the canonical partition function for this photon gas is given by

$$Z(T,V) = \sum_{n_0=0}^{\infty}\sum_{n_1=0}^{\infty}\cdots\exp\left\{-\frac{E\left(n_0, n_1, \cdots\right)}{kT}\right\} = \prod_i \left\{1 - \mathrm{e}^{-hv_i/kT}\right\}^{-1} \tag{2}$$

and the average value of n_j is given by

One can interpret $Z(T, V)$ as the grand partition function and $\bar{n}_j$ as the distribution function for an ideal gas with $\mu = 0$ respectively.

6.6.8 Problems about Quantum Gases by Kubo 1

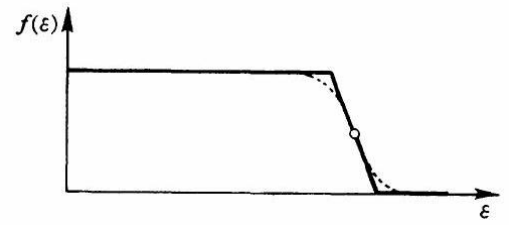
1

Let the density of states of the electrons in some sample be assumed to be a constant D for $\varepsilon > 0 (D = 0$ for $\varepsilon < 0)$ and the total number of electrons be equal to N.
(i) Calculate the Fermi potential μ_0 at 0°K.
(ii) Derive the condition that the system is non-degenerate.
(iii) Show that the specific heat is proportional to T when the system is highly degenerate.

2

At finite temperatures the Fermi distribution $f(\varepsilon)$ can be represented in a rough approximation by a broken line as shown in the figure. Give an elementary explanation of the origin

of the linear specific heat at low temperatures by the use of this approximation.



3

Let some physical quantity I of a system of electrons be expressed by an integral containing the Fermi distribution $f(\varepsilon)$:

$$I = \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \equiv \int_0^\infty \psi(\varepsilon) D(\varepsilon) f(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \quad (g = \psi D)$$

where D is the density of states. Derive the following formulae when the degeneracy is sufficiently strong:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_\mu = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 T g'(\mu_0) + \mathrm{O}\left(T^3\right)$$
$$\left(\frac{\partial I}{\partial \mu}\right)_T = g(\mu_0) + \mathrm{O}\left(T^2\right)$$
$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_N = \frac{1}{3}\pi^2 k^2 T \psi'(\mu_0) D(\mu_0) + \mathrm{O}\left(T^3\right)$$

(Hint: Follow the procedure beginning with (4.7).)

4.

An electron in a magnetic field $\boldsymbol{H}$ has an energy $\pm\mu_\mathrm{B} H$ according to whether the spin magnetic moment is parallel or anti-parallel to the field. Calculate the spin paramagnetic susceptibility of a system of free electrons at an 0°K where the degeneracy is complete.

5.

Show that the spin paramagnetic susceptibility of a system of electrons at arbitrary temperature is given by

$$\chi = 2\mu_B^2 \int_0^\infty D'(\varepsilon) f(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon$$

where D is the density of states for one electron per unit volume without the spin degeneracy. Derive general formulas for the cases where the degeneracy
is very strong and very weak, respectively, and apply them to a system of free electrons.

6.

It is considered that in metals there are some electrons which can migrate freely. The atomic heat of a Na crystal (atomic volume = 24 cm^3/mol) is expected to be equal to $4.5R$ if

one assumes the presence of one free electron per atom and the law of equipartition of energy as in classical statistics. Show the details of this reasoning, then explain why the atomic heat of the metals usually obeys the law of Dulong-Petit and why the contribution of the free electrons seems to be almost zero, in contrast to the conclusion given above.

7.

Consider the spin paramagnetic susceptibility of a free electron gas. Explain the physical meaning of the qualitative difference between its value in the case of strong degeneracy and the case of weak degeneracy. Explain also the meaning of the ratio of these values. Put the main stress on a clear explanation of the physical meaning of the relation.

8.

Estimate the electronic specific heat and the spin paramagnetic susceptibility (per unit mass) of Li and Na. Assume that the valence electrons of both metals can be regarded as free electrons and use 0.534 g/cm^3 and 0.97 g/cm^3 as the densities of Li and Na, respectively.

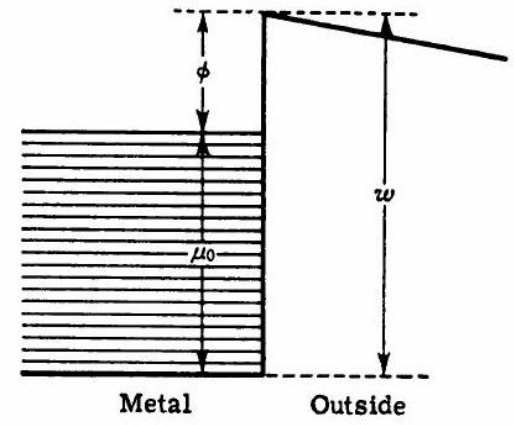
9.

Show that the equation of state of an ideal Fermi gas can be written as

$$pV = \frac{2}{3}U$$

and derive the formula for the compressibility when the degeneracy is strong. Estimate the compressibility of Na crystals. Assume that Na crystal has one free electron per atom, and use the following values: atomic weight = 23, density = 0.97 g/cm^3.

10. Let the internal potential of free electrons in a metal be $-w$, and the Fermi



potential μ_0 at 0°K be $-\phi$ measured from the free vacuum. At finite temperatures electrons having higher energies at the upper tail of the Fermi distribution can escape to the exterior. When an appropriate potential difference is applied between an anode and this metal (taken as a cathode), it is possible to collect all of the electrons escaping from the metal. Show that the resulting thermionic current I per unit area of the metal surface can be given by the Richardson formula

$$I = AT^2 \mathrm{e}^{-\phi/kT}$$

(ϕ is usually of the order of 1 eV and is larger than kT by a factor of 10^2).

Solutions 1

1

(i) At 0°K, the energy levels are occupied by electrons up to $\varepsilon = \mu_0$. Hence one has

$$D\mu_0 = N, \text{ thus } \mu_0 = N/D \tag{1}$$

(ii) The chemical potential μ is determined by the relation

$$N = D \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}. \tag{2}$$

The condition which guarantees that there is no degeneracy is

$$\mathrm{e}^{-\beta\mu} \gg 1 \tag{3}$$

When this is satisfied, one has from equation (2)

$$\frac{N}{D} = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \mathrm{d}\varepsilon = \frac{\mathrm{e}^{\beta\mu}}{\beta}.$$

Now condition (3) becomes equivalent to

$$N/DkT \ll 1 \tag{4}$$

This means that the total number N of electrons is very small compared to the number of electrons that can be accommodated in the energy range of width kT, i.e.

$$N \ll DkT = \text{ the number of states in the energy interval } kT \tag{5}$$

is the required condition.

(iii) For $\beta\mu \gg 1$, one has from equation (2)

$$\begin{aligned} N &= D \left[\int_0^\mu \mathrm{d}\varepsilon - \int_0^\mu \left\{ 1 - \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right\} \mathrm{d}\varepsilon + \int_\mu^\infty \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right] \\ &= D \left\{ \mu - \int_0^\mu \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} + \int_\mu^\infty \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \right\} \\ &\fallingdotseq D \left(\mu - \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{e}^{\beta y} + 1} + \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{e}^{\beta y} + 1} \right) = D\mu \end{aligned} \tag{6}$$

and similarly the internal energy E is given by

$$
\begin{aligned}
E &= \int_0^\infty \frac{\varepsilon D \, \mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \\
&= D\left\{\int_0^\mu \varepsilon \mathrm{d}\varepsilon - \int_0^\mu \frac{\varepsilon \mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)}+1} - \int_\mu^\infty \frac{\varepsilon \mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}\right\} \\
&\fallingdotseq D\left\{\frac{1}{2}\mu^2 + 2(kT)^2 \int_0^\infty \frac{x \, \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x+1}\right\} \\
&= \frac{1}{2}D\mu^2 + \frac{1}{6}\pi^2 D(kT)^2 \qquad (7)
\end{aligned}
$$

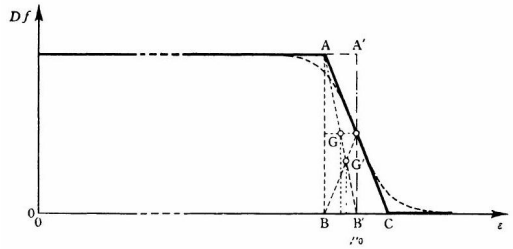
The first term of (7) does not depend on the temperature as can be seen from equation (6). Hence one gets

$$
\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} \fallingdotseq \frac{1}{3}\pi^2 D k^2 T \qquad (8)
$$

at low temperatures.

2.

$D(\varepsilon)f(\varepsilon)$ is shown by the broken line in the figure. If one adopts the approximation shown in this problem, $D(\varepsilon)f(\varepsilon)$ takes the form represented by the heavy line in the figure. The difference ΔE between the internal energy at T°K



and the one at 0°K corresponds to the difference between the coordinates of the centers of gravity G′ of the triangle ABC and G of the rectangle AA′B′B on the ε-axis. Putting BC $= 2\alpha kT$, where α means a constant of the order of unity, one finds the coordinates of G and G' as

$$
\begin{aligned}
\mathrm{G}: &\mathrm{OB} + \frac{1}{2}\mathrm{BB}' = \mathrm{OB} + \frac{1}{2}\alpha kT \\
\mathrm{G}': &\mathrm{OB} + \frac{1}{3}\mathrm{BC} = \mathrm{OB} + \frac{2}{3}\alpha kT
\end{aligned}
$$

Hence one obtains

$$
\Delta E = \alpha kTD \times \frac{1}{6}\alpha kT = \frac{1}{6}\alpha^2 D(kT)^2 \qquad (1)
$$

where αkTD means the number of electrons contained in the region AA′B′B. If one chooses AC to be the tangent to the Fermi distribution curve, one has $2\alpha kT = 1/\left|f'(\mu)\right| = 4kT$. Hence one obtains from equation (1)

$$
C = \frac{\mathrm{d}\Delta E}{\mathrm{d}T} = \frac{4}{3}Dk^2T \qquad (2)
$$

(the exact value of the coefficient in (2) is $\frac{1}{3}\pi^2$ as given in problem 1).

3.

From (4.5), one has

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_\mu = \frac{\varepsilon-\mu}{kT^2}\frac{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{\left[\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1\right]^2} = -\frac{\varepsilon-\mu}{T}f''(\varepsilon), \quad \left(\frac{\partial f}{\partial \mu}\right)_T = -f'(\varepsilon)$$

Proceeding in a similar way as in (4.7), one obtains

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_\mu &= -\frac{1}{T}\int_0^\infty (\varepsilon-\mu)g(\varepsilon)f'(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{1}{6}\pi^2k^2T\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varepsilon^2}(\varepsilon-\mu)g\right]_{\varepsilon=\mu}+\cdots \\ &= \frac{1}{3}\pi^2k^2Tg'(\mu)+\mathbf{O}\left(T^3\right) \end{aligned} \tag{1}$$

and

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \mu}\right)_T = -\int_0^\infty g(\varepsilon)f'(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = g(\mu)+\mathrm{O}\left(T^2\right) \tag{2}$$

For $g=D$, one has $I=N$. From the relation

$$\mathrm{d}N = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_T \mathrm{d}\mu + \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu \mathrm{d}T = 0$$

one finds

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_N = -\frac{1}{3}\pi^2k^2T\frac{D'(\mu)}{D(\mu)}+\mathrm{O}\left(T^3\right) \tag{3}$$

Considering relation (3), one finds that in the functions g' and g in equations (1) and (2), μ can be replaced by its value μ_0 at 0°K. One also gets

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_N &= \left(\frac{\partial I}{\partial \mu}\right)_T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_N+\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_\mu \\ &= -g(\mu)\frac{1}{3}\pi^2k^2T\frac{D'(\mu)}{D(\mu)}+\frac{1}{3}\pi^2k^2Tg'(\mu)+\mathrm{O}\left(T^3\right) \\ &= \frac{1}{3}\pi^2k^2T\psi'\left(\mu_0\right)D\left(\mu_0\right)+\mathrm{O}\left(T^3\right)\end{aligned} \tag{4}$$

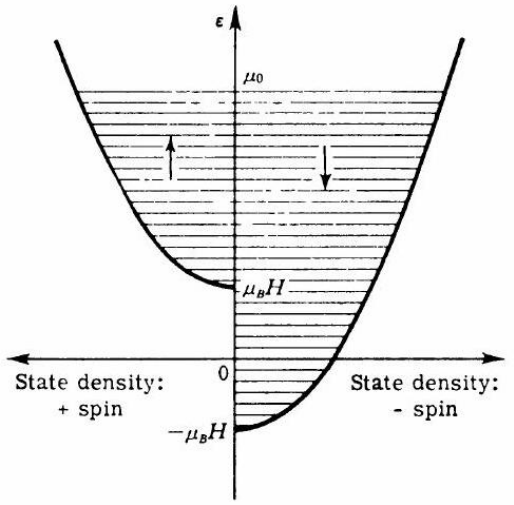
4

The energy of the electron is given by

$$\varepsilon = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}\pm\mu_\mathrm{B}H \tag{1}$$

where the $\pm$ signs correspond to the two directions of the spin magnetic moment. At 0°K the electrons under consideration occupy energy levels up to the Fermi potential μ_0. Hence the kinetic energy $p^2/2m$ of the electron with + spin ranges from 0 to $\mu_0-\mu_\mathrm{B}H$ and that of - spin

from 0 to $\mu_0 + \mu_{\mathrm{B}}H$. Their numbers are given by



$$N_+ = \frac{4\pi V}{3h^3} \cdot p_+^3 \quad \left(\frac{1}{2m} p_+^2 = \mu_0 - \mu_{\mathrm{B}} H \right) \tag{2}$$

$$N_- = \frac{4\pi V}{3h^3} \cdot p_-^3 \quad \left(\frac{1}{2m} p_-^2 = \mu_0 + \mu_{\mathrm{B}} H \right) \tag{3}$$

The total magnetic moment is given by

$$= \mu_{\mathrm{B}} \frac{4\pi V}{3h^3} \left[\{2m\,(\mu_0 + \mu_{\mathrm{B}}H)\}^{\frac{3}{2}} - \{2m\,(\mu_0 - \mu_{\mathrm{B}}H)\}^{\frac{3}{2}} \right]$$

Assuming $\mu_0 \gg \mu_{\mathrm{B}}H$, one has

$$M = 3H\mu_{\mathrm{B}}^2 \frac{4\pi V}{3h^3} \left(2m\mu_0\right)^{\frac{3}{2}} / \mu_0 + \cdots = \frac{3}{2} \frac{\mu_{\mathrm{B}}^2 N}{\mu_0} H + \cdots \tag{4}$$

where $N = 2 \cdot 4\pi V \left(2m\mu_0\right)^{\frac{1}{2}} / 3h^2$ has been used. Hence one obtains finally

$$\chi = \frac{3}{2} n \mu_{\mathrm{B}}^2 / \mu_0 = \frac{3}{2} n \mu_{\mathrm{B}}^2 / k T_0$$

5

As in the previous problem, the magnetic moment per unit volume is given by

$$M = \mu_{\mathrm{B}} \left\{ \int \frac{D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon - \mu_{\mathrm{B}}H - \mu)}} + 1 - \int \frac{D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon + \mu_{\mathrm{B}}H - \mu)} + 1} \right\}$$

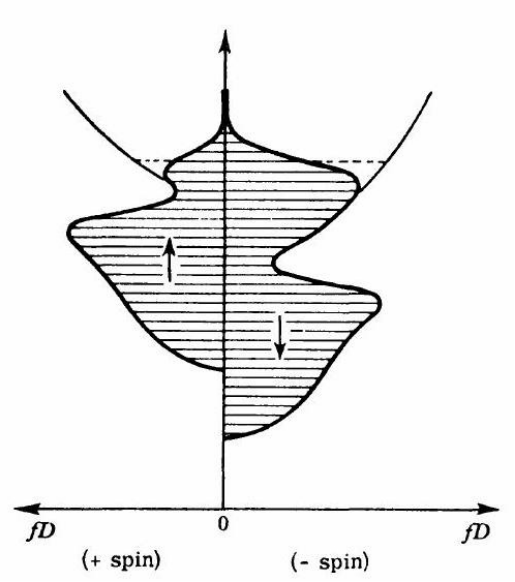
$$= \mu_{\mathrm{B}} \int \left\{ D\left(\varepsilon + \mu_{\mathrm{B}}H\right) - D\left(\varepsilon - \mu_{\mathrm{B}}H\right) \right\} f(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon. \tag{1}$$

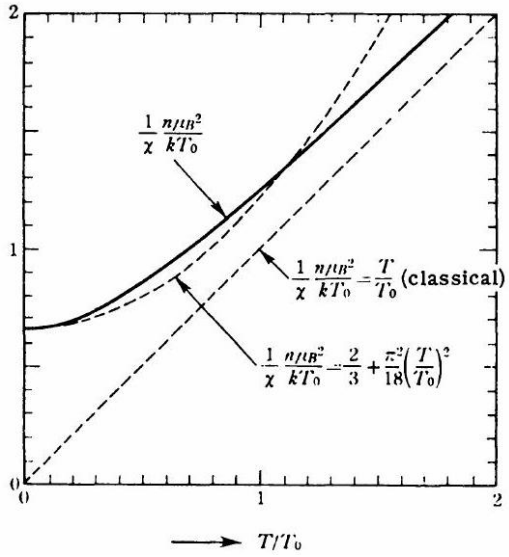
Using the Taylor expansion of D for small $\mu_{\mathrm{B}}H$, one obtains to the first order in H

$$\chi = \frac{M}{H} = 2\mu_{\mathrm{B}}^2 \int_0^\infty D'(\varepsilon) f(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{2}$$

(i) At 0°K, $f(\varepsilon) = 0$ for $\varepsilon > \mu_0$. Then one has

$$\chi_0 = 2\mu_{\mathrm{B}}^{2_0} \int_0^{\mu_0} D'(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = 2\mu_{\mathrm{B}}^2 D(\mu_0) \tag{3}$$





(ii) In the case of a high degree of degeneracy, one can use the results in problem 3. Putting $\psi = 2\mu_{\mathrm{B}}^2 D'/D$, one obtains

$$\left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)_N = \frac{2\pi^2}{3}\mu_{\mathrm{B}}^2 k^2 T D(\mu_0)\cdot\left(\frac{D'}{D}\right)' = \frac{2\pi^2 k^2 T}{3}\mu_{\mathrm{B}}^2 D(\mu_0)\frac{\mathrm{d}^2\log D(\mu_0)}{\mathrm{d}\mu_0^2} \tag{4}$$

and this, together with equation (3), leads to

$$\chi = 2\mu_{\mathrm{B}}^2 D(\mu_0)\left\{1 + \frac{1}{6}\pi^2 k^2 T^2 \frac{\mathrm{d}^2\log D(\mu_0)}{\mathrm{d}\mu_0^2} + \cdots\right\} \tag{5}$$

(iii) In the non-degenerate case, one can put $f(\varepsilon) = \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$. Then one has

$$\int_0^\infty D'(\varepsilon)\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\mathrm{d}\varepsilon = \left[D\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right]_0^\infty + \beta\int_0^\infty D(\varepsilon)\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\mathrm{d}\varepsilon = \frac{1}{2}\beta n$$

thus $\quad \chi = n\mu_{\mathrm{B}}^2/kT$

where n is the number of electrons per unit volume. In the case of free electrons, one has $D(\varepsilon) = C\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ and then

$$\int_0^{\mu_0} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2}{3}C\mu_0^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{2}n$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 \log D(\mu_0)}{\mathrm{d}\mu_0^2} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2 \log \mu_0}{\mathrm{d}\mu_0^2} = -\frac{1}{2\mu_0^2}$$

Hence equation (5) becomes

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{3}{2}\frac{n\mu_{\mathrm{B}}^2}{\mu_0}\left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\frac{k^2T^2}{\mu_0^2} + \cdots\right\} \\ &= \frac{3}{2}\frac{n\mu_{\mathrm{B}}^2}{kT_0}\left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_0}\right)^2 + \cdots\right\}\end{aligned} \tag{7}$$

where T_0 is the degeneracy temperature defined by $T_0 = \mu_0/k$.

6.

The system of free electrons considered as a classical ideal gas has a molar specific heat at constant volume (C_V) equal to $\frac{3}{2}R$ as a consequence of the law of equipartition of energy applied to its translational degrees of freedom. On the other hand, lattice vibrations of the metalic crystal contribute $3R$ to C_V, because they have $3N_0 - 6 \simeq 3N_0$ (N_0 = Avogadro's number) degrees of freedom per mole and can be treated as a system of $3N_0$ harmonic oscillators which obey classical statistics. Adding up these two contributions, one can expect $4.5R$ as the atomic heat of the metal.

If the system of electrons is considered as a degenerate Fermi gas, the electrons occupy the conduction band of the metal up to a level of the order of the Fermi potential $\mu_0 = kT_0 (\gg kT)$. Thermal energy which is of the order of kT cannot excite the electrons in the lower levels to empty upper levels, because of the Pauli principle. Only the electrons near the Fermi potential can absorb the thermal energy kT and jump up freely to empty levels, because the degenerate Fermi distribution function falls off sharply from 1 to 0 within an energy range of width kT around the Fermi potential. Consequently the number of electrons which can excite thermally is of the order $N \times T/T_0$, and their contribution to the atomic heat can be expected to be of the order of $\frac{3}{2}R \times T/T_0$ and will be negligible when $T \ll T_0$. Assuming the density of states (4.9), one can estimate μ_0 as

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N_0}{\pi V_{\mathrm{A}}}\right)^{\frac{2}{3}} = 4.166 \times 10^{-11} V_{\mathrm{A}}^{-\frac{2}{3}} \mathrm{erg} \tag{1}$$

where V_{A} refers to the atomic volume. For Na, one puts $V_{\mathrm{A}} = 24\ \mathrm{cm}^2$ and gets $\mu_0 = 5.0 \times 10^{-12}\mathrm{erg}(= 3.0\mathrm{eV}), T_0 = \mu_0/k = 3.6 \times 10^{4\circ}$ K. Accordingly the relation $T \ll$ T$_0$ is well satisfied at ordinary temperatures.

NoTE: The effective mass m^* of the conduction electron of Na is 0.98 m.

7.

In the non-degenerate case, the spin paramagnetic susceptibility is given by (6) of the solution to problem 5,

$$\chi_\infty = n\mu_{\mathrm{B}}^2/kT \tag{1}$$

and in the strongly degenerate case, it is given by (2) of that solution:

$$\chi_0 = \frac{3}{2} n\mu_{\mathrm{B}}^2/kT_0 \tag{2}$$

Now their ratio

$$\frac{\chi_0}{\chi_\infty} = \frac{3}{2}\frac{T}{T_0} \tag{3}$$

can be regarded as representing the ratio of the number of electrons which can receive thermal energy to the total number of electrons which compose the highly degenerate Fermi gas. In other words, if one assumes that $n' = n \times \frac{3}{2}T/T_0$ electrons can be treated as classical (no degeneracy) and have a magnetic susceptibility given by (1), one obtains the results given by (2). The origin of this behavior is the Pauli principle. An electron of energy ε cannot absorb a quantum of thermal excitation if the state of the energy $\varepsilon + kT$ is already filled. Electrons which occupy the energy region of width kT around the Fermi potential can be freely excited, however.

Note: Equation (1) is a special case of the Langevin-Debye formula

$$\chi_s = n\mu_{\mathrm{eff}}^2/3kT, \quad s = \frac{1}{2}, \quad g = 2$$

(Cf. (5) in the solution to problem 2.9.)

8.

The formulae for the ideal Fermi gas can be used here.

$$\begin{aligned} C_V &= N\pi^2 k^2 T/2\mu_0 && (\text{ Example 2}) \\ \chi_s &= 3N\mu_{\mathrm{B}}^2/2\mu_0 && (\text{ Problem 4}) \\ \mu_0 &= \frac{h^2}{2m}\{3N/8\pi V\}^z && (\text{ Example 1}) \end{aligned}$$

where N is the number of electrons per unit mass. In terms of the density ρ,
the molecular weight M, the number of valence electrons z and Avogadro's number N_0, one has $N = zN_0/M$ and $N/V = \rho N$, so that

$$c_V = \frac{4}{3^{\frac{3}{3}}}\pi^{\frac{8}{3}}\frac{k^2 m N_0^{\frac{1}{3}}}{h^2}\rho^{-\frac{2}{3}}\frac{z^{\frac{1}{3}}}{M^{\frac{1}{3}}}T \fallingdotseq 0.3248 \times 10^{-4}\frac{z^{\frac{1}{3}}}{\rho^{\frac{3}{3}}M^{\frac{1}{3}}}T \quad \text{cal/g} \cdot \text{deg}$$

$$\chi_s = 4 \cdot 3^{\frac{1}{3}}\pi^{\frac{2}{3}}\frac{\mu_{\mathrm{B}}^2 m N_0^{\frac{1}{3}}}{h^2}\rho^{-\frac{2}{3}}\frac{z^{\frac{1}{3}}}{M^{\frac{1}{3}}} \fallingdotseq 1.864^6 \times 10^{-6}\frac{z^{\frac{1}{3}}}{\rho^{\frac{3}{3}}M^{\frac{1}{3}}} \quad \text{c.g.s.e.m.u /g.}$$

If one puts $z = 1, \rho = 0.534$ g cm$^{-3}, M = 7$ for Li, and $z = 1, \rho = 0.97$ g cm^{-3}, $M = 23$ for Na, one obtains
Li : $c_V = 0.2579 \times 10^{-4}$Tcal/g $\cdot$ deg, $\chi_s = 1.4808 \times 10^{-6}$ c.g.s.e.m.u /g, Na : $c_V = 0.1166 \times 10^{-4}$ Tcal/g $\cdot$ deg, $\chi_s = 0.6691 \times 10^{-6}$ c.g.s.e.m.u/g.

9.

Using the grand partition function Ξ, one has

$$pV = kT \log \Xi = kT \int_0^\infty D(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon \log \left\{1 + \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon)}\right\} \tag{1}$$

where $D(\varepsilon)$ is given by

$$D(\varepsilon) = C\varepsilon^{\frac{1}{2}}, \quad \frac{2}{3} C\mu_0^{\frac{3}{2}} = N, \quad \mu_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}} \tag{2}$$

for the free electron. Upon integrating by parts, one obtains

$$\begin{aligned} pV &= \left(\frac{3}{2} NkT/\mu_0^{\frac{3}{2}}\right) \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} \, \mathrm{d}\varepsilon \log \left\{1 + \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon)}\right\} \\ &= \left(\frac{3}{2} NkT/\mu_0^{\frac{3}{2}}\right) \left\{ \left[\frac{2}{3}\varepsilon^{\frac{3}{2}} \log \left\{1 + \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon)}\right\}\right]_0^\infty + \frac{2}{3}\beta \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} \, \mathrm{d}\varepsilon / \left\{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1\right\} \right\} \\ &= \left(N/\mu_0^{\frac{3}{2}}\right) \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} \, \mathrm{d}\varepsilon f(\varepsilon) = \frac{2}{3} \int_0^\infty \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = \frac{2}{3} E \end{aligned} \tag{3}$$

In the strongly degenerate case, E is given by (10) of example 1. Consequently one has

$$p = \frac{2}{5}\frac{\mu_0}{v} + \frac{\pi^2}{6}\frac{k^2T^3}{\mu_0 v} + \cdots \tag{4}$$

and the compressibility κ is given by

$$\begin{aligned} \kappa &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v(\partial p/\partial v)_T} \\ &= \left\{\frac{2}{3}\frac{\mu_0}{v} + \frac{\pi^2}{18}\frac{k^2T^2}{\mu_0 v} + \cdots\right\}^{-1} = \frac{3}{2}\frac{v}{\mu_0}\left\{1 - \frac{\pi^2}{18}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\} \end{aligned} \tag{5}$$

considering the volume dependence of $\mu_0 \left(\propto V^{-\frac{2}{3}}\right)$. At 0°K, one has

$$\kappa_0 = \frac{3}{2}\frac{v}{\mu_0} = \frac{3}{2}\frac{V_\mathrm{A}}{N_0} / \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N_0}{8\pi V_\mathrm{A}}\right)^{\frac{2}{3}} = 0.597 \cdot V_\mathrm{A}^8 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{ dyne}$$

and, for $V_\mathrm{A} = 23/0.97$ cm^3, this gives the value $\kappa_0 = 11.7 \times 10^{-12}$ cm^2/ dyne.

6.6.9 Problems about Quantum Gases by Kubo 2

11.

Consider a sample of a metal which contains N atoms and assume that an energy band of this metal which can accomodate $2N$ electrons is being occupied by $2N - N'$ electrons. Show that the contribution of these electrons to the thermal properties of the metal is equivalent to that of an electron gas for which the energy levels are $-\varepsilon_i$ and the chemical potential is

$-\mu$, where ε_i and μ are the energy levels and the chemical potential of the actual system of electrons.
12. In example 4, calculate the density of conduction electrons and their Fermi potential at sufficiently low and high temperatures respectively. (Hint: Use the condition of electrical neutrality $n = N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}}$.) Assuming the electrical conductivity σ of this semiconductor to be given by

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m^*}\tau$$

with a constant relaxation time τ, draw the curve $\log\sigma$ versus $1/kT$. What information can one get from the tangent of such a curve?
13. Consider a semiconductor which has N acceptors (per cm^3) whose levels are E_{A} above the top of the filled band. Find the temperature dependence of the density of holes which are created in the filled band. Here it is assumed that the density of acceptors is so small that the holes are not degenerate and that each acceptor level can accommodate only one electron.
14. The energy spectrum of the photon is given by $E(q) = \hbar cq, q = |\boldsymbol{q}|$, where $\boldsymbol{q}$ is the wave vector. Calculate the Helmholtz free energy, the entropy and the internal energy of this photon gas, and the radiation pressure.
15. Show that a two-dimensional ideal Bose gas does not exhibit a BoseEinstein condensation.

16

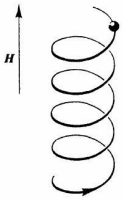
Calculate the specific heat C_V and the spin paramagnetic susceptibility χ of a free electron gas at high temperatures near the degeneracy temperature and show how they approach the classical limit.

17

In a uniform magnetic field $\boldsymbol{H}$ taken along the z-direction, the projection of the orbital motion of an electron on the xy-plane makes a circular motion with angular frequency $\omega_0 =$ eH/mc on account of the Lorentz force $e|\boldsymbol{V} \times \boldsymbol{H}|/c$. This circular motion can be regarded as a quantized harmonic oscillation. Hence we can see that the energy level of this electron is given by the following formula

$$E\,(l, p_z) = \frac{e\hbar}{mc}H\left(l + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2m}p_z^2 \quad (l = 0, 1, 2, \cdots)$$

Motion of an electron in a magnetic field.



where $p_{\mathrm{z}}^2/2m$ is the kinetic energy of the translational motion in the z-direction. Assume the temperature to be so high that this electron can be treated by Boltzman statistics, and show that its magnetic moment is given by

$$M = -N\mu_{\mathrm{B}}L\left(\frac{\mu_{\mathrm{B}}H}{kT}\right), \quad L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

where $\mu_{\mathrm{B}} = e\hbar/2mc$ is the Bohr magneton. The spin of the electrons and the Coulomb interactions between electrons are neglected.

(Hint: Note that the energy level specified by l has a high degeneracy which originates from the coalescence of the levels in a zero field. The energy levels in zero magnetic field which lie between the limits,

$$2\mu_B Hl < \left(p_x^2 + p_y^2\right)/2m < 2\mu_{\mathrm{B}} H(l+1)$$

coalesce into the level $2\mu_{\mathrm{B}} H\left(l+\frac{1}{2}\right)$ in the magnetic field H.)

18.

Show that the magnetic susceptibility χ of a non-degenerate electron gas is given by

$$\chi = \frac{n\left(\mu_{\mathrm{B}}^2 - \frac{1}{3}\mu_{\mathrm{B}}^{*2}\right)}{kT}$$

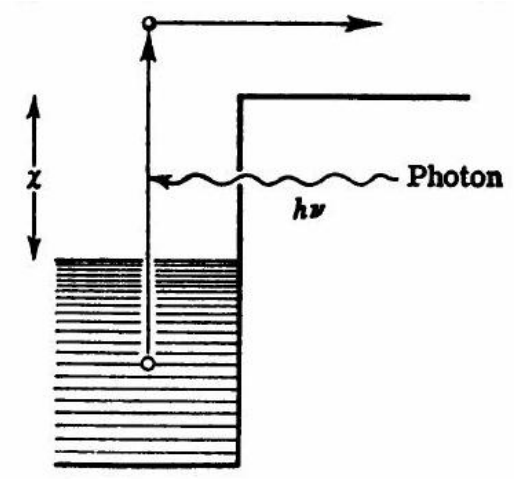
Here n is the electron density, μ_{B} is the Bohr magneton and $\mu_{\mathrm{B}}^* = e\hbar/2m^*c$ is the effective Bohr magneton for the orbital motion, m^* being the effective mass of the electron. The Coulomb interactions between electrons can be ignored.

19.

Show that the photo-current I which is induced by a light source having frequency v and unit intensity is given by

$$I \propto AT^2\phi\left(\frac{h\left[v - v_0\right]}{kT}\right)$$

$$\phi(\delta) = \int_0^\infty \log\left(1 + \mathrm{e}^{\delta - y}\right) \mathrm{d}y$$



where v_0 is the threshold frequency of the photo-electric effect defined by $hv_0 = \chi(\chi = $ work function) and A is a constant. Further, derive the following expansion formula for $\phi(\delta)$:

$$\phi = \begin{cases} \mathrm{e}^{\delta} - \frac{\mathrm{e}^{2\delta}}{2^2} + \frac{\mathrm{e}^{3\delta}}{3^2} - \cdots, & (\delta \leqq 0) \\ \frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} - \left\{\mathrm{e}^{-\delta} - \frac{\mathrm{e}^{-2\delta}}{2^2} + \frac{\mathrm{e}^{-3\delta}}{3^2} - \cdots\right\} & (\delta \geqq 0) \end{cases}$$

NoTE: The external photo-electric effect in a metal occurs when a conduction electron in the metal absorbs a photon and acquires enough additional energy to escape from the surface. This is shown schematically in the figure. Let the components of the momentum of the electron which are parallel to the metallic surface be assumed to remain unchanged by the absorption of a photon.

Solutions 2

10.

To escape from the metal, an electron must strike the surface from inside with a kinetic energy larger than w in the direction normal to the surface. Assuming that any electron which satisfies the above condition will certainly escape from the surface, one finds for the number of electrons leaving the surface per unit time and per unit aera:

$$\mathfrak{N} = \int\limits_{p_z>\sqrt{2mw}} \mathrm{d}p_z \cdot \frac{p_z}{m} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_x \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_y \frac{2}{h^3} \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}, \quad \varepsilon = \frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m},$$

where $p_z/m\,(=v_z)$ is the velocity in the z-direction, and $(2/h^3)\left(\mathrm{e}^{\beta(e-\mu)}+1\right)^{-1}$ is the number density of electrons which have an energy ε. Putting $p_x^2+p_y^2=p'^2$ one has

$$\begin{aligned}
\mathfrak{N} &= \int\limits_{p_z>\sqrt{2mw}} \mathrm{d}p_z \cdot \frac{p_z}{m} \int\limits_{0}^{\infty} 2\pi p' \mathrm{d}p' \frac{2}{h^3} \frac{1}{\exp\left\{\left(\frac{p_z^2+p'^2}{2m}-\mu\right)/kT\right\}+1} \\
&= \frac{4\pi mkT}{h^3} \int\limits_{p_z>\sqrt{2mw}} \frac{p_z}{m}\,\mathrm{d}p_z \cdot \log\left[1+\exp\left\{\left(\mu-\frac{p_z^2}{2m}\right)/kT\right\}\right] \\
&= \frac{4\pi mkT}{h^3} \int\limits_{w}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon_z \log\left[1+\mathrm{e}^{(\mu-\varepsilon_z)/kT}\right]. \qquad (2)
\end{aligned}$$

Here one can assume $\mu(T)=\mu_0$ and $w-\mu_0=\phi \gg kT$, and hence one can expand the integrand in terms of $\mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_z)} \ll 1$. Retaining only the first term, one has

$$\begin{aligned}
\mathfrak{N} &= \frac{4\pi mkT}{h^3} \int\limits_{w}^{\infty} \mathrm{d}\varepsilon \mathrm{e}^{-(\varepsilon-\mu_0)/kT} \\
&= \frac{4\pi m(kT)^2}{h^3} \mathrm{e}^{(\mu_0-w)/kT} = \frac{4\pi m(kT)^2}{h^3} \mathrm{e}^{-\phi/kT} \qquad (3)
\end{aligned}$$

The current $J=e\mathfrak{N}$ is given by

$$J = \frac{4\pi mek^2}{h^3} T^2 \mathrm{e}^{-\phi/kT} \qquad (4)$$

Note: Strictly speaking, this phenomenon is not a process exhibiting thermal equilibrium. We have assumed, however, that the number of electrons which strike the surface of the metal per unit time from inside is equal to the value at thermal equilibrium, notwithstanding the fact that electrons are flowing out steadily through the surface (saturated thermionic current). This number can also be given by the number $\mathfrak{N}'$ of electrons which strike the surface of the metal per unit time from outside the metal and that outside. The density of the electron gas outside the metal can be considered to be very small. Hence we can assume Boltzmann statistics so that the pressure p is given by

$$\frac{p}{kT} = 2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \mathrm{e}^{-\phi/kT} \qquad (5)$$

where 2 is the spin degeneracy. Here the energy zero is taken at the zero of the kinetic energy, and hence the chemical potential has become equal to $-\phi$. The relation between $\mathfrak{N}'$ and p is given by (2) in the solution to problem 6.4:

$$\mathfrak{N}' = \frac{p}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \tag{6}$$

Combining these two equations, one obtains the same expression for $\mathfrak{N}'$ as in equation (3).

11.

The thermal properties of the free electron gas composed of $2N - N'$ electrons which occupy the energy band under consideration are determined by the Helmholtz free energy given by

$$F = (2N - N')\,\mu - kT \sum_i \log\left\{1 + \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}\right\}, \tag{1}$$

$$2N - N' = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\left[\sum_i \log\left\{1 + \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}\right\}\right]. \tag{2}$$

One can transform these two equations quite formally as follows:

$$\begin{aligned} F &= (2N - N')\,\mu - kT \sum_i \log\left\{1 + \mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}\right\} - \sum_i (\mu - \varepsilon_i) \\ &= \sum_i \varepsilon_i - N'\mu - kT \sum_i \log\left[1 + \mathrm{e}^{\beta(-\mu-(-\varepsilon_i)\}}\right], \end{aligned} \tag{3}$$

and

$2N - N' = \sum_i \frac{1}{1+\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}} = \sum_i \left\{1 - \frac{1}{1+\mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}\right\} = 2N - \sum_i \frac{1}{1+\mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}$,

or

$$N' = \sum_i \frac{1}{1 + \mathrm{e}^{\beta(-\varepsilon_i-(-\mu)\}}} \tag{4}$$

The term $\sum_i \varepsilon_i$ in equation (3) is a constant which has nothing to do with the thermal properties and which can be removed by the adjustment of the energy zero. As one can see easily, (3) and (5) are nothing but the equations which determine the Helmholtz free energy of the system of electrons which have an energy $-\varepsilon_i$ while the chemical potential is $-\mu$.

Note: This can be regarded as an ideal Fermi gas composed of positive holes (see (4.4)).

12.

From equation (8) of example 4, one has

$$\frac{n^2}{N_\mathrm{D} - n} = \frac{1}{2} N_\mathrm{c} \mathrm{e}^{-E_\mathrm{D}/kT} \tag{1}$$

under the condition of electrical neutrality $n = N_\mathrm{D} - n_\mathrm{D}$. From this one can determine n as a function of the temperature T and the donor density N_D, as follows:

$$-\frac{n}{N_\mathrm{D}} = \frac{N_\mathrm{c}}{4N_\mathrm{D}} \mathrm{e}^{-E_\mathrm{D}/kT} \left\{-1 + \sqrt{1 + \frac{8N_\mathrm{D}}{N_\mathrm{c}} \mathrm{e}^{E_\mathrm{D}/kT}}\right\} \tag{2}$$

Substituting this into (7) of example 4, one has

$$\mu = kT \log \frac{n}{N_c} = -E_D + kT \log \left[\frac{1}{4} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{8N_D}{N_c} e^{E_D/kT}} \right\} \right] \quad (-\mu \gg kT) \tag{3}$$

At sufficiently low temperatures the condition

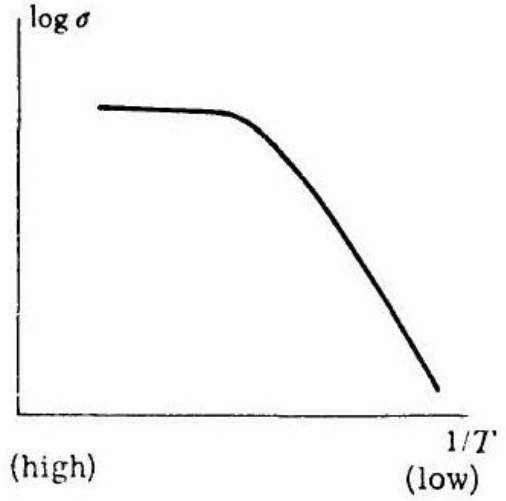
$$e^{E_D/kT} \gg N_c/(8N_D) \tag{4}$$

is always fulfilled. Consequently one obtains

$$n = \left(\frac{1}{2} N_D N_c \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E_D/2kT} = N_D \left(\frac{N_c}{2N_D} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E_D/2kT} \ll N_D \tag{5}$$

$$\mu = -\frac{1}{2} E_D + \frac{1}{2} kT \log \frac{N_D}{2N_c} \tag{6}$$

where the factors 1 in the square root and -1 in the bracket in (2) and (3) have been neglected. At low temperatures, the second term in (6) is small and μ is nearly equal to $-\frac{1}{2}E_D$. That is, the Fermi potential is at the middle of the gap between the bottom of the conduction band and the donor level, corresponding to a very slight ionization of the donors. At sufficiently high temperatures, N becomes large and $e^{E_D/kT}$ approaches unity, hence



$$(8N_D/N_c)\, e^{E_D/kT} \ll 1 \tag{7}$$

is satisfied. In this case, one has

$$n = N_D \left\{ 1 - \frac{2N_D}{N_c} e^{E_D/kT} + \cdots \right\}, \tag{8}$$

$$\mu = kT \left\{ \log \frac{N_D}{N_c} - \frac{2N_D}{N_c} e^{E_D/kT} + \cdots \right\}, \tag{9}$$

that is, the Fermi potential becomes lower than the donor level and the donors are ionized almost completely. Using (5) or (8), one finds the following for the conductivity:

$$\begin{array}{ll} \text{low temperatures} & \sigma = \frac{e^2\tau}{m^*} \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{4}} N_D^{\frac{1}{2}} e^{-E_D/2kT} \\ \text{high temperatures} & \sigma = \frac{e^2\tau}{m^*} N_D \end{array} \tag{11}$$

The behavior of $\log\sigma$ against $1/T$ is shown in the figure. The temperature dependence of σ given by (10) is mainly determined by the exponential factor, because $T^{\frac{2}{4}}$ varies slowly. Consequently one has

$$\partial \log\sigma / \partial \left(\frac{1}{T}\right) \sim -\frac{1}{2} E_{\mathrm{D}} \tag{12}$$

in the low temperature range. From this the value of E_{D} can be determined.

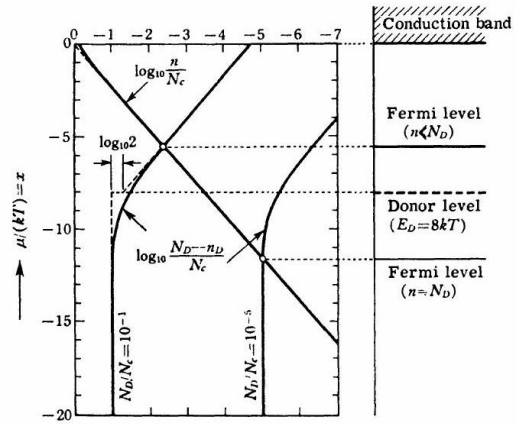
Note: The relationship between the donor level and the Fermi potential can be found in the following way. Putting $\mu/kT = x$, one rewrites (5) and (7) of example 4 as

$$n/N_{\mathrm{c}} = \mathrm{e}^{x} \tag{13}$$

and

$$\frac{N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}}}{N_{\mathrm{c}}} = \frac{N_{\mathrm{D}}/N_{\mathrm{c}}}{1 + 2\mathrm{e}^{E_{\mathrm{D}}/kT}\mathrm{e}^{x}} \tag{14}$$

One may determine $\mu(= xkT)$ graphically from the intersection of the curves of $\log n/N_c$ and $\log\left(N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}}\right)/N_{\mathrm{c}}$ as a function of $x(<0)\cdot\log n/N_c$ is linear in x. Strictly speaking, this is not true for $x \sim 0$ or $x > 0$, because in those cases the system is nearly or highly degenerate, and hence relation (13) does not hold. In (14), the unity in the denominator can be neglected for the case $x + \mathrm{E}_{\mathrm{D}}/kT \gg -\log 2$: on the other hand, the denominator is nearly



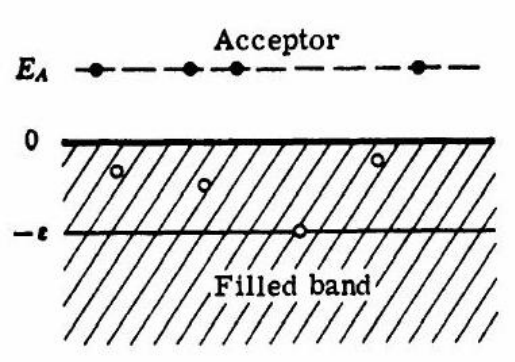
equal to 1 for $x + E_{\mathrm{D}}/kT \ll -\log 2$. Consequently one finds the curve $\left(\log\left(N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}}\right)/N_{\mathrm{c}}\right)$ to have the behavior shown in the figure. This figure gives two curves which correspond to two different values of $N_{\mathrm{D}}/N_{\mathrm{c}}$.

13.

One can proceed in the same way as in example 4. The average number of electrons which occupy the acceptor levels is given by

$$n_{\mathrm{A}} = \frac{N_{\mathrm{A}}}{\frac{1}{2}\mathrm{e}^{(E_{\mathrm{A}} - \mu)/kT} + 1} \tag{1}$$

(see (5) of example 4), taking the origin of the energy at the top of the filled band. On the other hand, the number of electrons in the filled band is given



by
$n = \int_0^\infty \frac{2D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{-(\varepsilon+\mu)/kT}+1}$,
where $D(\varepsilon)$ is the state density at $-\varepsilon$, not including
spin degeneracy. The number of positive holes in the filled band is given by

$$p = \int_0^\infty 2\left\{1 - \frac{1}{\mathrm{e}^{-(\varepsilon+\mu)/kT}+1}\right\} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \int_0^\infty \frac{2D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon+\mu)/kT}+1} = \int_0^\infty \frac{2D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu')/kT}+1} \tag{3}$$

as can be seen easily. In the last expression of (3) the quantity μ', defined as $\mu' = -\mu$, has been used. This is the Fermi distribution for holes of energy ε and the Fermi potential μ'. The number of holes in the acceptor levels is given by

$$p_\mathrm{A} = N_\mathrm{A} - n_\mathrm{A} = \frac{N_\mathrm{A}}{1 + 2\mathrm{e}^{-(E_\mathrm{A}-\mu)/kT}} = \frac{N_\mathrm{A}}{2\mathrm{e}^{-(E_\mathrm{A}+\mu')/kT}+1} \tag{4}$$

Assuming no degeneracy for holes, one gets

$$p = 2\left(\frac{2\pi m_\mathrm{h} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{\mu'/\boldsymbol{k}T} \equiv N_\mathrm{c}\mathrm{e}^{\mu'/\boldsymbol{k}T} \tag{5}$$

from (3), and

$$\frac{p\,(N_\mathrm{A} - p_\mathrm{A})}{p_\mathrm{A}} = 2N_\mathrm{c}\mathrm{e}^{-E_\mathrm{A}/kT} \tag{6}$$

from (4). Equation (4) represents the law of mass action for the reaction $\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{A}^- + \mathrm{h}$(h = hole).

Introducing the condition of electrical neutrality $p = N_\mathrm{A} - p_\mathrm{A}$, one obtains

$$p = (2N_\mathrm{c}N_\mathrm{A})^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{e}^{-E_\mathrm{A}/(2kT)} = 2N_\mathrm{A}^{\frac{1}{\mathrm{A}}}\left(\frac{2\pi m_\mathrm{h} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{4}}\mathrm{e}^{-E_\mathrm{A}/(2kT)}$$

at low temperatures and

$$p \sim N_\mathrm{A}$$

at high temperatures.

Note: Notice the effect of spin degeneracy on the hole distribution. In the denominator of equation (4), the factor 2 appears instead of $\frac{1}{2}$ as in equation (5) of solution to example 4. A donor level has a spin weight 2 for accommodation of an electron. On the contrary, an acceptor level has no spin degeneracy for the accommodation of the hole. If one removes the restriction of at most one electron per donor or acceptor level and assumes the accommodation of two electrons (,+- spin) in one acceptor level to be possible, one obtains

$$n_{\mathrm{A}} = \frac{2N_{\mathrm{A}}}{\mathrm{e}^{(E_{\mathrm{A}}-\mu)/kT}+1}, \quad p_{\mathrm{A}} = \frac{2N_{\mathrm{A}}}{\mathrm{e}^{-(E_{\mathrm{A}}+\mu')/kT}+1}$$

instead of (1) and (2). These are completely symmetrical with the donor case.

14.

The Helmholtz free energy $F(= N\mu - pV)$ of the photon gas is equal to $-pV$ because the chemical potential μ of the photon gas is equal to zero, as shown in example 6. Here p is the radiation pressure and V is the volume of the radiation field. On the other hand, using the grand partition function Ξ given in (2) of example 6, one has

$$pV = kT \log \Xi = -kT \sum_i \log \left\{1 - \mathrm{e}^{-h\nu_i/kT}\right\} \tag{1}$$

Here the summation over i is to be interpreted as that over the wave vectors $\boldsymbol{q}$, and this can be replaced by an integral. Taking into account the weight 2 which comes from the two different directions of polarization of the photon, one obtains

$$\begin{aligned} pV &= -kT \int_0^\infty \log \left\{1 - \mathrm{e}^{-\hbar cq/kT}\right\} \cdot \frac{2 \cdot 4\pi q^2 \, \mathrm{d}q}{(2\pi)^3} V \\ &= -\frac{(kT)^4 V}{\pi^2 (hc)^3} \int_0^\infty \log\left(1 - \mathrm{e}^{-x}\right) \cdot x^2 \, \mathrm{d}x = \frac{(kT)^4 V}{3\pi^2 (hc)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 \, \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} \\ &\qquad (x = \hbar cq/kT) \end{aligned} \tag{2}$$

after integration by parts. The above integral turns out to have the value $\frac{1}{15}\pi^4$. Hence one has, finally

$$pV = -F = V \frac{\pi^2 (kT)^4}{45(hc)^3} = \frac{4\sigma}{3c} V T^4 \tag{3}$$

where $\sigma = \pi^2 k^4 / \left(60\hbar^3 c^2\right) = 5.672 \times 10^{-5}$ gsec^{-3}deg^{-4} is the Stefan-Boltzmann constant. The entropy S is given by

$$S = \frac{16\sigma}{3c} V T^3 \tag{4}$$

and the internal energy $U(= F + TS)$ is given by

$$U = \frac{4\sigma}{c} V T^4 = 3pV \tag{5}$$

15

The energy levels of free particles (i.e., ideal gas molecules) in a twodimensional region of area $L_x \times L_y$ are given by

$$\begin{gathered} \varepsilon\left(k_x, k_y\right) = h^2 \left(k_x^2 + k_y^2\right) / 2m \\ k_x = 2\pi n_x / L_x, \quad k_y = 2\pi n_y / L_y, \quad n_x, n_y = 0, \pm 1, \cdots \end{gathered}$$

One can use a formula which is established generally in the case of Bose statistics, i.e.

$$N = \sum_i \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} - 1} \tag{1}$$

where N is the total number of particles, μ is the chemical potential and the summation is to be extended over all possible energy levels. Assuming L_x and L_y to be sufficiently large, one can replace this summation by integration in $k_x k_y$ - space:

$$N = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} \int \frac{\mathrm{d}k_x \, \mathrm{d}k_y}{\exp\left\{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)/kT\right\} - 1}, \quad \left(k^2 = k_x^2 + k_y^2\right) \tag{2}$$

Hence one obtains

$$N = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} \cdot 2\pi \int_0^\infty \frac{k \, \mathrm{d}k}{\exp\left\{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)/kT\right\} - 1} = 2\pi L_x L_y \frac{m}{h^2} \int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} \tag{3}$$

or

$$N = L_x L_y \frac{2\pi m k T}{h^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l} \mathrm{e}^{l\mu/kT} \tag{4}$$

From this equation, we know that one can always get a value of μ which is not of the order $1/N$. Hence we can conclude that there are no levels which are occupied by a number of molecules of order N, so that Bose-Einstein condensation does not occur.

DivertisSEMENT 11

Brownian Motion. Investigating the pollen of plants, the botanist, Robert Brown, discovered in the year 1828 for the first time that the pollen become dispersed in water in a great number of small particles which were perceived to have an uninterrupted and irregular swarming motion. In 1905, Einstein wrote: "In this paper it will be shown that according to the molecular-kinetic theory of heat, bodies of micro-scopically-visible size suspended in a liquid will perform movements of such magnitude that they can be easily observed in a microscope, on account of the molecular motions of heat. It is possible that the movements to be discussed here are identical with the so-called "Brownian molecular motion"; however, the information available to me regarding the latter is so lacking in precision, that I can form no judgment in the matter. "If the movement discussed here can actually be observed (together with the laws relating to it that one would expect to find), then classical
thermodynamics can no longer be looked upon as applicable with precision to bodies even of dimensions distinguishable in a microscope; an exact determination of actual atomic dimensions is then possible. On the other hand, had the prediction of this movement proved to be incorrect, a weighty argument would be provided against the molecularkinetic conception of heat" A. Einstein, Investigations on the Theory of the Brownian Motion, edited by R. Frth (Dover Pub.).

21111102211123230000001100101112233453422121320221022212322 3222222138422……

The above set of numbers is due to A. Westgren who made intermittent observation of the number of colloidal particles in a given element of volume in a colloidal solution under an ultramicroscope. Such a series of numbers can be perfectly analysed by Smoluchowski's theory of Brownian motion which appeared in 1906 following Einstein's pioneer work. Even in equilibrium, a physical system never stops its molecular thermal motion. This incessant motion of molecules, on the one hand, proves statistical mechanics to be a most powerful and necessary method of theoretical physics, and, on the other hand, it makes classical thermodynamics no longer useful for such Brownian motions. The stochastic theory of Brownian motion still

remains one of the very fascinating subjects of theoretical physics, for which a useful selection of classical papers is available: Selected Papers on Noise and Stochastic Processes, edited by N. Wax (Dover).

16.

Using the Fermi distribution function $f(\varepsilon) = 1/[\exp\beta(\varepsilon-\mu)+1]$ and the state density given in (3) of the solution to example 1, one finds for the internal energy E and the spin paramagnetic moment M of the free electron gas:

$$E = N\frac{3}{2}\mu_0^{-\frac{3}{2}}\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} f(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{1}$$

$$M = N\mu_\mathrm{B}\frac{3}{4}\mu_0^{-\frac{3}{2}}\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}}\left\{f\left(\varepsilon-\mu_\mathrm{B}H\right)-f\left(\varepsilon+\mu_\mathrm{B}H\right)\right\}\mathrm{d}\varepsilon \tag{2}$$

(cf. eq. (1) of solution to problem 5).

$$N = N\frac{3}{2}\frac{1}{\mu_0^{\frac{1}{2}}}\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} f(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{3}$$

which gives the relation between N and μ, can be transformed, by the substitution $\beta\varepsilon = x$, into

$$\frac{2}{3}\left(\frac{\mu_0}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} = \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x-\beta\mu}+1} \quad \text{or} \quad \frac{2}{3}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{3}{2}} = F_{\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu}{kT}\right) \tag{4}$$

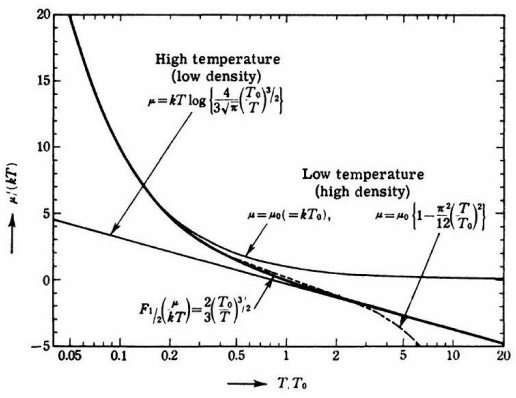


Fig. 4.17.

where $T_0 = \mu_0/k$ and $F_{\frac{1}{2}}(\beta\mu)$ is the function defined by the integral in (4). One finds that $F_{\frac{1}{2}}(\mu/kT) \to 0$ for $\mu \to -\infty$, $F_{\frac{1}{2}}(\mu/kT) \to \infty$ for $\mu \to \infty$, and also that $F_{\frac{1}{2}}$ is a monotonically increasing function of μ. If one defines a temperature T_1 by the relation

$$\frac{2}{3}\left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{\frac{3}{2}} = F_{\frac{1}{2}}(0) = \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x+1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\cdot\left(1-2^{-\frac{1}{2}}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right), \quad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612$$

it is shown that $\mu < 0$ for $T > T_1$. Accordingly, at sufficiently high temperatures one can evaluate the integrals in (1), (2), and (3) using the expansion

$$f(\varepsilon) = \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon)} / \left\{1 + \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon)}\right\} = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} \mathrm{e}^{l\beta(\mu-\varepsilon)}$$

obtaining the result:

$$E = N\frac{3}{2}\mu_0^{-\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{3}{2}}\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\sum_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}\frac{\mathrm{e}^{l\beta\mu}}{l^{\frac{5}{2}}}$$
$$M = N\mu_{\mathrm{B}}\frac{3}{4}\mu_0^{-\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{3}{2}}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\sum_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}\frac{\mathrm{e}^{l\beta\mu}}{l^{\frac{2}{2}}}\cdot 2\sinh(l\beta\mu_{\mathrm{B}}H)$$
$$N = N\frac{3}{2}\mu_0^{-\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{2}{2}}\frac{\sqrt{\pi}}{1}\sum_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}\frac{\mathrm{e}^{l\beta\mu}}{l^{\frac{2}{2}}}$$

Considering the relation

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}, \quad \text{or} \quad N\frac{3}{2}\mu_0^{-\frac{3}{2}}(kT)^{\frac{2}{2}}\frac{\sqrt{\pi}}{2} = 2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V \tag{4}$$

one knows that the first terms of $(1')\,,(2')$ and $(3')$ give the classical limits (non-degenerate values). Consequently, one can investigate the approach to the classical limi: taking into account the second term ($l = 2$). From $(3')$ one has

$$2V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left\{\mathrm{e}^{\beta\mu} - \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}}\mathrm{e}^{2\beta\mu} + \cdots\right\} = N \tag{5}$$

and putting

$$2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \equiv N_{\mathrm{c}}, \quad \eta \equiv \frac{N}{N_{\mathrm{c}}V} = \frac{N}{2V}\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{2}{2}}} \tag{6}$$

one obtains

$$\mathrm{e}^{\beta\mu} - 2^{-\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{2\beta\mu} + \cdots = \eta$$

At high temperatures ($\eta \ll 1$), this equation can be solved by successive approximations:

$$\mathrm{e}^{\beta\mu} = \eta + 2^{-\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{2\beta\mu} + \cdots = \eta + 2^{-\frac{2}{2}}\eta^2 + \cdots \tag{7}$$

Substituting this into $(1')$ and $(2')$, one obtains

$$E = \frac{3}{2}NkT\eta^{-1}\left\{\mathrm{e}^{\beta\mu} - 2^{-\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{2\beta\mu} + \cdots\right\} = \frac{3}{2}NkT\left\{1 + 2^{-\frac{3}{2}}\eta + \cdots\right\} \tag{8}$$
$$M = N\mu_{\mathrm{B}}\eta^{-1}\left\{\mathrm{e}^{\beta\mu}\sinh(\beta\mu_{\mathrm{B}}H) - 2^{-\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{2\beta\mu}\sinh(2\beta\mu_{\mathrm{B}}H) + \cdots\right\}$$
$$= N\mu_{\mathrm{B}}\left[\sinh(\beta\mu_{\mathrm{B}}H) + 2^{-\frac{3}{2}}\eta\left\{\sinh(\beta\mu_{\mathrm{B}}H) - \sinh(2\beta\mu_{\mathrm{B}}H)\right\} + \cdots\right] \tag{9}$$

Hence the specific heat and the magnetic susceptibility are given by

$$C_V = \frac{3}{2}Nk\left\{1 - 2^{-\frac{3}{2}}\eta + \cdots\right\} \tag{10}$$

$$\chi = \frac{N\mu_{\mathrm{B}}^2}{VkT}\left\{1 - 2^{-\frac{3}{2}}\eta + \cdots\right\} \tag{11}$$

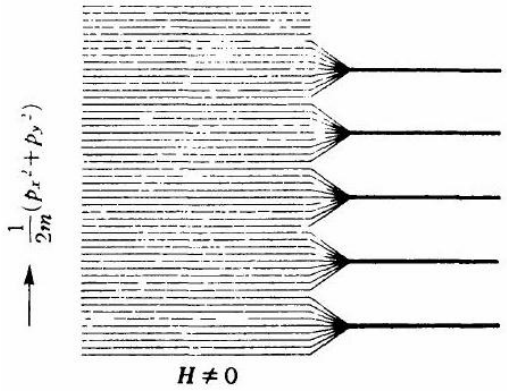
These correction terms are proportional to $(T_0/T)^{\frac{1}{2}}$ and tend to zero as the temperature increases.

17.

Following the hint, the degeneracy of the l-th level can be obtained as follows. For simplicity, the system of electrons under consideration is assumed to be
confined to a cube of volume L^3. In zero magnetic field ($H = 0$), the number of energy levels in the region $\mathrm{d}p_x\ \mathrm{d}p_y$ around p_x and p_y is given by

$$\frac{L^2}{h^2}\ \mathrm{d}p_x\ \mathrm{d}p_y \tag{1}$$

In the presence of a magnetic field H in z direct ion, these levels coalesce into the harmonic oscillator-like levels as seen in the figure. The energy levels of the



The scheme shows that the magnetic field H makes the energy levels of the motion perpendicular to H converge into ones of harmonic vibration.

kinetic motion perpendicular to the magnetic field coalesce into harmonic oscillator levels. Hence the degeneracy of each of these harmonic oscillatorlike levels is obtained as

$$\begin{aligned}
&\frac{L^2}{h^2} \iint_{2\mu_{\mathrm{B}}Hl<\frac{p_x^2+p_y{}^2}{2m}<2\mu_{\mathrm{B}}H(l+1)} \mathrm{d}p_x\ \mathrm{d}p_y = \\
=&\frac{L^2}{h^2} \int_{2\mu_{\mathrm{B}}Hl<\frac{p^2}{2m}<2\mu_{\mathrm{B}}H(l+1)} 2\pi p\ \mathrm{d}p = \frac{L^2}{h^2}\left[\pi p^2\right]_{p^2/2m=2\mu_{\mathrm{B}}Hl}^{p^2/2m=2\mu_{\mathrm{B}}H(l+1)} \\
=&\frac{L^2}{h^2}\pi \cdot 4\mu_{\mathrm{B}}Hm = \frac{L^2 eH}{hc}.
\end{aligned}$$

Consequently the partition function Z_1 per electron is given by

$$Z_1 = \frac{L}{h}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_z \sum_{l=0}^{\infty} \frac{L^2 eH}{hc} \exp\left[-\beta\left\{2\mu_{\mathrm{B}}H\left(l+\frac{1}{2}\right)+\frac{p_z^2}{2m}\right\}\right] \quad (\beta = 1/kT)$$
$$= \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}{h}\cdot L \times \frac{L^2 eH}{hc}\frac{\mathrm{e}^{-\beta\mu_{\mathrm{B}}H}}{1-\mathrm{e}^{-2\beta\mu_{\mathrm{B}}H}}$$
$$= V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\mu_{\mathrm{B}}H/kT}{\sinh\left(\mu_{\mathrm{B}}H/kT\right)}. \tag{3}$$

Thus the partition function Z for N electrons is given by

$$Z = Z_1^N/N! \tag{4}$$

Hence one has

$$M = kT\frac{\partial \log Z}{\partial H} = NkT\frac{\partial}{\partial H}\log\frac{\mu_{\mathrm{B}}H/kT}{\sinh\left(\mu_{\mathrm{B}}H/kT\right)} = -N\mu_{\mathrm{B}}L\left(\mu_{\mathrm{B}}H/kT\right).$$

Note: The equation of motion for an electron in a magnetic field H in the z-direction is given by

$$m\dot{v}_x = -\frac{eH}{c}v_y, \quad m\dot{v}_y = \frac{eH}{c}v_x, \quad m\dot{v}_z = 0$$

Putting $eH/mc = \omega_0$, one has $\dot{v}_x = -\omega_0 v_y, \dot{v}_y = \omega_0 v_x$. Comparing these equations with the canonical equation of motion $\dot{p} = -\omega_0^2 q, \dot{q} = p$ of the harmonic oscillator whose Hamiltonian is given by $\mathrm{H} = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}\omega_0^2 q^2$, one sees that v_x and v_y are dynamical variables which are canonically conjugate. Consequently the motion of the electron perpendicular to the magnetic field is quantized as a harmonic oscillator and the energy levels are given by $\hbar\omega_0\left(l+\frac{1}{2}\right), (l = 0, 1, 2, ...)$. The degeneracy L^2eH/hc for each of these levels can be interpreted as the uncertainty of the center of the circular motion of the electron.

18.

This problem is a combination of problem 4 and the previous problem. The energy levels of an electron are given by

$$\varepsilon = \frac{1}{2m^*}p_z^2 + 2\mu_{\mathrm{B}}^* H\left(l+\frac{1}{2}\right) \pm \mu_{\mathrm{B}}H$$

The partition function in the case of Boltzmann statistics is obtained from the solutions to problems 17 and 4 as

$$Z = \frac{1}{N!}Z_1^N$$
$$Z_1(\beta) = V\left(\frac{2\pi m^*}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\beta\mu_{\mathrm{B}}^* H}{\sinh\left(\beta\mu_{\mathrm{B}}^* H\right)}\cdot 2\cosh\left(\beta\mu_{\mathrm{B}}H\right)$$

so that

$$Z(\beta, H) = Z(\beta, 0)\cdot\left[-\frac{\beta\mu_{\mathrm{B}}^* H}{\sinh\left(\beta\mu_{\mathrm{B}}^* H\right)}\cdot\cosh\left(\beta\mu_{\mathrm{B}}H\right)\right]^N \tag{1}$$

thus

$$M = kT\frac{\partial \log Z}{\partial H} = N\mu_{\mathrm{B}}\tanh\left(\beta\mu_{\mathrm{B}}H\right) - N\mu_{\mathrm{B}}^* L\left(\beta\mu_{\mathrm{B}}^* H\right) \tag{2}$$

Hence one has for $H \to 0$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\left(\mu_{\mathrm{B}}^2 - \frac{1}{3}\mu_{\mathrm{B}}^{*2}\right)}{kT} \tag{3}$$

19

The system of electrons in a metal is assumed to be an ideal Fermi gas of particles having mass m^*. From the note given in the problem, one knows that an electron must have a velocity p_z/m^* in order to be able to come out of the metal ($z > 0$) after absorbing a photon of energy hv, which satisfies the condition

$$hv + \frac{p_z^2}{2m^*} > \chi + \mu, \quad \text{or} \quad p_z > \sqrt{2m^*(\chi + \mu - hv)} = p_0 \tag{1}$$

Let α be the probability that an electron which strikes the surface from inside with a momentum p_z and which satisfies condition (1) will absorb a photon. The flux S of electrons which satisfy (1), i.e. the number of electrons which strike a unit area of the surface per unit time with momentum p_z satisfying (1), is given by

$$S = \frac{2}{h^3}\int_{p_0}^{\infty}\frac{p_z}{m^*}\,\mathrm{d}p_z\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\left\{\exp\frac{\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)/(2m^*)-\mu}{kT}+1\right\}^{-\mathrm{r}},$$

which is similar to equation (1) of the solution to problem 10. Introducing planar polar coordinates and putting $\left(p_x^2 + p_y^2\right)/(2m^*kT) = \mu$, one has

$$\begin{aligned} S &= \frac{4\pi m^* kT}{h^3}\int_{p_0}^{\infty}\mathrm{d}p_z\frac{p_z}{m^*}\int_0^{\infty}\mathrm{d}u\left[\exp\left\{u + \frac{p_z^2/(2m^*) - \mu}{kT}\right\} + 1\right]^{-1} \\ &= \frac{4\pi m^* kT}{h^3}\int_{p_0}^{\infty}\mathrm{d}p_z\frac{p_z}{m^*}\left(-\log\left[1 + \exp\left\{-u - \frac{p_z^2/(2m^*) - \mu}{kT}\right\}\right]\right)\Bigg|_{u=0}^{u=\infty} \\ &= \frac{4\pi m^* kT}{h^3}\int_{p_0}^{\infty}\mathrm{d}p_z\frac{p_z}{m^*}\log\left\{1 + \exp\frac{\mu - p_z^2/(2m^*)}{kT}\right\} \end{aligned} \tag{3}$$

Changing the integration variable to $y = \left\{p_z^2/(2m^*) - \mu - \chi + hv\right\}/kT$ in order to reduce the lower limit of integration to zero, one gets

$$S = \frac{4\pi m^*(kT)^2}{h^3}\int_0^{\infty}\mathrm{d}y\log\left[1 + \exp\left\{\frac{h(v - v_0)}{kT} - y\right\}\right] = AT^2\phi(\delta) \tag{4}$$

The current I is obtained by multiplying with the electronic charge $-e$ and the above mentioned probability α, that is,

$$I = -\alpha e S$$

Expansion of the function $\phi(\delta)$ in (4) can be done as follows ($\delta = h(v - v_0)/kT$). For $\delta \leqq 0$, one has $\mathrm{e}^{\delta - y} < 1$ and the integration can be performed term by term after expansion of the logarithm:

$$\phi(\delta) = \int_0^\infty \mathrm{d}y \log\left(1 + \mathrm{e}^{\delta - y}\right) = \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{\mathrm{e}^{n\delta}}{n} \int_0^\infty \mathrm{e}^{-ny}\ \mathrm{d}y$$
$$= \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n-1}}{n^2} \mathrm{e}^{n\delta} \tag{5}$$

For $\delta \geqq 0$, dividing the region of integration, one obtains

$$\phi(\delta) = \left(\int_0^\delta + \int_\delta^\infty \right) \mathrm{d}y \log\left(1 + \mathrm{e}^{\delta - y}\right) = \int_0^\delta \mathrm{d}x \log\left(1 + \mathrm{e}^{x}\right) + \int_0^\infty \mathrm{d}x \log\left(1 + \mathrm{e}^{-x}\right)$$
$$= \int_0^\delta \mathrm{d}x \left\{ x + \log\left(1 + \mathrm{e}^{-x}\right) \right\} + \left[x \log\left(1 + \mathrm{e}^{-x}\right) \right]_0^\infty + \int_0^\infty \frac{x\ \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x + 1} \tag{6}$$

The last integral which is equal to $\phi(0)$ can be evaluated as $\frac{1}{12}\pi^2 \left(= \frac{1}{2}\zeta\ (2)\right.$ as was shown in the second footnote in §4.2). The first integral of (6) can be shown to be

$$\begin{aligned} &\int_0^\delta \mathrm{d}x \log\left(1 + \mathrm{e}^{-x}\right) = \\ &= \sum_{n=1}^\infty \tfrac{(-1)^n}{n} \int_0^\delta \mathrm{e}^{-nx}\ \mathrm{d}x \\ &= \sum_{n=1}^\infty \tfrac{(-1)^{n-1}}{n^2} \left(1 - \mathrm{e}^{-n\delta}\right) \\ &= \phi(0) - \phi(-\delta). \end{aligned} \tag{7}$$

Hence one obtains, finally

$$\phi(\delta) = \frac{1}{2}\delta^2 + 2\phi(0) - \phi(-\delta) = \frac{1}{6}\pi^2 + \frac{1}{2}\delta^2 - \phi(-\delta) \tag{8}$$

where for $\phi(-\delta)$ one can use equation (5). The figure shows the behavior of $\phi(\delta)$.

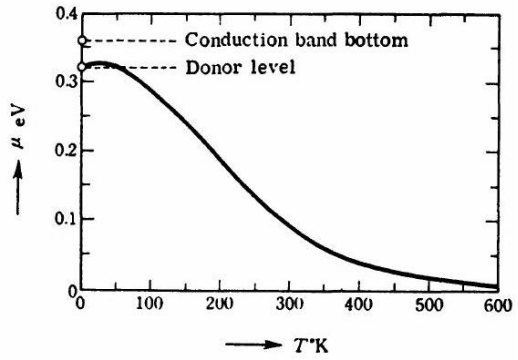
Note: The external photoelectric effect of a metal near threshold frequency v_0 can be explained well by this theory. The curve $\log\left(I/AT^2\right)$ versus $h\left(v - v_0\right)/kT$ is called the "Fowler Plot". Adjusting the observed values to this plot, one can get v_0 and hence the work function χ.

6.6.10 Problems about Quantum Gases by Kubo 3

20.

Consider a sample of semiconducting Ge which contains $N_\mathrm{D} = 10^{15}\ \mathrm{cm}^{-3}$ donors and $N_\mathrm{A} = 10^{14}\ \mathrm{cm}^{-3}$ acceptors. The donor levels lie $E_\mathrm{D} = 0.04\mathrm{eV}$ below the bottom of the conduction band. The graph shows the Fermi level μ
of this semiconductor as a function of temperature T, μ being measured from the middle of the gap between the filled band and the conduction band.

Explain why this relation between μ and T holds. For simplicity assume that the effective mass of the electron in the conduction band, m^*, is given by $m^* = 0.4m$.



21.

If one considers electron spin, an electron in a donor level may have two states. The Coulomb interaction between electrons, however, prevents a donor level from accommodating two electrons at the same time. Find the spin magnetic susceptibility of the system of electrons in the donor levels under the above assumptions.

22.

Show that the internal energy of an ideal Bose gas is given by

$$E = \frac{3}{2}kTV\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{l//kT}}{l^{\frac{1}{2}}}$$

when the degeneracy is weak. Here μ is the chemical potential. Find similar expansion formulae for the equation of state, the entropy and the Helmholtz free energy.

23

In the treatment of high energy fermions of spin $\frac{1}{2}$, one must consider relativistic effects. The energy ε is given by

$$\varepsilon = c\sqrt{p^2 + (mc)^2}$$

where $\boldsymbol{p}$ is the momentum, m is the rest mass and c is the velocity of light in a vacuum. Show that the average values of the total number N, the total energy and the pressure are given by the following formulae:

$$N = 8\pi\frac{m^3c^3}{h^3}V\int_0^{\infty}\frac{\sinh^2\theta\cosh\theta\ \mathrm{d}\theta}{\mathrm{e}^{-\beta\mu+\beta mc^2\cosh\theta}+1}$$

$$E = 8\pi\frac{m^4c^5}{h^3}V\int_0^{\infty}\frac{\sinh^2\theta\cosh^2\theta\ \mathrm{d}\theta}{\mathrm{e}^{-\beta\mu+\beta mc^2\cosh\theta}+1}$$

$$\not{p} = \frac{8\pi}{3}\frac{m^4c^5}{h^3}\int_0^{\infty}\frac{\sinh^4\theta\ \mathrm{d}\theta}{\mathrm{e}^{-\beta\mu+\beta mc^2\cosh\theta}+1}$$

where the new variable θ is introduced by the relation $|\boldsymbol{p}| = mc\sinh\theta$, $\beta = 1/kT$ and μ is the chemical potential which includes the rest energy mc^2. Estimate the values of the above quantities at 0°K.

24.

Assume that the relativistic ideal Fermi gas introduced in the previous problem is completely degenerate. Derive the non-relativistic relation

$$E \fallingdotseq E_0 + K = N\left(mc^2 + \frac{3}{5}\frac{|p_0|^2}{2m}\right), \quad pV \fallingdotseq \frac{2}{3}K$$

for the case

$$\frac{h}{mc}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \ll 1$$

and also the extreme-relativistic relation

$$E \fallingdotseq K = N\frac{3}{8}|p_0|\,c, \quad pV \fallingdotseq \frac{1}{3}K$$

for the case

$$\frac{h}{mc}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \gg 1$$

Here $n = N/V$ is the number density of particles and $\boldsymbol{p}_0$ is the momentum (Fermi momentum) at which the energy becomes equal to the chemical potential at 0°K.

25.

Find the chemical potential and the heat capacity of the extreme relativistic ideal Fermi gas (spin $\frac{1}{2}$) which is highly degenerate.

26.

Consider an ideal Bose gas composed of particles which have internal degrees of freedom. It is assumed for simplicity that only the first excited level ε_1 of those internal levels has to be taken into account besides the ground state level $\varepsilon_0 = 0$. Determine the Bose-Einstein condensation temperature of this gas as a function of the energy ε_1.

27.

Find the first few terms in the virial expansion of an ideal quantum gas when the degeneracy is weak.

28.

Derive the density matrix of an ideal Fermi gas in the q-representation. Neglect the spin.

29.

Find the magnetic susceptibility due to the orbital motion of the electrons in problem 17, under the assumptions of strong degeneracy $kT \ll \mu$ and of weak field $\mu_{\mathrm{B}}H \ll kT$. [Hint: Use Euler's summation formula

$$\sum_{l=a}^{b-1} f\left(l+\frac{1}{2}\right) \fallingdotseq \int_a^b f(x)\mathrm{d}x - \frac{1}{24}\{f'(b)-f'(a)\}$$
$$\left(f\left(x+\frac{1}{2}\right)-f\left(x-\frac{1}{2}\right)-f'(x) \ll f(x)\right)\cdot\Big]$$

30

In the magnetic susceptibility of the electron system treated in problem 29, oscillatory terms appear as a function of H when the magnetic field becomes fairly strong ($kT < \mu_{\mathrm{B}}H \ll \mu$). Derive the expression for these oscillatory terms (de Haas-van Alphen effect). (Hint: As shown in (2.6), the density of states $D(\varepsilon)$ can be determined by the inverse Laplace transformation

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}} \int_{c-\mathrm{i}\infty}^{c+\mathrm{i}\infty} \mathrm{e}^{\beta\varepsilon}\mathrm{Z}(\beta)\mathrm{d}\beta$$

where $Z(\beta)$ is the partition function of one electron in Boltzmann statistics, $\beta = 1/kT$ and $c(>0)$ is the convergence abscissa of $Z(\beta)$. It is assumed that ε is positive. Use the result of problem 17.)

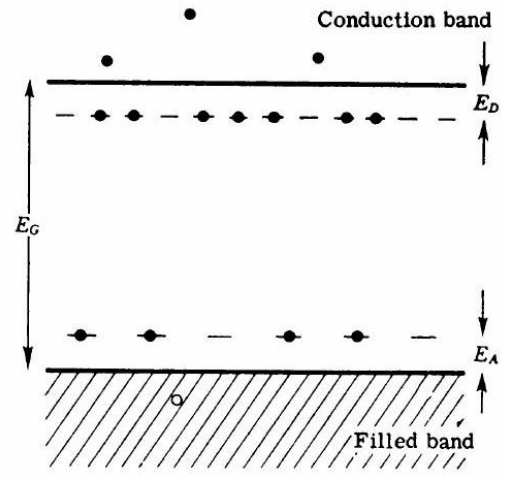
Solutions 3

20.

(i) At 0°K, electrons take the configuration of minimum energy. The electrons in the donors D fall into the acceptor levels until the acceptors are all filled. One has the reaction equation

$$\mathrm{D} + \mathrm{A} \rightarrow \mathrm{D}^+ + \mathrm{A}^- + (E_{\mathrm{G}} - E_{\mathrm{D}} - E_{\mathrm{A}})$$

where $E_{\mathrm{G}}, E_{\mathrm{D}}$ and E_{A} are the energy gap between the bands, the energy difference between the bottom of the conduction band and the donor level, and the difference between the top of the filled band and the acceptor level, respectively. Now the electrons falling from the donors fill up the acceptors



and the fraction of the empty donors will be about $\frac{1}{10}$ because N_{D} is about 10 times larger than N_{A}. In this configuration the Fermi level must lie at the donor level,

$$\mu\,(0°\mathrm{K}) = \frac{1}{2}E_{\mathrm{G}} - E_{\mathrm{D}} \tag{1}$$

(ii) At sufficiently high temperatures, the electrons in the filled band can be excited to the conduction band. When the density of the holes in the filled band and the density of the electrons in the conduction band become very
much larger than N_{D} and N_{A}, the effects of donors and acceptors can be neglected, and the sample shows characteristics similar to those of an intrinsic semiconductor. In this case the Fermi level comes in the middle of the energy gap E_{G} and one has

$$\mu(\infty) = 0 \tag{2}$$

as seen in example 3.
(iii) At temperatures between these two extreme cases ($T = 0$ and $T = \infty$), μ has a value between those given by (1) and (2) and this can be determined as follows. The following notation is used: n = the density of the conduction electrons; n_{D} = the density of the electrons in the donor levels; P_{A} = the density of the holes in the acceptor levels; p = the density of the holes in the filled band. Then one has

$$\begin{aligned} n &= \int_0^\infty \frac{D_{\mathrm{c}}(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\exp\left\{\left(\varepsilon + \frac{1}{2}E_{\mathrm{G}} - \mu\right)/kT\right\} + 1} \fallingdotseq g_{\mathrm{c}} \left(\frac{2\pi m_{\mathrm{e}} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{\left(\mu - \frac{1}{2}E_{\mathrm{G}}\right)/kT\right\} \\ &\equiv N_{\mathrm{c}} \exp\left\{\left(\mu - \frac{1}{2}E_{\mathrm{G}}\right)/kT\right\} \end{aligned} \tag{3}$$

$$n_{\mathrm{D}} = \frac{N_{\mathrm{D}}}{\frac{1}{2}\exp\left\{\left(-E_{\mathrm{D}} + \frac{1}{2}E_{\mathrm{G}} - \mu\right)/kT\right\} + 1} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} p &= \int_0^\infty \left[1 - \frac{1}{\exp\left\{\left(-\frac{1}{2}E_{\mathrm{G}} - \varepsilon' - \mu\right)/kT\right\} + 1}\right] D_{\mathrm{v}}(\varepsilon')\,\mathrm{d}\varepsilon' \\ &= \int_0^\infty \frac{D_{\mathrm{v}}(\varepsilon')\,\mathrm{d}\varepsilon'}{\exp\left\{\left(\frac{1}{2}E_{\mathrm{G}} + \varepsilon' + \mu\right)/kT\right\} + 1} \\ &\fallingdotseq g_{\mathrm{v}} \left(\frac{2\pi m_{\mathrm{h}} kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned} p_{\mathrm{A}} &= N_{\mathrm{A}} - \frac{1}{\frac{1}{2}\exp\left\{-\left(\mu + \frac{1}{2}E_{\mathrm{G}}\right)/kT\right\}} \\ &= \frac{N_{\mathrm{A}}}{1 + \frac{1}{2}E_{\mathrm{G}} + E_{\mathrm{A}} - \mu)/kT\} + 1} \\ &N_{\mathrm{A}} \end{aligned} \tag{6}$$

Here it is assumed that the conduction band consists of g_c single bands of effective mass m_{c}. (This is not exact, but is sufficient for a qualitative discussion.) Similar assumptions are made for the filled band, but a detailed discussion is unnecessary.

The condition of electrical neutrality - the density of the positive charge being equal to the density of the negative charge - can be rewritten as

$$N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}} + p = N_{\mathrm{A}} - p_{\mathrm{A}} + n \tag{7}$$

considering $[\mathrm{D}^+] = N_{\mathrm{D}} - n_{\mathrm{D}}, [\mathrm{A}^-] = N_{\mathrm{A}} - p_{\mathrm{A}}$. [Conduction electron density] $= n$ and [Positive hole density] $= p$. In general, one obtains a fourth order equation for $\exp(\mu/kT)$ by substituting equations (3) -(6) in (7). In this problem, however, one can make a simplied

analysis. At moderate temperatures, the number of holes in acceptors or in the filled band can be neglected. From equation (7) one has

$$n + n_{\mathrm{D}} = N_{\mathrm{D}} - N_{\mathrm{A}} \tag{8}$$

Putting

$$\exp\left\{\left(-\frac{1}{2}E_{\mathrm{G}} + \mu\right)/kT\right\} = x$$

one obtains

$$N_{\mathrm{c}}x + \frac{2N_{\mathrm{D}}x}{\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{D}}/kT} + 2x} = N_{\mathrm{D}} - N_{\mathbf{A}} \tag{9}$$

where $N_{\mathrm{c}} = g_{\mathrm{c}} \cdot (0.4)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{2}{3}} \times 2.37 \times 10^{15}\ \mathrm{cm}^{-3}$, as can be seen from the definition in (3). Considering that $E_{\mathrm{D}}/kT = 460/T, N_{\mathrm{D}} = 10^{15}\ \mathrm{cm}^{-3}$, and $N_{\mathrm{A}} = 10^{14}\ \mathrm{cm}^{-3}$, one finds that the temperature T_1 at which the relation

$$N_{\mathrm{c}}(T_1) \sim 2N_{\mathrm{D}}\mathrm{e}^{E_{\mathrm{D}}/kT_1}, \quad \text{i.e.} \quad N_{\mathrm{c}}(T_1)\,\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{D}}/kT_1} \sim 2N_{\mathrm{D}} \tag{10}$$

holds is about 80°K. (Note that $\frac{3}{2}\log T_1 \sim 460/T_1$ approximately.) At $T < T_1$, one has $N_{\mathrm{c}} \ll 2\ \mathrm{N_D e}^{E_{\mathrm{D}}/kT}$ and hence $n \ll n_{\mathrm{D}}$ from (4). Neglecting $N_{\mathbf{c}}x(= n)$ in (9), one has, approximately,

$$\mu = \frac{1}{2}E_{\mathrm{G}} - E_{\mathrm{D}} + kT\log\frac{N_{\mathrm{D}} - N_{\mathrm{A}}}{2N_{\mathrm{A}}} \quad (T \ll T_1) \tag{11}$$

Considering that $(N_{\mathrm{D}} - N_{\mathrm{A}})/2N_{\mathrm{A}} \approx \frac{9}{2}$, one sees that the second term of (11) is positive and μ increases with the temperature. At $T > T_1, n$ cannot be said to be smaller than n_{D}. Assuming that

$$N_{\mathrm{c}} \gg 2N_{\mathrm{D}}\mathrm{e}^{-E_{\mathrm{D}}/kT} \tag{12}$$

one can find, from (9),

$$x \sim (N_{\mathrm{D}} - N_{\mathrm{A}})/N_{\mathrm{c}} \sim N_{\mathrm{D}}/N_{\mathrm{c}} \tag{13}$$

thus

$$\mu = \frac{1}{2}E_{\mathrm{G}} - kT\log\frac{N_{\mathrm{c}}}{N_{\mathrm{D}} - N_{\mathrm{A}}} \quad (n \sim N_{\mathrm{D}} - N_{\mathrm{A}})$$

Upon substituting (13), one has, from (12), $2x \ll \exp(-E_{\mathrm{D}}/kT)$. The second term of (9) turns out to be smaller than the first term. Considering that
$N_{\mathrm{D}} - N_{\mathrm{A}} \sim N_{\mathrm{D}}$, one can see that $x \sim N_{\mathrm{D}}/N_{\mathrm{c}}$ is the approximate solution of (9) for the case specified by (12). Consequently it is seen that μ decreases with increasing temperature $(T > T_1)$ and also that μ should have a maximum in the range $T < T_1$. In fact, one can expect that μ should approach the middle of the gap between the donor level and the bottom of the conduction band if $N_{\mathrm{D}} - N_{\mathrm{A}} = N_{\mathrm{D}}$ is assumed, because this corresponds to the case where only the donors are present (in example 4). In the temperature region from (11) up to the range where the maximum of μ occurs, one has $n < n_{\mathrm{D}}$. This region is called a "bound region" because the donors still have a considerable number of electrons. In the region where (12) and (13) are satisfied, the donor levels become almost exhausted and the number n of conduction electrons will be nearly equal to the constant value $N_{\mathrm{D}} - N_{\mathrm{A}}$. This region is called the "saturation region". When the temperature rises still higher, the excitation of electrons from the filled band becomes important. This region is called the "intrinsic region". One can

estimate the temperature of this region by putting the density of conduction electrons for the case of the intrinsic semi-conductor (example 3) equal to the above-mentioned saturated value N_{D}. Substituting $\frac{1}{2}E_{\mathrm{G}} \sim 0.36\mathrm{eV}$ in equation (10) of the solution to example 3, one has

$$n \sim \binom{m_{\mathrm{e}}m_{\mathrm{h}}}{m}^{\frac{3}{4}} \times 4.83 \times 10^{15} \times T^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{-4140/T}\ \mathrm{cm}^{-3}$$

Putting $n \sim 10^{15}\ \mathrm{cm}^{-3}$, one gets $T^{\frac{3}{2}} \exp(-4140/T) \sim 1$, i.e. $\frac{3}{2} \times 2.3 \log_{10} T \sim \sim 4140/T$, and hence $T \sim 450°\mathrm{K}$. Summarizing, one can say that the behavior of μ is as follows: At $0°\mathrm{K}$, μ coincides with the donor level. It increases with temperature and then decreases after passing a maximum at a temperature of several tens of degrees Kelvin. Then it approaches the middle of the gap between the conduction band and the filled band when the temperature increases to several hundreds of degrees Kelvin. The figure given in this problem shows the behavior mentioned above.

21. The grand partition function for electrons distributed over the N_{D} donors is given by

$$\begin{aligned}\Xi &= \left[1 + \lambda\left\{\mathrm{e}^{(E_{\mathrm{D}}-\mu_{\mathrm{B}}H)/kT} + \mathrm{e}^{(E_{\mathrm{D}}+\mu_{\mathrm{B}}H)/kT}\right\}\right]^{N_{\mathrm{D}}} \\ &= \left[1 + 2\lambda \mathrm{e}^{E_{\mathrm{D}}/kT} \cosh\frac{\mu_{\mathrm{B}}H}{kT}\right]^{N_{\mathrm{D}}} \end{aligned} \tag{1}$$

where the three terms in the bracket correspond to the empty state, the state occupied by an electron with positive spin and one with negative spin, respectively. Also $\lambda = \exp(\mu/kT)$ is the absolute activity of the electron. The origin of the chemical potential (Fermi potential) μ, i.e., the origin of the energy, is taken at the bottom of the conduction band. Hence the energy of an electron in the donor level is $-E_{\mathrm{D}} + \mu_{\mathrm{B}}H$ or $-E_{\mathrm{D}} - \mu_{\mathrm{B}}H$, according to whether the electron spin is positive or negative. One has from (1)

$$M = kT\frac{\partial \log \Xi}{\partial H} = N_{\mathrm{D}}\mu_{\mathrm{B}} \frac{2\lambda \mathrm{e}^{E_{\mathrm{D}}/kT} \sinh(\mu_{\mathrm{B}}H/kT)}{1 + 2\lambda \mathrm{e}^{E_{\mathrm{D}}/kT} \cosh(\mu_{\mathrm{B}}H/kT)} \tag{2}$$

For small H, one gets

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_{\mathrm{D}}\mu_{\mathrm{B}}^2}{kT} \frac{1}{\frac{1}{2}\mathrm{e}^{-(E_{\mathrm{D}}+\mu)/kT} + 1} = \frac{n_{\mathrm{D}}\mu_{\mathrm{B}}^2}{kT} \tag{3}$$

per unit volume. This means that the n_{D} electrons in the donor levels orient their spins in the magnetic field independently. This can be easily understood (Langevin-Debye formula).

Alternative solution

One can proceed as in example 4.

$F = n_+(-E_{\mathrm{D}} + \mu_{\mathrm{B}}H) + n_-(-E_{\mathrm{D}} - \mu_{\mathrm{B}}H) - kT \log \frac{N_{\mathrm{D}}!}{n_+!n_-!(N_{\mathrm{D}}-n_+-n_-)!}$

where $n_+$and $n_-$are the numbers of donors with positive and negative spins, respectively. Using the Stirling formula, one can obtain

$$\begin{aligned} F = &-(n_+ + n_-)E_{\mathrm{D}} + (n_+ - n_-)\mu_{\mathrm{B}}H + \\ &+kT\left\{n_+ \log\frac{n_+}{N_{\mathrm{D}}} + n_- \log\frac{n_-}{N_{\mathrm{D}}} + (N_{\mathrm{D}} - n_+ - n_-)\log\frac{N_{\mathrm{D}} - n_+ - n_-}{N_{\mathrm{D}}}\right\} \end{aligned} \tag{5}$$

$$\frac{\partial F}{\hat{c}n_+} = \frac{\hat{o}F}{\hat{o}n_-} = \mu = \text{ Fermipotential of electron} \tag{6}$$

and

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T,n_+,n_-} = -\left(n_+ - n_-\right)\mu_{\mathrm{B}} \tag{7}$$

From (6), one gets
$n_+ = \frac{\lambda \mathrm{e}^{(E_{\mathrm{D}}-\mu_{\mathrm{B}}H)/kT}}{1+2\lambda \mathrm{e}^{E_{\mathrm{D}}/kT}\cosh(\mu_{\mathrm{B}}H/kT)}, \quad n_- = \frac{\lambda \mathrm{e}^{(E_{\mathrm{D}}+\mu_{\mathrm{B}}H)/kT}}{1+2\lambda \mathrm{e}^{E_{\mathrm{D}}/kT}\cosh(\mu_{\mathrm{B}}H/kT)}$
and (2) from (7).

22.

The internal energy is given by (4.15). Replacing the summation by an integration over $\varepsilon = p^2/2m$, one has

$$E = 2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}-1}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

When the degeneracy is weak ($\mu < 0$), one can use the expansion in terms of $\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)}(\ll 1)$:

$$\begin{aligned} E &= 2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{l=1}^\infty \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{l\beta(\mu-\varepsilon)}\mathrm{d}\varepsilon \\ &= 2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{\pi}{2}} \sum_{l=1}^\infty \frac{1}{l^{\frac{1}{2}}}\mathrm{e}^{l\beta\mu} \int_0^\infty x^{\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{-x}\,\mathrm{d}x \\ &= \frac{3}{2}kTV\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{l=1}^\infty \frac{\mathrm{e}^{i\mu/kT}}{l^{\frac{1}{2}}} \end{aligned}$$

As in problem 17 one can verify $pV = \frac{2}{3}E$. One can obtain the expansions for F and S using the relations $F = N\mu - pV = N\mu - \frac{2}{3}E$, and $S = (E-F)/T = \left(\frac{5}{3}E - N\mu\right)/T$.
23. The number of states which have a momentum with magnitude between $p = |p|$ and $p + \mathrm{d}p$ is given by

$$2\frac{V}{h^3}4\pi p^2\,\mathrm{d}p = \frac{8\pi V}{h^3}(mc)^3 \sinh^2\theta\cosh\theta\,\mathrm{d}\theta$$

where the spin weight 2 is included. Putting $\varepsilon = c\left(p^2+m^2c^2\right)^{\frac{1}{2}} = mc^2\cosh\theta$, one has from (4.3), (4.2) and (4.4)

$$N = \sum \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = 8\pi V\left(\frac{mc}{h}\right)^3 \int_0^\infty \frac{\sinh^2\theta\cosh\theta\,\mathrm{d}\theta}{\exp\left\{\beta\left(mc^2\cosh\theta-\mu\right)\right\}+1} \tag{1}$$

$$E = \sum \frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = 8\pi V\frac{m^4c^5}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sinh^2\theta\cosh^2\theta\,\mathrm{d}\theta}{\exp\left\{\beta\left(mc^2\cosh\theta-\mu\right)\right\}+1} \tag{2}$$

$$pV = N\mu - F = kT\sum \log\left(1+\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)$$

thus $p = 8\pi\left(\frac{mc}{h}\right)^3 \int_0^\infty \frac{1}{\beta}\sinh^2\theta\cosh\theta\,\mathrm{d}\theta\log\left[1+\exp\left\{-\beta\left(mc^2\cosh\theta-\mu\right)\right\}\right]$

$$= \frac{8\pi}{3}\frac{m^4c^5}{h^3}\int_0^\infty \frac{\sinh^4\theta\ \mathrm{d}\theta}{\exp\{\beta\,(mc^2\cosh\theta-\mu)\}+1} \tag{3}$$

At $T = 0°\mathrm{K}(\beta \to \infty)$, the Fermi distribution function becomes a step function. Hence, putting the chemical potential μ_0 as

$$\mu_0 = mc^2\cosh\theta_0 \tag{4}$$

one has

$$\frac{N}{V} = 8\pi\frac{m^3c^3}{h^3}\int_0^{\theta_0}\sinh^2\theta\cosh\theta\ \mathrm{d}\theta = \frac{8\pi}{3}\frac{m^3c^3}{h^3}\sinh^3\theta_0 \tag{5}$$

$$\frac{E}{V} = 8\pi\frac{m^4c^5}{h^3}\int_0^{\theta_0}\sinh^2\theta\cosh^2\theta\ \mathrm{d}\theta = \frac{\pi}{4}\frac{m^4c^5}{h^3}\{\sinh(4\theta_0)-4\theta_0\} \tag{6}$$

$$p = \frac{8\pi}{3}\frac{m^4c^5}{h^3}\int_0^{\theta_0}\sinh^4\theta\ \mathrm{d}\theta = \frac{\pi}{3}\frac{m^4c^5}{h^3}\left\{\frac{1}{4}\sinh(4\theta_0)-2\sinh(2\theta_0)+3\theta_0\right\} \tag{7}$$

Defining the maximum momentum $\boldsymbol{p}_0$ (Fermi momentum), $|\boldsymbol{p}_0| = p_0 = mc\sinh\theta_0$, one obtains from (5)

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3}\frac{p_0^3}{h^3} \tag{8}$$

As may be seen clearly, $\mu_0\,(\text{or}\,\theta_0)$ is determined as a function of N/V from (5) or (8).

24. One can use the formulae (5), (6) and (7) of the previous problem which apply to the completely degenerate case. Putting

$$\frac{h}{mc}\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = \sinh\theta_0$$

(from (5)), one can discuss the cases where $\sinh\theta_0 \ll 1$ and $\sinh\theta_0 \gg 1$ which correspond to $p_0 \ll mc$ and $p_0 \gg mc$, respectively. For $p_0 \ll mc$, one can use the non-relativistic approximation for the energy, $\varepsilon = mc^2 + p^2/2m$.

Hence the required results will be evident from examples 1 and 9. One can also derive these results using

$\sinh(4\theta_0)-4\theta_0 = \frac{1}{3!}(4\theta_0)^3 + \frac{1}{5!}(4\theta_0)^5 + \cdots \fallingdotseq \frac{32}{3}\left(\frac{p_0}{mc}\right)^3\left\{1+\frac{3}{10}\left(\frac{p_0}{mc}\right)^2\right\}$,

$\frac{1}{4}\sinh(4\theta_0) - 2\sinh(2\theta_0) + 3\theta_0 = \frac{1}{4\cdot 5!}(4\theta_0)^5 - \frac{2}{5!}(2\theta_0)^5 + \cdots \fallingdotseq \frac{8}{5}\left(\frac{p_0}{mc}\right)^5$.

For $p_0 \gg mc$, one uses the extreme-relativistic formula $\varepsilon = cp$. Putting $p_0 \sim \frac{1}{2}mc\exp\theta_0\,(\theta_0 \gg 1)$, one can use the following approximations for equations (6) and (7) in the previous problem:

$$\sinh(4\theta_0)-4\theta_0 \simeq \frac{1}{2}\exp(4\theta_0) = 8\left(\frac{p_0}{mc}\right)^4$$

$$\frac{1}{4}\sinh(4\theta_0) - 2\sinh(2\theta_0) + 3\theta_0 \simeq \frac{1}{8}\exp(4\theta_0) = 2\left(\frac{p_0}{mc}\right)^4$$

Note: The relation between the pressure and the kinetic energy K can be discussed as follows. For a gas confined in a container of volume V, the magnitude of the momentum $\boldsymbol{p}$ of

the particle in a possible quantum state is proportional to $V^{-\frac{1}{5}}$. Hence for the non-relativistic case, $\varepsilon = mc^2 + p^2/2m$, one can see that the kinetic energy K is proportional to $V^{-\frac{3}{3}}$ apart from the rest mass energy mc^2; and then, from $p = -(\partial E/\partial V)_S$, the pressure $= 2K/3V$. For the extreme-relativistic case $\varepsilon = cp, \varepsilon$ is proportional to $V^{-\ddagger}$, and the pressure is equal to $E/3\ \mathrm{V} = K/3\ \mathrm{V}$.

25. Putting $\varepsilon = cp$, as mentioned in the solution to problem 24, one has from (4.2) and (4.3).

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi}{h^3}\int_0^\infty \frac{p^2\ \mathrm{d}p}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \frac{8\pi}{h^3c^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^2\ \mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \tag{1}$$

$$\frac{E}{V} = \frac{8\pi}{h^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon p^2\ \mathrm{d}p}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \frac{8\pi}{h^3c^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^3\ \mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \tag{2}$$

For the strongly-degenerate case, formula (4.6a) can be used. Putting $g(\varepsilon) = \varepsilon^s$, one has

$$\int_0^\infty \varepsilon^s f(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{\mu^{s+1}}{s+1} + \frac{(\pi kT)^2}{6}s\mu^{s-1} + \frac{7(\pi kT)^4}{360}s(s-1)(s-2)\mu^{s-3} + \cdots \tag{3}$$

For $s = 2$ and 3, one gets

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi\mu^3}{3h^3c^3}\left\{1 + \left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^2\right\} \tag{4}$$

$$\frac{E}{V} = \frac{2\pi\mu^4}{h^3c^3}\left\{1 + 2\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^2 + \frac{7}{15}\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^4\right\} \tag{5}$$

From (4),

$$\mu = \mu_0\left\{1 - \frac{1}{3}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\}, \quad \mu_0 = hc\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \left(n = \frac{N}{V}\right) \tag{6}$$

is obtained. Substituting into (5), one obtains

$$\frac{E}{V} = \frac{2\pi\mu_0^4}{h^3c^3}\left\{1 + \frac{2}{3}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\}, \text{ thus } \frac{E}{N} = \frac{3}{4}\mu_0\left\{1 + \frac{2}{3}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\} \tag{7}$$

and hence for the heat capacity at constant volume

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk\frac{\pi^2k^2T}{\mu_0} + \cdots = N\frac{2\pi^{\frac{7}{3}}k^2T}{3^\dagger hcn^\dagger} + \cdots \tag{8}$$

The first term of C_V shows the same temperature dependence as in the nonrelativistic case, but the coefficient becomes

$$\frac{(3n)^\ddagger}{2\pi}\frac{h}{mc}$$

times that of the non-relativistic case and thus will be very much greater. The calculation of the heat capacity at constant pressure will be left to the reader.

Note: The problem of the relativistic fermions treated above can be applied to the theory of the structure of a star which is composed of high energy particles.

26. One can proceed as in example 5. The energy of a particle will be the sum of the kinetic energy $\varepsilon_p = p^2/2m$ and the energy of the internal motion ε_j $(= 0, \varepsilon_1)$. One has, corresponding to equation (1) in example 5,
$N = \sum_j \sum_p \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\left(\varepsilon_p+\varepsilon_j-\mu\right)}-1} = \sum_p \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_p-\mu)}-1} + \sum_p \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_p+\varepsilon_1-\mu)}-1}$.

At temperatures above the Bose-Einstein condensation temperature, the sum over ε_p can be replaced by the integral to give

$$N' = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{F_{\frac{3}{3}}(-\beta\mu) + F_{\frac{3}{2}}\left(-\beta\left(\mu-\varepsilon_1\right)\right)\right\} \tag{2}$$

where the function $F_{\frac{3}{2}}(x)$ is defined in equation (3) of example 5. At $\mu = 0$, the particles which are in the lowest state of internal motion begin to condense to the state of zero kinetic energy $(p = 0)$. The particles in the excited internal state do not take part in the condensation. The condensation temperature T_c is determined by the condition $N' = N$. At $T < T_\mathrm{c}, N'$ becomes smaller than N and $N - N'$ particles condense to the zero state.

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{2\pi mkT_\mathrm{c}}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{F_{\frac{3}{2}}(0) + F_{\frac{3}{2}}\left(\varepsilon_1/kT_\mathrm{c}\right)\right\} \tag{3}$$

From (4) of the solution to example 5, one has

$$F_{\frac{3}{2}}\left(\beta\varepsilon_1\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \mathrm{e}^{-n\beta\varepsilon_1}/n^{\frac{2}{2}}$$

For $\varepsilon_1 \to \infty$ $\left(F_{\frac{3}{2}}\left(\beta\varepsilon_1\right) \ll 1\right)$, one obtains T_c^0 from (3) reduced to

$$2.612\left(\frac{2\pi mkT_\mathrm{c}^0}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{N}{V} \tag{4}$$

Using T_c^0, one has

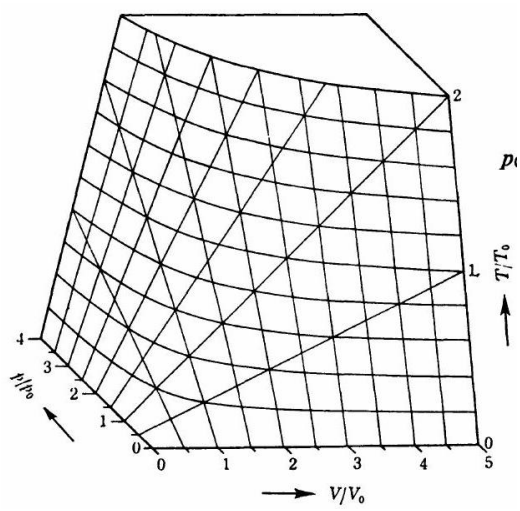
$$\left(\frac{T_\mathrm{c}^0}{T_\mathrm{c}}\right)^{\frac{3}{2}} = 1 + \frac{1}{2.612}\left(\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT_\mathrm{c}} + \cdots\right) \tag{5}$$

and assuming $\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT_c} \ll 1$

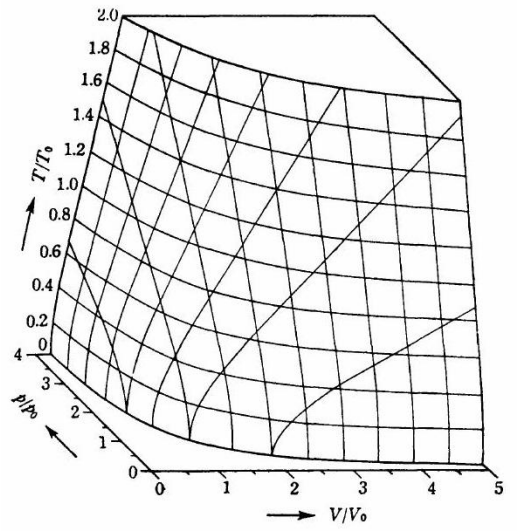
$$T_\mathrm{c} = T_\mathrm{c}^\mathrm{o}\left\{1 - \frac{2}{3}\cdot\frac{1}{2.612}\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT_\mathrm{c}} + \cdots\right\} \fallingdotseq T_\mathrm{c}^0\left\{1 - 0.255\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT_\mathrm{c}\mathrm{o}} + \cdots\right\}$$

T_c is lower than T_c^0 which is naturally to be expected.

27. For the weakly-degenerate case, for a Bose gas $\mu(< 0)$ is not very near to zero and for a Fermi gas $\mu < 0$. One can calculate $pV = kT\log\Xi, N = kT\partial\log\Xi/\partial\mu, \Xi = \prod_i \left(1 \mp \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}\right)^{\mp 1}$ (here and in the following the upper



(c) Ideal classical gas.
$p_0V_0 = NkT_0$.



(a) Ideal Fermi-Dirac gas.

$p_0V_0 = \frac{2}{5}NkT_0, kT_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V_0}\right)^{\frac{2}{3}}$.

Fig. 4.18.

$$p_0V_0 = NkT_0\frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}, p_0 = (kT_0)^{\frac{5}{2}}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\zeta\left(\frac{5}{2}\right)$$

sign is for the Bose gas and the lower one is for the Fermi gas) by expanding in terms of $\mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon)}(<1)$:

$$pV = \mp kT\sum_i \log\left\{1 \mp \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}\right\} = kT\sum_{n=1}^{\infty}(\pm 1)^{n-1}\frac{\lambda^n}{n}C_n \tag{1}$$

$$N = \sum_{n=1}^{\infty}(\pm 1)^{n-1}\lambda^n C_n \tag{2}$$

$$C_n = \sum_i \mathrm{e}^{-n\beta\varepsilon_i} = 2\pi gV\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^{\infty}\varepsilon^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-n\beta\varepsilon}\,\mathrm{d}\varepsilon = \frac{gV}{\lambda_T^3}\frac{1}{n^{\frac{1}{2}}} \tag{3}$$

where g is the weight for the internal degrees of freedom and $\lambda_T = h/(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}$. From (3) and (2), one obtains

$$N = \frac{gV}{\lambda_T^3} \sum_{n=1}^{\infty} (\pm 1)^{n-1} \frac{\hat{\lambda}^n}{n^{\frac{2}{2}}}$$

Assuming the power series in $x = N\lambda_T^3/gV$ for

$$\lambda = a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \cdots \tag{4}$$

one can determine $a_1, a_2 \ldots$ successively from (2'): $a_1 = 1, a_2 = \mp\frac{1}{2}^{\frac{1}{2}}$, $a_3 = \frac{1}{4} - \frac{}{1^{\frac{3}{2}}}, \ldots$. Substituting this value of λ into (1), one obtains

$$\begin{aligned} pV &= VkT \left[1 \mp \frac{1}{2^{\frac{5}{3}}} \frac{\lambda_T^3 N}{gV} + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{\frac{3}{2}}} \right) \left(\frac{\lambda_T^3 N}{gV} \right)^2 \mp \cdots \right] \\ &= NkT \left[1 \mp 2^{-\frac{1}{2}} \frac{n}{n_c} + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{\frac{5}{2}}} \right) \left(\frac{n}{n_c} \right)^2 \mp \cdots \right] \end{aligned} \tag{5}$$

where we put $n_c = g\,(2\pi mkT/h^2)^{\frac{3}{2}}$.
Note: Figure 4.18 shows the surfaces for the equation of state of a quantum gas.
28. The total wave function for a system of N fermions which occupy the oneparticle states specified by the wave vectors $\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \ldots, \boldsymbol{k}_N$ is given by

$$\Psi_{\boldsymbol{k}_1,\ldots,\boldsymbol{k}_N}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!V^N}} \sum_{\boldsymbol{P}} (-1)^{\boldsymbol{P}} \exp\left(\mathrm{i} \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{k}_j \cdot \boldsymbol{r}_{\boldsymbol{P}j} \right) \tag{1}$$

where P means the permutation which operates on the numbering of the particles $(1, 2, \ldots, N)$. The number j goes to Pj. The symbol $\sum_p$ means the summation over all permutations and $(-1)^P$ is $+1$ for even permutations and -1 for odd permutations. The matrix element of the density matrix in the canonical ensemble is given by

$$\begin{aligned} &\langle \boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N | \, \rho \, | \boldsymbol{r}'_1, \cdots, \boldsymbol{r}'_N \rangle = \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\boldsymbol{k}_1,\ldots,\boldsymbol{k}_N}{}' \exp\left(-\frac{h^2}{2mkT} \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{k}_j^2 \right) \Psi_{\boldsymbol{k}_1,\ldots,\boldsymbol{k}_N}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \, \Psi^*_{\boldsymbol{k}_1,\ldots,\boldsymbol{k}_N}(\boldsymbol{r}'_1, \cdots, \boldsymbol{r}'_N) \end{aligned} \tag{2}$$

where Z is the partition function and the summation means the sum over all different quantum states. The state $(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \ldots, \boldsymbol{k}_N)$ and the one which is generated by the permutation of the numberings of $\boldsymbol{k}_j$ should be considered as the same state. This restriction on the summation can be removed by dividing by N !. Substitution of (1) in (2) gives

$$\begin{aligned} &\langle \boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N | \, \rho \, | \boldsymbol{r}'_1, \cdots, \boldsymbol{r}'_N \rangle = \\ &= \frac{1}{Z(N!)^2 V^N} \sum_{P} \sum_{P'} (-1)^{\boldsymbol{P}} (-1)^{\boldsymbol{P}'} \sum_{\boldsymbol{k}_1,\ldots,\boldsymbol{k}_N} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2mkT} \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{k}_j^2 \right) \times \\ &\qquad \times \exp\left\{ \mathrm{i} \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{k}_j \cdot \left(\boldsymbol{r}_{P_j} - \boldsymbol{r}'_{P'j} \right) \right\} \end{aligned} \tag{3}$$

The summation over $\boldsymbol{k}$ can be replaced by an integration for large V:

$$\frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}}\exp\left\{-\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2mkT}+\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\left(\boldsymbol{r}_{Pj}-\boldsymbol{r}'_{P'j}\right)\right\}=$$
$$=\frac{1}{(2\pi)^3}\iiint_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{-\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2mkT}+\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\left(\boldsymbol{r}_{Pj}-\boldsymbol{r}'_{P'j}\right)\right\}\mathrm{d}k_x\ \mathrm{d}k_y\ \mathrm{d}k_z$$
$$=\frac{1}{\lambda_T^3}\exp\left(-\frac{\pi}{i_T^2}\left|\boldsymbol{r}_{Pj}-\boldsymbol{r}'_{P'j}\right|^2\right) \tag{4}$$

where $\lambda_T=2\pi\hbar/\sqrt{2\pi mkT}$. Decomposing the permutation P' into P and Q, one can replace the summation over P' by a summation over Q.

$$\langle\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N|\,\rho\,|\boldsymbol{r}'_1,\cdots,\boldsymbol{r}'_N\rangle=$$
$$=\frac{1}{Z(N!)^2\lambda_T^{3N}}\sum_P\sum_Q(-1)^Q\exp\left(-\frac{\pi}{\dot{\lambda}_T^2}\sum_j\left|\boldsymbol{r}_{Pj}-\boldsymbol{r}'_{PQj}\right|^2\right) \tag{5}$$

where $(-1)^{P'}=(-1)^P(-1)^Q$ is used. The exponential factor becomes independent of P because it involves the summation over all j, and hence Pj can be replaced by j,

$\langle r_1,\cdots,r_N|\,\rho\,|\boldsymbol{r}'_1,\cdots,\boldsymbol{r}'_N\rangle=\frac{1}{ZN!\lambda_T^{3N}}\sum_Q(-1)^Q\exp\left(-\frac{\pi}{\lambda_T^2}\sum_{j=1}^{N}|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_{Q'j}|^2\right)$.

Now the partition function $Z(=\mathrm{Tr}\,\rho)$ is given by

$Z=\frac{1}{N!}\sum_Q(-1)^Q\frac{1}{\lambda_T^{3N}}\int\cdots\int_V\exp\left(-\frac{\pi}{\lambda_T^2}\sum_{j=1}^{N}|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_{Qj}|^2\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\cdots\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N$.

A set of numbers $(Q1,Q2,...,QN)$ is divided into subgroups corresponding to the decomposition of the permutation Q into cyclic permutations. The numbers which belong to a certain subset are connected by the exponent in (7). The numbers in the different subsets are not connected. For instance, by

$$\begin{pmatrix}1,2,3,4,5\\3,1,2,5,4\end{pmatrix}$$

one has the subset $(1,2,3)$ connected by $|r_1-r_3|^2+|r_3-r_2|^2+|r_2-r_1|^2$ and the subset (4,5) connected by $|\boldsymbol{r}_4-\boldsymbol{r}_5|^2+|\boldsymbol{r}_5-\boldsymbol{r}_4|^2$. The subset which has l numbers contributes the factor

$$J_l=\frac{1}{\lambda_T^{33}}\int\cdots\int\exp\{-\frac{\pi}{\lambda_T^2}\left(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|^2+|\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_3|^2+\cdots\right.$$
$$\left.+|\boldsymbol{r}_{l-1}-\boldsymbol{r}_l|^2+|\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_1|^2\right)\}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\cdots\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_l \tag{8}$$

to the integration in (7). If one considers the last $\boldsymbol{r}_1$ as $\boldsymbol{r}_1{}'$ the integral in (8) is a convolution of the Gauss transformation. For sufficiently large $V\,(\gg\lambda_T^3)$ one can extend the limits of integration to infinity and use the formula

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{-(x-y)^2/a}}{\sqrt{a\pi}}-\frac{e^{-(y-z)^2/b}}{\sqrt{b\pi}}\,\mathrm{d}y=\frac{\mathrm{e}^{-(x-z)^2/(a+b)}}{\sqrt{(a+b)\pi}}\quad(a,b>0) \tag{9}$$

After that one puts $\boldsymbol{r}_1=\boldsymbol{r}'_1$ to obtain

$$J_l = \frac{V}{\hat{\lambda}_T^3 l^{\frac{1}{2}}} \quad \left(V \gg \lambda_T^3\right) \tag{10}$$

Let N_l be the numbers of the subsets of l numbers which appear in the decomposition according to Q, then

$$N = \sum_{l=1}^{N} l N_l \tag{11}$$

A set of numbers $(N_1, N_2, \ldots)$ corresponds to a given Q. Then one has from (7)

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_Q (-1)^Q \prod_l J_l^{N_l} = \frac{1}{N!} \sum_Q (-1)^Q \prod_l \left(\frac{V}{\lambda_T^3 l^{\frac{2}{2}}} \right)^{N_l} \tag{12}$$

For a given $(N_1, N_2, \ldots)$ one cannot determine Q uniquely. The total number of ways of dividing N numbered objects into N_1 subsets of objects $1, N_2$ of objects $2, \ldots N_l$ of objects l is given by $\mathrm{N!}/\prod_l (l!)^{N_l} N_l!$. Taking into account the order of objects in each subset, one sees that

$$N! / \prod_l \left\{ l^{N_l} \cdot N_l! \right\}$$

permutations contribute the same factor $\prod_\iota \left\{ V/\lambda_T^3 l^{\frac{2}{2}} \right\}^{N_l}$ to (12). Every permutation Q can be decomposed into a succession of exchanges of 2 numbers. A cyclic permutation of l numbers is decomposed into $l-1$ exchanges, so one has $(-1)^Q = (-1)^{\Sigma_l (l-1) N_l}$. Therefore (12) may be written as

$$Z' = \sum_{(N_1, N_2, \ldots)}{}' \prod_{l=1}^{N} \frac{1}{N_l!} \left\{ \frac{(-1)^{l-1} V}{l^{\frac{s}{2}} \lambda_T^3} \right\}^{N_l} \tag{13}$$

where the summation should be taken over all possible sets $(N_1, N_2, \ldots)$.

NOTE 1: In order to check the validity of formula (12), one can calculate the grand partition function for this case:

$$\begin{aligned}
&\sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\mu N/kT} \sum_{(N_1, N_2, \ldots)'}^{\prod_{l=1}^{N}} \frac{1}{N_l!} \left\{ \frac{(-1)^{l-1} V}{l^{\frac{2}{2}} \lambda_T^3} \right\}^{N_l} = \\
&= \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{N_l=0}^{\infty} \frac{1}{N_l!} \left\{ \frac{(-1)^{l-1} V}{l^{\frac{2}{2}} \lambda_T^3} \mathrm{e}^{\mu l/kT} \right\}^{N_l} \\
&= \exp \left\{ \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^{\frac{s}{2}}} \mathrm{e}^{\mu l/kT} \right\} = \exp \left[\sum_k \sum_{l=1} \frac{(-1)^{l-1}}{l} \left\{ \mathrm{e}^{(\mu - \varepsilon_k)/kT} \right\} \right] \\
&= \exp \sum_k^l \log \left\{ 1 + \mathrm{e}^{(\mu - \varepsilon_k)/kT} \right\} = \prod_k \left\{ 1 + \mathrm{e}^{(\mu - \varepsilon_k)/kT} \right\}
\end{aligned} \tag{14}$$

where formula (10) has been used for $\sum \mathrm{e}^{-\beta l e_k}$.

Note 2: For an ideal Bose gas, $(-1)^Q$ in (6) and hence $(-1)^{l-1}$ in (13) disappear from the formulae.

29. The energy levels and their degeneracy are given in the solution to problem 17. From (4.4) the Helmholtz free energy (including the potential energy in the magnetic field) of the system

of electrons is given by
$F = N\mu - kT\frac{4\pi Vm\mu_{\mathrm{B}}H}{h^3}\sum_{l=0}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\log\left\{1+\exp\frac{\mu-2\mu_{\mathrm{B}}H\left(l+\frac{1}{2}\right)-p_z^2/2m}{kT}\right\}\mathrm{d}p_z.$

For $\mu_{\mathrm{B}}H \ll kT$, the change of the integrand corresponding to the change of l by 1 is very small, and hence the use of Euler's formula is permissible. Then

$$F \fallingdotseq N\mu - \frac{4\pi mV}{h^3}\mu_{\mathrm{B}}HkT\int_0^{\infty}\mathrm{d}x\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p_z\log\left\{1+\exp\frac{\mu-2\mu_{\mathrm{B}}Hx-p_z^2/2m}{kT}\right\}+$$
$$+\frac{\pi mV}{3h^3}\left(\mu_{\mathrm{B}}H\right)^2\int_{-\infty}^{\infty}1+\exp\left[\left\{p_z^2/2m-\mu\right\}/kT\right] \tag{2}$$

In the first integral, transform the integration variables to $p_z, \varepsilon = 2\mu_{\mathrm{B}}Hx + p_z^2/2m$ and integrate over p_z. In the second integral, put $p_z^2/2m = \varepsilon$. One has, then,

$$F \fallingdotseq N\mu - \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}kTV\int_0^{\infty}\log\left\{\mathrm{e}^{(\mu-\varepsilon)/kT}+1\right\}\sqrt{\varepsilon}\mathrm{d}\varepsilon+$$
$$+\frac{\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{6h^3}\left(\mu_{\mathrm{B}}H\right)^2V\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{-\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1} \tag{3}$$

The first and second terms give the expression for the free energy under zero field conditions in which the chemical potential is replaced by that existing in the presence of the magnetic field. The third term is the lowest order correction term due to the quantization into the Landau level. Considering $(\partial F/\partial\mu)_{T,V,N} = 0$, the susceptibility for given N can be obtained from

$$\chi = -\frac{1}{VH}\left(\frac{\partial F}{\frac{\partial}{\partial}H}\right)_{T,V,N,\mu} \tag{4}$$

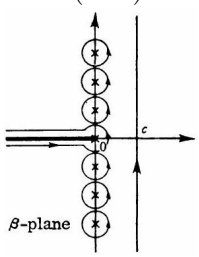
Hence one sees that only the third makes a contribution to χ. For $\mu \gg kT$, retaining only the lowest order in (kT/μ), one obtains

$$\chi \fallingdotseq -\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}\mu^{\frac{1}{2}}}{3h^3}\mu_{\mathrm{B}}^2 \tag{5}$$

Replacing μ by μ_0 and inserting the spin factor 2, one can see that the susceptibility given by (5) is equal to $-\frac{1}{3}$ times that given in problem 4. The negative sign means diamagnetism.

Note: For a detailed calculation by means of Euler's summation formula, see R. B. Dingle: Proc. Roy. Soc. A211 (1952) 500-516. Formula (5) (inserting the spin factor 2) was first given by Landau.

30. Integrating twice by parts, one has from (4.4')



$$F - N\mu = \int_0^\infty \Omega_1(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \, \mathrm{d}\varepsilon$$

$$\Omega_1(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi \mathrm{i}} \int_{c-\mathrm{i}\infty}^{c+\mathrm{i}\infty} e^{\beta^2} \mathrm{Z}(\beta) \mathrm{d}\beta. \tag{1}$$

This allows the integration over the energy to be done very easily. From equation (3) in the solution to problem 17, one gets

$$\Omega_1(\varepsilon) = V \frac{(2\pi m)^{\frac{z}{2}} \mu_\mathrm{B} H}{h^3} \frac{1}{2\pi \mathrm{i}} \int_{c-\mathrm{i}\infty}^{c+1} \beta^{\frac{1}{2}} \frac{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon} \mathrm{d}\beta}{\sinh(\beta \mu_\mathrm{B} H)} \tag{2}$$

The integrand has a branch point at $\beta = 0$ and first order poles at $\beta = \mathrm{i}l\pi/\mu_\mathrm{B}H (l = \pm 1, \pm 2, \ldots)$. The cut is chosen on the negative real axis. The path of integration can be deformed to the circles around the poles and the contour around the cut shown in the figure. The contour integral around the cut gives a smooth function of ε and this will be omitted from our considerations. The integral around the poles can be evaluated from the residues and this gives an oscillatory function of ε. Putting $\beta \mu_\mathrm{B} H = \mathrm{i}l\pi + z$, one has

Since the z-integration is performed around the origin, the approximation $\sinh z \fallingdotseq z$ and $z = 0$ can be made in the other factors, and one obtains

$$\begin{aligned} \Omega_1^{\mathrm{osc}}(\varepsilon) &= V \frac{(2\pi m)^{\frac{2}{2}} (\mu_\mathrm{B} H)^{\frac{\pi}{2}}}{h^3} \sum_{l=\pm 1, \pm 2, \ldots} \frac{(-1)^l}{(\mathrm{i}l\pi)^{\frac{3}{2}}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}l\pi\varepsilon/\mu_\mathrm{B}H} \\ &= -V \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\mu_\mathrm{B} H)^{\frac{\pi}{2}}}{(\pi l)^{\frac{2}{2}}} (-1)^l 2 \cos\left(\frac{l\pi\varepsilon}{\mu_\mathrm{B} H} - \frac{\pi}{4} \right) \end{aligned} \tag{4}$$

Substituting this into the first equation of (1), one carries out the integration over ε. Note that $\partial f/\partial \varepsilon$ has a peak of width kT around $\varepsilon = \mu$. Each term of (4) undergoes oscillations with a period of the order $\mu_\mathrm{B}H/l$. Hence if $\mu_\mathrm{B}H \ll kT$, cancellation occurs and the value of the integral is small. For $kT < \mu_\mathrm{B}H$, the integral gives an appreciable value and the de Haas-van Alphen effect appears. At $kT \sim \mu_\mathrm{B}H$, the integration should be done carefully:

$$\begin{aligned} I &= 2 \int_0^\infty \cos\left(\frac{l\pi\varepsilon}{\mu_\mathrm{B} H} - \frac{\pi}{4} \right) \frac{\partial f}{\mathrm{d}\varepsilon} \, \mathrm{d}\varepsilon \\ &= -\Re \left[\mathrm{e}^{(\mathrm{i}l\pi\mu/\mu_\mathrm{B}H) - \mathrm{i}\pi/4} \frac{2}{kT} \int_0^\infty \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}l\pi(\varepsilon-\mu)/\mu_\mathrm{B}H}}{\left\{ \mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/2kT} + \mathrm{e}^{-(\varepsilon-\mu)/2kT} \right\}^2} \right] \\ &= -\Re \left\{ \mathrm{e}^{(\mathrm{i}l\pi\mu/\mu_\mathrm{B}H) - \mathrm{i}\pi/4} \int_{-\mu/2kT}^\infty \frac{\mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}kT_z/\mu_\mathrm{B}H}}{\cosh^2 z} \, \mathrm{d}z \right\} \end{aligned} \tag{5}$$

The lower limit of the integral can be replaced by $-\infty$ because one always has $\mu \gg kT$. Then the path of integration can be closed by the upper semicircle and the integral can be

evaluated by the residues of the second order poles at $z = \mathrm{i}\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi, n = 0, 1, 2, \ldots$. Replacing z by $y = z - \mathrm{i}\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi$, and putting $\cosh z = \mathrm{i}(-1)^n \sinh y$, one obtains

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{2\pi i l k T z/\mu_\mathrm{B} H}}{\cosh^2 z}\,\mathrm{d}z = -\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\pi^2 l k T(2n+1)/\mu_\mathrm{B} H} \oint \frac{\mathrm{e}^{2\pi i l k T_{y/\mu_\mathrm{B} H}}}{\sinh^2 y}\,\mathrm{d}y \tag{6}$$

$$= \frac{2\pi^2 l k T/\mu_\mathrm{B} H}{\sinh\{\pi^2 l k T/\mu_\mathrm{B} H\}}$$

$$I = -\frac{2\pi^2 l k T/\mu_\mathrm{B} H}{\sinh\{\pi^2 l k T/\mu_\mathrm{B} H\}} \cos\left(\frac{l\pi\mu}{\mu_\mathrm{B} H} - \frac{\pi}{4}\right) \tag{7}$$

Substituting this into (4) and (1), one gets
$F_{\mathrm{osc}} - N\mu = V\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\frac{2kT}{\sqrt{\pi}}(\mu_\mathrm{B} H)^{\frac{3}{2}} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{\frac{3}{2}}} \frac{\cos\left\{(l\pi\mu j\mu_\mathrm{B} H) - \frac{1}{4}\pi\right\}}{\sinh\{\pi^2 l k T/\mu_\mathrm{B} H\}}$.
Hence the oscillatory term in the susceptibility is given by

$$\chi_{\mathrm{osc}} = -\frac{1}{VH}\left(\frac{\partial F_{\mathrm{osc}}}{\partial H}\right)_{T,V,N,\mu} \fallingdotseq \mu_\mathrm{B}^2 \frac{(2\pi m\mu)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\frac{2\sqrt{\pi}kT}{(\mu_\mathrm{B} H)^2}\left(\frac{\mu_\mathrm{B} H}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \times$$
$$\times \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l^{\frac{1}{2}}} \frac{\sin\left\{(l\pi\mu/\mu_\mathrm{B} H) - \frac{1}{4}\pi\right\}}{\sinh\{\pi^2 l k T/\mu_\mathrm{B} H\}}, \tag{9}$$

where the terms of higher order in $\mu_\mathrm{B} H/kT$ and μ/kT are neglected.
NOTE: Using the density of the electron, $n \fallingdotseq 4\pi(2m\mu)^{\frac{3}{2}}(3h^3)$ (not including the spin weight), one has from (9)

$$\chi_{\mathrm{osc}} \fallingdotseq -\frac{n\mu_\mathrm{B}^2}{kT}\frac{3\pi}{2}\left(\frac{kT}{\mu_\mathrm{B} H}\right)^2 \left(\frac{\mu_\mathrm{B} H}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\sin\left\{(\pi\mu/\mu_\mathrm{B} H) - \frac{1}{4}\pi\right\}}{\sinh\{\pi^2 kT/\mu_\mathrm{B} H\}} \tag{10}$$

taking only the term $l = 1$. This shows that $\chi_{\mathrm{osc}} / \left(H^{\frac{3}{2}} \sinh[\pi^2 kT/\mu_\mathrm{B} H]\right)$ is a periodic function of $1/H$ with period $2\mu_\mathrm{B}/\mu$. The condition $kT < \mu_\mathrm{B} H$ for the appearance of this term is also the condition for $\sinh\{\pi^2 kT/\mu_\mathrm{B} H\}$ to remain small. The intensity of the magnetic field which satisfies $\mu_\mathrm{B} H = \pi^2 kT$ is $H = 1.469 \times 10^5 \times T$ oersted (T in °K). This shows that observation will be difficult except at low temperatures. Due to the presence of the factor $(\mu_\mathrm{B} H/\mu)^{\frac{1}{2}}$ in (10), the oscillatory term is very small compared to the constant term calculated in problem 29, and observation requires very high accuracy.

Part IV
Fluctuations, Phase Transitions, Condensates

7 Formalism for many particle condensates [see cond matter for now]

(I'll write it after it will be written in cond matter)

7.0.1 Mathematical Theory of Lattices

решетка твердого тела

решетка и обратная решетка

Пусть имеется правильная решетка, содержащая N узлов, и $\mathbf{a}_i$ - базисные векторы элементарных трансляций в решетке. Введем базисные векторы элементарных $\mathbf{b}_i$ транслящий в обратной решетке по формуле

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi\left[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3\right]/V_a, \qquad \mathbf{b}_2 = 2\pi\left[\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1\right]/V_a, \qquad \mathbf{b}_3 = 2\pi\left[\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_1\right]/V_a$$

где$V_a = (\mathrm{a}_1 \cdot [\mathrm{a}_2 \times \mathrm{a}_3])$ это объем элементарной ячейки в прямой решетке.

Легко проверить, что

$$\mathbf{a}_i\mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

и что объем элементарной ячейки обратной решетки равен

$$V_b = (\mathbf{b}_1 \cdot [\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3]) = \frac{(2\pi)^3}{V_a}$$

Обшее выражение для вектора обратной решетки g имеет вид $\mathrm{g} = n_i\,\mathrm{b}_i$,где n_i произвольный набор из трех целых чисел - координаты узлов в выбранном базисе.

функции в решетке

Пусть функция $f(\mathrm{x})$ периодическая с периодом решетки (x - координата произвольной точки трехмерного пространства, а не только координата узлов решетки). Тогда ее можно разложить в ряд фурье по векторам обратной решетки $\bar{g}$ следующим образом

$$f(\mathrm{x}) = \sum_{\mathrm{g}} f_{\mathrm{g}} e^{i\mathrm{g}\mathrm{x}}$$

В этом легко убедится, если сделать замену

$$\mathbf{x} \to \mathbf{x} + n_i\mathbf{a}_i$$

где n_i - произвольные целые числа, и воспользоваться свойством (57).

Пусть функция q_r задана на дискретном множестве N узлов одиомериой решетки. Рассмотрим ряд

$$q_r = N^{-1/2}\sum_k Q_k e^{ikr}$$

Для удобства считаем, что расстояние r меряется в единицах a,а k в единицах 1/a. Потребуем удовлетворения функции периодическим граничным условиям

$$q_r = q_{r+N}$$

Из этого требования следует условие $e^{ikN} = 1$, или $k = 2\pi n/N$, где n - целое число. Поскольку r пробегает множество узлов релетки, то вектор k фактически определен с точностью до вектора обратной решетки, или, как говорят пробегает значения из 1 -ой зоны Брилиюэна. У добно положить N четным и считать, что $n = 0, \pm 1, \pm 2, ... \pm (N/2 - 1), N/2$. Легко также показать справедливость следуютих соотношений ортогональности

$$\frac{1}{N}\sum_k e^{ikr} = \delta_{r0}$$
$$\frac{1}{N}\sum_r e^{irk} = \delta_{k0}$$

Проверим, например, справедливость первого из этих равенств

$$\begin{aligned}\frac{1}{N}\sum_k e^{ikm} &= \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N/2} e^{i2\pi nm/N} + \frac{1}{N}\sum_{n=-1}^{-(N/2-1)} e^{i2\pi nm/N} = \\ &= \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N/2} e^{i2\pi nm/N} + \frac{1}{N}\sum_{n=N-1}^{N/2+1} e^{i2\pi nm/N} = \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi nm/N} \\ &= \frac{1}{N}\frac{1-\left(e^{i2\pi m/N}\right)^N}{1-e^{i2\pi m/N}} = \delta_{m0}\end{aligned}$$

Условия (63) - (64) позволяют записать преобразование, обратное (61),

$$Q_k = \frac{1}{N^{1/2}}\sum_{\mathbf{r}} q_r e^{-ikr}$$

Переход от суммирования по зоне Бриллюэна обратной репетки к интегрированию обосновывется с помоIью следуюшуей цепочки равенств

$$\tfrac{1}{N}\sum_k \cdots = \tfrac{1}{2\pi}\tfrac{2\pi}{N}\sum_k \cdots = \tfrac{1}{2\pi}\sum_{k=-\pi}^{\pi} ...\Delta k = \tfrac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} ...dk = \int_{-1/2}^{1/2} ...dg$$

Здесь $\Delta k = \frac{2\pi}{N}, g = \frac{k}{2\pi}$. В трехмерном случае соотоношение (66) перепишется в виде

$$\frac{1}{N^3}\sum_k = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_{-\pi}^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} ...d^3k$$

спектр колебаний кубических решеток. Неустойчивость

Здесь будут обсуждены конкретные свойства спектра фононов, плотность состояний, неустойчивость простой кубической решетки. Для удобства изложения проведем дигонализанию гамильтониана решетки заново.

гамильтониан решетки

Динамические свойства кристаллического диэлектрика описываются гамильтонианом, который есть сумма кинетической энергии атомов, расположенных около узлов решетки, и потенциальной энергии взаимодействия атомов, которая в гармоническом приближении имеет вид однородной квадратичной формы относительно смешений $u_j^\alpha = r_j^\alpha - R_j^\alpha$:

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2M} + \frac{1}{4}\sum_{i,j} U^{\alpha\beta}\left(R_i - R_j\right)\left(u_i^\alpha - u_j^\alpha\right)\left(u_i^\beta - u_j^\beta\right)$$

Ограничимся рассмотрением кристаллов с кристаллической структурой, содержатей один атом в элементарной ячейке. Координаты узлов такой решетки пробегают дискретный ряд значений

$$R_j^\alpha = a_1^\alpha n_1 + a_2^\alpha n_2 + a_3^\alpha n_3$$

Три вектора $a_1^\alpha, a_2^\alpha, a_3^\alpha$ - это три периода решетки. Число номеров узлов $j = (n_1, n_2, n_3)$ в каждом из трех направлений равно N_1, а полное число узлов кристалла равно $N_0 = N_1^3$. На смешения накладываются условия периодичности

$$u^\alpha_{n_1,n_2,n_3} = u^\alpha_{n_1+N_1,n_2,n_3} = u^\alpha_{n_1,n_2+N_1,n_3} = u^\alpha_{n_1,n_2,n_3+N_1}$$

Замечательной особенностью гамильтониана в гармоническом приближении (68) является то, что он приводит к одинаковым уравнениям и в классической и в квантовой механике.

В классической механике уравнения движения имеют вид

$$\frac{\partial u_j^\alpha}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_j^\alpha}, \quad \frac{\partial p_j^\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial u_j^\alpha}$$

Дифференцируя (68), легко находим

$$\frac{\partial u_j^\alpha}{\partial t} = \frac{1}{M}p_j^\alpha, \quad \frac{\partial p_j^\alpha}{\partial t} = -\sum_i U^{\alpha\beta}\left(R_i - R_j\right)\left(u_j^\beta - u_i^\beta\right)$$

Это же уравнение получается из квантовых уравнений, определяющих производные по времени

$$\frac{\partial u_j^\alpha}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\left[u_j^\alpha, H\right], \frac{\partial p_j^\alpha}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\left[p_j^\alpha, H\right]$$

с учетом коммутатионного соотношения

$$\left[u_i^\alpha, p_j^\beta\right] = i\hbar\delta^{\alpha\beta}\delta_{ij}$$

Из (71) непосредственно следует система уравнений Ньютона

$$\frac{\partial^2 u_j^\alpha}{\partial t^2} = -\frac{1}{M}\sum_i U^{\alpha\beta}\left(R_i - R_j\right)\left(u_j^\beta - u_i^\beta\right)$$

Инем собственное колебание кристалла в форме плоской волны

$$u_j^\alpha = u_k^\alpha e^{-i\omega t + ikR_j}$$

Подстановка этого выражения в (73) дает

$$\omega^2 u_k^\alpha = D_k^{\alpha\beta} u_k^\beta$$
$$D_k^{\alpha\beta} = \frac{1}{M}\sum_i U^{\alpha\beta}\left(R_i - R_j\right)\left[e^{ikR_j} - e^{ikR_i}\right]e^{-ikR_j}$$

Всегда матрица $U^{\alpha\beta}$ обладает свойствами

$$U^{\alpha\beta}(R) = U^{\alpha\beta}(-R) = U^{\beta\alpha}(R)$$

и выражение (76) равно

$$D_k^{\alpha\beta} = \frac{1}{M}\sum_R U^{\alpha\beta}(R)(1-\cos\vec{k}\vec{R})$$

Этот симметричный тензор$D_k^{\alpha\beta}$ называется динамической матрицей. Он диагонален в представлении собственных векторов

$$D_k^{\alpha\beta}e_{ks}^{\beta} = D_{ks}e_{ks}^{\alpha}, \quad e_{ks}^{\alpha}e_{ks'}^{\alpha} = \delta_{ss'}, \quad s = 1,2,3$$

Линамическая матрица обратдается в нуль при $k \to 0$. Следовательно, ее собственные значения при малых k пропорциональны k^2:

$$D_{ks} = c_s^2 k^2$$

Выбирая $u_k^{\alpha} = \text{const} * e_{ks}^{\alpha}$, находим из (75) собственную частоту

$$\omega_{ks} = \sqrt{D_{ks}}$$

причем при малом волновом векторе имеет место линейная зависимость (звуковой спектр)

$$\omega_{ks} = c_s k$$

Таким образом, для каждого волнового вектора кристалл имеет три моды три собственных ("нормальных") колебания с взаимно ортогональными поляризациями $\vec{e}_{ks}$ и собственными частотами ω_{ks}. В пределе длинных волн говорят о трех звуковых модах. В облем случае, как следует из (77), собственные частоты являются периодическими функциями волнового вектора

$$\omega_{ks} = \omega_{k+B,s}$$

где вектор $\vec{B}$ есть один из трех периодов обратной решетки

$$\vec{B}_1 = \frac{2\pi}{v_0}\left(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3\right), \vec{B}_2 = \frac{2\pi}{v_0}\left(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1\right), \vec{B}_3 = \frac{2\pi}{v_0}\left(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2\right)$$

где $v_0 = \vec{a}_1\left(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3\right)$ есть объем элементарной ячейки. Рассмотрим динамическую матригу подробнее в моделях, в которых величина $U^{\alpha\beta}(R)$ есть вторая производная от потенциала парного взаимодействия атомов. Потенциал зависит только от расстояния между атомами. Градиент потенциала взаимодействия $U(R)$ равен

$$U^{\alpha}(R) = U'n^{\alpha}, n^{\alpha} = R^{\alpha}/R$$

Тензор вторых производных имеет вид

$$U^{\alpha\beta}(R) = \left(U'' - \frac{1}{R}U'\right)n^{\alpha}n^{\beta} + \delta^{\alpha\beta}\frac{1}{R}U'$$

Подставим этот тензор в динамическую матрину (77)

$$D_k^{\alpha\beta} = \frac{1}{M}\sum_R (1-\cos\vec{k}\vec{R})\left[\left(U'' - \frac{1}{R}U'\right)n^{\alpha}n^{\beta} + \delta^{\alpha\beta}\frac{1}{R}U'\right]$$

В силу симметрии решетки недиагональные компоненты динамической матрицы равны нулю. Например, в D_k^{xy} недиагональная компонента символа Кронекера равна нулю, а выражение, пропорциональное $n^x n^y$ меняет знак при замене $\vec{R} \to -\vec{R}$ и после суммирования по узлам решетки исчезает. Поэтому в рассматриваемой модели динамическая матрица диагональна с самого начала, и три поляризатии направлены по x, y и z. Для определенности, рассмотрим z -моду

$$\omega_{kz} = \sqrt{D_k^{zz}}, \vec{e}_z = (0,0,1)$$
$$D_k^{zz} = \frac{1}{M}\sum_R (1-\cos\vec{k}\vec{R})\left[\left(U'' - \frac{1}{R}U'\right)(n^z)^2 + \frac{1}{R}U'\right]$$

В случае $\vec{k}\|\vec{e}_z$ эта мода является продольной, в случае $\vec{k} \perp \vec{e}_z$ - поперечной. Лля обнего направления волнового вектора, направление поляризании остается неизменным.

Рассмотрим модель простой кубической решетки и ограничимся приближением, которое учитывает только взаимодействие пести ближайних соседей, когда $\vec{R} = (\pm a, 0, 0), \vec{R} = (0, \pm a, 0)$, или $\vec{R} = (0, 0, \pm a)$

$$D_k^{zz} = \frac{2}{M}(1-\cos k_z a)\left(U'' - \frac{1}{a}U'\right) + \frac{2}{Ma}U'\gamma$$
$$\gamma = (1-\cos k_x a) + (1-\cos k_y a) + (1-\cos k_z a)$$

В частности, если $k_z = 0$, то $D_k^{zz} = \frac{6}{Ma}U'\gamma$. Может оказаться, что ближайшие соседи отталкиваются друг от друга, и $U' < 0$. В этом случае z -мода имеет мнимую частоту

$$\omega_{kz} = i\sqrt{\frac{2\gamma}{Ma}|U'|}$$

Это указывает на неустойчивость решетки. Такая неустойчивость называется "неустойчивостью карточного домика".

В объемноцентрированной решетке координаты восьми ближайших соседей имеют вил

$$\vec{R} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\pm a, \pm a, \pm a)$$

и динамическая матрица равна

$$D_k^{xx} = D_k^{yy} = D_k^{zz} = \frac{\varphi}{M}\left[\frac{1}{3}\left(U'' - \frac{1}{a}U'\right) + \frac{1}{a}U'\right]$$

где

$$\varphi = \sum_R (1-\cos\vec{k}\vec{R})$$

В этой решетке в приближении ближайших соседей все три моды имеют одинаковую частоту $\omega_{kz} = \sqrt{D_k^{zz}}$, и решетка стабильна, если

$$U'' + \frac{2}{a}U' > 0$$

В частности, при отталкивания по степенному закону имеем

$$U = U_0\frac{a^n}{r^n}, U' = -nU_0\frac{a^n}{r^{n+1}}, U'' = n(n+1)U_0\frac{a^n}{r^{n+2}}$$
$$U'' + \frac{2}{a}U' = n(n-1)U_0 a^{-2}$$

Таким образом, объемноцентрированная решетка более устойчива, чем простая кубическая. Это помогает понять, почему кристаллов с симметрией простой кубической решетки в природе не сунествует.

Подчеркнем, что высказанное утверждение нельзя воспринимать как доказательство, поскольку приближение парного взаимодействия д.тя описания свойств твердых тел является весьма грубым. В качестве альтернативы рассмотрим модель

$$D_k^{\alpha\beta} = Ak^\alpha k^\beta + Bk^2\delta^{\alpha\beta}, A > 0, B > 0$$

В этой модели уравнение (75) принимает вид

$$\omega^2 u_k^\alpha = Ak^\alpha \left(\vec{k}\vec{u}_k\right) + Bk^2 u_k^\alpha$$

Это уравнение дает продольную моду

$$\vec{k} \| \vec{u}_k, \omega^2 = (A+B)k^2$$

и две поперечных

$$\vec{k} \perp \vec{u}_k = 0, \omega^2 = Bk^2$$

Эта модель демонстрирует обшее свойство твердых тел: скорость звука продольной моды всегда бальше скоростей поперечных мод.

вторичное квантование решетки

(перемещу, структура фиговая сейчас однозначно.)

колебания решетки

(??)

Гамильтониан решетки имеет простой вид:

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2M} + \frac{1}{2}\sum_{i,j} U\left(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\right)$$

Определим собственные колебания кристалла, для этого диагонализуем гамильтониан.

Здесь первая сумма есть сумма кинетических энергий атомов, которые колеблются около узлов кристаллической решетки

$$R_j^\alpha = a_1^\alpha n_1 + a_2^\alpha n_2 + a_3^\alpha n_3$$

Три вектора $a_1^\alpha, a_2^\alpha, a_3^\alpha$ - это три периода решетки.

Примем, что число номеров узлов $j = (n_1, n_2, n_3)$ в каждом из трех направлений равно N_1, а полное число росположенных в узлах атомов кристалла равно $N_0 = N_1^3$.

Вторая сумма в (15) есть сумма потенциалов парных взаимодействий атомов.

Гамильтониан (15) имеет классический вид, но, фактически,

является квантовомеханическим оператором,

поскольку координата и импульс квантовой частицы удовлетворяют коммутационному соотношению (принципу неопределенности Гейзенберга):

$$\left[r^\alpha, p^\beta\right] = r^\alpha p^\beta - p^\beta r^\alpha = i\hbar\delta^{\alpha\beta}$$

Введем отклонения атомов от положения равновесия:

$$u_j^\alpha = r_j^\alpha - R_j^\alpha.$$

Они малы по сравнению с межатомными расстояниями,
и потенциалы можно представить в форме разложения по этим смещениям:

$$U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = U(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j + \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) = U(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \\ + U^\alpha(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\left(u_i^\alpha - u_j^\alpha\right) + \frac{1}{2}U^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\left(u_i^\alpha - u_j^\alpha\right)\left(u_i^\beta - u_j^\beta\right) + \ldots$$

Кубические и более высокие члены разложения будем опускать.
Подставим это выражение в (15).
Сумма нулевых членов разложения дает потенциальную энергию кристалла,
когда все атомы находятся в узлах решетки - U_0.
Нас интересуют возбуждения кристалла и постоянную величину U_0 будем опускать.
Совокупность линейных по сметениям членов равна нулю

$$\frac{1}{2}\sum_{i,j}\left[U^\alpha(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\left(u_i^\alpha - u_j^\alpha\right)\right] = 0$$

т.к.
в равновесии равна нулю суммарная сила окружаюIщих атомов

$$\sum_j U^\alpha(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = 0$$

Определяющую роль в гамильтониане кристалла играют квадратичные по сметениям члены:

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2M} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{1}{2}U^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\left(u_i^\alpha - u_j^\alpha\right)\left(u_i^\beta - u_j^\beta\right)$$

Это - гамильтониан кристалла в гармоническом приближении.
Он залает энергию кристалла как функцию $6N$ переменных сметцений атомов u_j^α и их импульсов $p_j^\alpha = M\frac{d}{dt}u_j^\alpha$.
Совокупность сметений можно рассматривать как 3-х компонентную вектор-функцию, заланную в диск ретных точках пространства $\mathbf{R}_j$ и для всех
моментов времени t.
С этой точки зрения гамильтониан кристалла есть функционал от дискретного поля смещений, аналогично тому как энергия электромагнитного поля есть функционал от 4-мерного потенциала, заланного во всех точках пространства и времени.
Поэтому задача определения собственных колебаний кристалла (и их квантования) полностью эквивалентна задаче определения собственных колебаний электромагнитного поля.
Для полного определения колебаний необходимо задать граничные условия на поверхности кристалла.
Если специально не интересоваться поверхностными колебаниями, то на смепения можно наложить условия периодичности

$$u^\alpha_{n_1,n_2,n_3} = u^\alpha_{n_1+N_1,n_2,n_3} = u^\alpha_{n_1,n_2+N_1,n_3} = u^\alpha_{n_1,n_2,n_3+N_1}$$

В результате гамильтониан (22) становится явным образом пространственно однородным, т.к.
его вид не меняется при переносе начала координат из одного узла в любой другой.
Все пространственно однородные формы диагонализуются в импульсном представлении.
Переход к импульсному представлению осушествляется преобразованием Фурье, т.е.

разложением сменений и импульсов атомов По плоским волнам:

$$u_j^\alpha = u^\alpha\left(\mathbf{R}_j\right) = \frac{1}{\sqrt{N_0}}\sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^\alpha e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j}, \quad u_{\mathbf{k}}^\alpha = \left(u_{-\mathbf{k}}^\alpha\right)^* = \frac{1}{\sqrt{N_0}}\sum_{\mathbf{R}} u^\alpha(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}},$$
$$p_j^\alpha = p^\alpha\left(\mathbf{R}_j\right) = \frac{1}{\sqrt{N_0}}\sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}}^\alpha e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_j}, \quad p_{\mathbf{k}}^\alpha = \left(p_{-\mathbf{k}}^\alpha\right)^* = \frac{1}{\sqrt{N_0}}\sum_{\mathbf{R}} p^\alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$$

Здесь и далее из соображений удобства преобразования Фурье смешений и импульсов отличаются знаком в экспоненте.

Сопряженность компонент с протизоположными волновыми векторами следует из действительности (эрмитовости) сметений и импульсов.

Для краткости у ралиуса $\mathbf{R}_j$ будем опускать номер узла.

Подставим разложения Фурье в (22) и поменяем порядок суммирования:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \frac{p_{\mathbf{k}}^\alpha p_{-\mathbf{k}}^\alpha}{2M} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^\alpha u_{-\mathbf{k}}^\beta U_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta}$$

Здесь использовано соотношение

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2)\mathbf{R}} = N_0\delta_{\mathbf{k}_1,-\mathbf{k}_2}$$

и введено обозначение

$$U_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{2} U^{\alpha\beta}(\mathbf{R})\left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}-1\right)\left(e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}}-1\right) = \sum_{\mathbf{R}} U^{\alpha\beta}(\mathbf{R})(1-\cos(\mathbf{k}\mathbf{R}))$$

Итак, гамильтониан распался на сумму по волновым векторам, но потенциальная энергия по-прежнему недиагональна по тензорным индексам.

Выражение $U^{\alpha\beta}(R)$ есть вторая производная от потенциала парного взаимодействия и поэтому оно действительно и симметрично по верхним индексам.

Соответственно действителен и симметричен тензор (28).

Это означает, что потенциальную энергию можно

диагонализовать путем разложения смешений по собственным векторам поляризании колебаний $e_{\mathbf{k}s}^\alpha$:

$$u_{\mathbf{k}}^\alpha = \sum_s u_{\mathbf{k}s} e_{\mathbf{k}s}^\alpha, \quad U_{\mathbf{k}}^{\alpha\beta} e_{\mathbf{k}s}^\beta = M\left(\omega_{ks}\right)^2 e_{\mathbf{k}s}^\alpha, \quad e_{\mathbf{k}s}^\alpha e_{\mathbf{k}s'}^\alpha = \delta_{ss'}, \quad s = 1,2,3$$

Такое же преобразование применяем к импульсам:

$$p_{\mathbf{k}}^\alpha = \sum_s p_{\mathbf{k}s} e_{\mathbf{k}s}^\alpha$$

В результате гамильтониан (26) принимает вид

$$H = \sum_{\mathbf{k}s}\left[\frac{p_{\mathbf{k}s}p_{-\mathbf{k}s}}{2M} + \frac{M}{2}\left(\omega_{\mathbf{k}s}\right)^2 u_{\mathbf{k}s}u_{-\mathbf{k}s}\right]$$

Каждый член суммы напоминает гамильтониан независимого одномерного осциллятора с собственной частотой ω_{ks}, но для окончательной диагонализатии гамильтониана следует избавиться от произведений с противоположными волновы ми векторами.

С учетом того, что компоненты сметцений и импульсов с противоположными k не являются независимыми величинами, а эрмитово сопряжены по отношению друг к другу, выполним етIе одно преобразование:

$$u_{\mathbf{k}s} = Q_{\mathbf{k}s}\left(b_{\mathbf{k}s} + b^*_{-\mathbf{k}s}\right), \quad Q_{\mathbf{k}s} = Q_{-\mathbf{k}s}, \quad p_{\mathbf{k}s} = iP_{\mathbf{k}s}\left(b^*_{\mathbf{k}s} - b_{-\mathbf{k}s}\right), \quad P_{\mathbf{k}s} = P_{-\mathbf{k}s}$$

Такой вид преобразований явным образом обеспечивает лействительность (эрмитовость) левых частей этих равенств.

Строго говоря вместо знака комплесного сопряжения (*) следует писать знак эрмитового сопряжения (+).

Мы этого не делаем, чтобы подчеркнуть близость формул, описываюIцих классический и квантовый кристалл.

По этой же причине не пишем "галочки"нал операторами.

Обратное преобразование дает

$$b_{\mathbf{k}s} = \frac{1}{2}\left(\frac{u_{\mathbf{k}s}}{Q_{\mathbf{k}s}} + i\frac{p_{-\mathbf{k}s}}{P_{\mathbf{k}s}}\right), \quad b^*_{\mathbf{k}s} = \frac{1}{2}\left(\frac{u_{-\mathbf{k}s}}{Q_{\mathbf{k}s}} - i\frac{p_{\mathbf{k}s}}{P_{\mathbf{k}s}}\right)$$

Перейдем в (31) к новым переменным:

$$H = \sum_{\mathbf{k}s}\left[\frac{1}{2M}P^2_{\mathbf{k}s}\left(b^*_{\mathbf{k}s} - b_{-\mathbf{k}s}\right)\left(b_{\mathbf{k}s} - b^*_{-\mathbf{k}s}\right) + \frac{M}{2}\left(\omega_{\mathbf{k}s}\right)^2 Q^2_{\mathbf{k}s}\left(b_{\mathbf{k}s} + b^*_{-\mathbf{k}s}\right)\left(b^*_{\mathbf{k}s} + b_{-\mathbf{k}s}\right)\right] =$$

$$\sum_{\mathbf{k}s}\left[\tfrac{1}{2M}P^2_{\mathbf{k}s}\left(b^*_{\mathbf{k}s}b_{\mathbf{k}s} - b_{-\mathbf{k}s}b_{\mathbf{k}s} - b^*_{\mathbf{k}s}b^*_{-\mathbf{k}s} + b_{-\mathbf{k}s}b^*_{-\mathbf{k}s}\right) + \right.$$
$$\left.\tfrac{M}{2}\left(\omega_{\mathbf{k}s}\right)^2 Q^2_{\mathbf{k}s}\left(b_{\mathbf{k}s}b^*_{\mathbf{k}s} + b^*_{-\mathbf{k}s}b^*_{\mathbf{k}s} + b_{\mathbf{k}s}b_{-\mathbf{k}s} + b^*_{-\mathbf{k}s}b_{-\mathbf{k}s}\right)\right]$$

Чтобы члены с противоположными волновыми векторами сократились следует положиТь

$$\frac{1}{2M}P^2_{\mathbf{k}s} = \frac{M}{2}\left(\omega_{\mathbf{k}s}\right)^2 Q^2_{\mathbf{k}s}$$

В результате получаем диагональный гамильтониан

$$H = \sum_{\mathbf{k}s}\frac{1}{M}P^2_{\mathbf{k}s}\left(b^*_{\mathbf{k}s}b_{\mathbf{k}s} + b_{-\mathbf{k}s}b^*_{-\mathbf{k}s}\right)$$

выраженный через амплитуды b_{ks} и коэффициент P_{ks}, величину которого выберем ниже из физических соображений.

До сих пор мы не учитывали квантовую природу движения атомов кристалла.

Для смешений и импульсов атомов кристалла соотношение (17) с учетом того, что величины, относяIцеся к разным атомам, коммутативны, принимает вид

$$\left[u^\alpha_i, p^\beta_j\right] = i\hbar\delta^{\alpha\beta}\delta_{ij}$$

которое почти не изменяется при переходе в пространство волновых векторов

$$\left[u^\alpha_{\mathbf{k}}, p^\beta_{\mathbf{k}'}\right] = i\hbar\delta^{\alpha\beta}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$$

Из (29),(30) находим аналогичное соотношение

$$[u_{\mathbf{k}s}, p_{\mathbf{k}'s'}] = i\hbar\delta^{ss'}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$$

Наконец, для величин (33) коммутатионные соотношения имеют вид

$$[b_{\mathbf{k}s}, b_{\mathbf{k}'s'}] = 0, \quad [b_{\mathbf{k}s}, b^*_{\mathbf{k}'s'}] = \frac{\hbar}{2Q_{\mathbf{k}s}P_{\mathbf{k}s}}\delta^{ss'}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$$

Воспользуемся свободой выбора коэффициента P_{ks} и примем

$$\frac{\hbar}{2Q_{\mathrm{k}s}P_{\mathrm{k}s}} = 1$$

Эта формула вместе с (35) дает

$$Q_{\mathrm{k}s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathrm{k}s}}}, \quad P_{\mathrm{k}s} = \sqrt{\frac{1}{2}\hbar M\omega_{\mathrm{k}s}}$$

Теперь вил гамильтониана (36) становится однозначным:

$$H = \sum_{\mathbf{k}s} \frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{k}s}\left(b^*_{\mathbf{k}s}b_{\mathbf{k}s} + b_{-\mathbf{k}s}b^*_{-\mathbf{k}s}\right)$$

Поскольку выражение (41) приводит второе коммутатионное соотношение (40) к виду

$$[b_{\mathbf{k}s}, b^*_{\mathbf{k}'s'}] = \delta^{ss'}\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$$

гамильтониан упругого кристалла можно переписать в окончательной форме

$$H = \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_{\mathbf{k}s}\left(b^*_{\mathbf{k}s}b_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2}\right)$$

$$(H' - E_n)\,\psi = \hbar\omega_{\mathbf{k}s}\left[b^*_{\mathbf{k}s}b_{\mathbf{k}s}b_{\mathbf{k}s} - b_{\mathbf{k}s}b^*_{\mathbf{k}s}b_{\mathbf{k}s}\right]|n\rangle = \hbar\omega_{\mathbf{k}s}\left[b^*_{\mathbf{k}s}b_{\mathbf{k}s} - b_{\mathbf{k}s}b^*_{\mathbf{k}s}\right]b_{\mathbf{k}s}|n\rangle$$

Теперь воспользуемся соотноIIением коммутации (44):

$$(H' - E_n)\,\psi = -\hbar\omega_{\mathbf{k}s}\psi, \quad H'\psi = (E_n - \hbar\omega_{\mathbf{k}s})\,\psi$$

Итак, действие оператора $b_{\mathrm{k}s}$ на некоторое собственное состояние кристалла создает новое собственное состояние с энергией, уменьшенной на на энергию одного кванта колебаний$\hbar\omega_{\mathbf{k}s}$.

Повторив эти вычисления с оператором$b^*_{\mathbf{k}s}$, находим, нто он, напротив, увеличивает энергию системы на такую же величину.

Следозательно, оператор $b_{\mathrm{k}s}$ есть оператор уничтожения, а $b^*_{\mathrm{k}s}$ - оператор рождения) дного кванта колебаний Это - фонон, с волновым вектором k, поляризатией и частотой $\omega_{\mathbf{k}s}$.

Фонон есть бозе-частица, поскольку в одном состоянии с заIанным$\mathrm{k}s$ может находится любое (целое) число таких частит.

Пусть $|0\rangle$есть золновая функция основного состояния кристалла в обозначениях Лирака.

Тогда волновая функция

$$|n\rangle = \sqrt{\frac{1}{n!}}\left(b^*_{\mathbf{k}s}\right)^n|0\rangle, \quad \langle n|n\rangle = 1$$

нормирована на единицу и описывает возбужденное состояние кристалла с "чиспом заполнения" (числом тождественных фононов)колебания с волновым вектором k и поляризатией s, равным n и энергией $\hbar\omega_{\mathrm{k}s}n$.

Многими способами можно найти матричные элементы

$$\langle n-1\,|b_{\mathbf{k}s}|\,n\rangle = \langle n\,|b^*_{\mathbf{k}s}|\,n-1\rangle = \sqrt{n}$$

и доказать формулу

$$b^*_{\mathbf{k}\mathbf{s}}b_{\mathbf{k}s}|n\rangle = n|n\rangle$$

которая означает, что выражение $\hat{n} = b^*_{\mathbf{k}s} b_{\mathbf{k}s}$ имеет смысл оператора числа частиI.

Формулы (51 - 54) относятся к состояниям кристалла, в которых возбужена одна волна.

Состояние с большим числом колебаний с различными длинами волн и поляризациями описывается в представлении чисел заполнения волновой функцией

$$|n_{\mathbf{k}s}, n_{\mathbf{k}'s'\ldots}\rangle = \sqrt{\frac{1}{n_{\mathbf{k}s}!}} \left(b^*_{\mathbf{k}s}\right)^{n_{\mathbf{k}s}} |0\rangle \sqrt{\frac{1}{n_{\mathbf{k}'s'}!}} \left(b^*_{\mathbf{k}'s'}\right)^{n_{\mathbf{k}'g'}\cdots} |0\rangle$$

Таким образом колебания квантового гармонического кристалла образуют бозегаз фононов, который в представлении чисел заполнения описывается гамильтонианом (45), и вектор сменения связан с операторами поглошения и рождения фононов формулой (cm.(24), (29), (32), (42))

$$u^\alpha(R) = \sum_{\mathbf{k}s} \sqrt{\frac{\hbar}{2N_0 M \omega_{\mathbf{k}s}}} e^{ikR} e^\alpha_{\mathbf{k}s} \left(b_{\mathbf{k}s} + b^*_{-\mathbf{k}s}\right)$$

Преобразование поля смешений к виду, в котором оно выражается через операторы уничтожения и рождения фотонов, называется вторичным квантованием колебаний решетки.

Other features

(details are in cond matter, here I'll just mention their main ideas)

точки ван хова

(пока как параграф, потом сделаю нормальную структуру)

7.0.2 Applications of Mathematical Theory of Lattices

(??? write where exactly it is used?)

8 Fundamentals of Phase Transitions, Fluctuations, and Spin Models

8.1 Formalism of Phase Transitions and Fluctuations

(конкретные разные модели - следующая часть, где указания про модели!тут только теор формализм)

8.1.1 Phase Equilibrium and Phase Transitions

вкратце теория

(белоусов теория)

Разные состояния вещества, которые могут быть одновременно в термодинамическом равновесии друг с другом, представляют собой различные фазы одного и того же вещества.

Условия термодинамического равновесия двух фаз друг с другом - следующие:

Равенство температур фаз 1 и 2 отвечает их тепловому равновесию:

$$T_1 = T_2$$

Равенство давлений выражает условие механического равновесия межфазной границы:

$$P_1 = P_2$$

Равенство химических потенциалов обеих фаз означает равновесие по отношению к переносу частиц из одной фазы в другую:

$$\mu_1 (P_1, T_1) = \mu_2 (P_2, T_2)$$

уравнение

$$\mu_1(P(T), T) = \mu_2(P(T), T)$$

неявно определяет кривую фазового равновесня или бинодаль $P = P(T)$.

Дифференцированне по температуре дает формулу Клапейрона-Клаузнуса:

$$\frac{dP(T)}{dT} = \frac{L}{T (v_2 - v_1)}$$

Величина $L = T (s_2 - s_1)$ называется скрытой теплотой фазового перехода, а $s_{1,2}$ и $v_{1,2}$ - удельные энтропии и удельные объемы, т. е. приходящиеся на одну частицу.

Если уравнение $\mu_1 = \mu_2$ имеет решения не при всех температурах, то кривая равновесия фаз$P = P(T)$ имеет точку окончания, которая называется критической точкой.

За критической точкой не существует двух различных фаз.

Критическая точка - это особая точка хотя бы одной из функций μ_1 или μ_2.

Температура и давление в критической точке называются критической температурой T_c и критическим давлением $P_c = P (T_c)$

Точка, в которой в термодинамическом равновесии могут одновременно находиться три фазы, называется тройной точкой.

Равновесие более, чем трех фаз одного и того же вещества невозможно.

Существуют фазовые переходы первого и второго рода.

В переходе первого рода в точке фазового перехода производная первого порядка $(\partial\mu/\partial T)_P = -s$ или $(\partial\mu/\partial P)_T = v$ испытывает скачок, т.е. $s_1 \neq s_2$ или $v_1 \neq v_2$.

В переходе второго рода эти производные совпадают.

Вне кривой фазового равновесия (бинодали) $P = P(T)$ выбор той или иной фазы вещества определяется энергетическими соображениями.

Полностью устойчивой (стабильной) фазой является фаза с нанменышим значением μ.

Фаза с большим μ становится неустойчивой (нестабильной).

Для характеристики неустойчивости фазы и рода фазового перехода важную роль играет область возможного существования фазы за кривой фазового равновесия $P = P(T)$ и положение границы ее термодинамической устойчивости (спинодали) $P = P_s(T)$, которая определяется нарушением одного из термодинамических неравенств $(\partial P/\partial v)_T < 0$,

$C_P = T(\partial s/\partial T)_P > 0$. В области обратных значений этнх неравенств фаза становится абсолютно неустойчивой.

Есть две возможности.

Первая - когда граница спинодали отстоит от бинодали - характерна для фазовых переходов I рода. Тогда в области между бинодалью и спинодалью фаза с большимμ может существовать в метастабильном состоянии. Метастабильная фаза представляет собой неполное термодинамическое равновесие и, обладая конечным временем жизни, в конце концов перейдет в стабильную фазу.

Хотя и метастабильная фаза в целом неустойчива, тем не менее она устойчива по отношению к достаточно малым гетерогеннысм флуктуациям. наличием области

метастабильности связаны явления перегрева или переохлаждения фазы, когда фаза с большим μ может сушествовать в гомогемном (однородном) состоянии достаточно длительное время. Предельно возможные границы перегрева или переохлаждения ограничены спинодалью.

Вторая возможность реализуется, когда граница спннодали совпадает с бннодалью, и нет области существования фазы по другую сторону фазового перехода.

Это характерно для фазовых переходов II рода. Явления перегрева или переохлаждения при фазовом переходе II рода отсутствуют.

Если кривая фазового перехода первого рода $P = P(T)$ заканчивается крнтической точкой, то в этой же точке заканчивается также и спинодаль.

8.1.2 Self-Consistent Field Approximation

(!!?!?!вот это по идее скоро пройду!!потому что задач на это много.)

Обзор по задачнику Белоусова

В настоящее время фазовый переход второго рода рассматривается как спонтанное нарушение симметрии.

Количественная характеристика степени нарушения симметрии называется параметром порядка φ, который может быть многокомпонентной величиной.

Параметр порядка всегда равен нулю по одну сторону фазового перехода и плавно нарастает при удалении от точки перехода по другую сторону перехода. Смысл и число компонент параметра порядка φ определяется физикой конкретного фазового перехода. Например, при ферромагнитном переходе параметр порядка - это намагниченность или магнитный момент единицы объема; для антиферромагнитного упорядочения - это вектор антиферромагнетнзма, представляющий собой разность намагниченностей двух магнитных подрешеток; для критической точки перехода пар-жидкость - это отклонение плотности жидкостн от ее критического значения. При переходе в сверхпроводящее или сверхтекучее состояние параметр порядка - уже комплексная волновая функция. Для сверхтекучей ферми-жидкости типа ^{3} Не с p-спариванием параметр порядка становится еще сложнее и представляет собой комплексную 3×3 матрицу.

(введение еще не закончено, потом напишу)

Вкратце теория по задачнику Белоусова

Для описания фазового перехода второго рода вводится понятие локального значения параметра порядка $\varphi(\mathrm{x})$ в точке x, определяемое как среднее по объему, содержащему большое число частиц, но малому по сравнению с полным объемом всей системы V.

В этом случае говорят о $\varphi(\mathrm{x})$, как о поле параметра порядка, и поле $\varphi(\mathrm{x})$ представляет собой макроскопическую или классическую переменную.

Характерный пространственный масштаб, на котором параметр порядка $\varphi(\mathrm{x})$ меняется существенно, должен быть велик по сравнению с расстоянием между частицами или постоянной решетки.

Параметр порядка $\varphi(\mathrm{x})$ может изменяться или флуктуировать от одной точки к другой.

Одной из основных характеристик параметра порядка, наряду с его средним значением $\langle\varphi(\mathrm{x})\rangle$, является корреляционная функция или коррелятор

$$K(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \langle\varphi(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}')\rangle$$

здесь $\langle A\rangle$ означает термодинамическое среднее величины A.

При $T > T_c$ в неупорядоченной фазе $\langle\varphi\rangle = 0$, а коррелятор экспоненциально затухает при $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \to \infty$

$$K(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \sim \exp(-|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|/\xi)$$

Корреляционная длина $\xi = \xi(T)$ неограниченно возрастает при приблнжении к точке перехода. В упорядоченной фазе ниже температуры перехода коррелятор не спадает на больших расстояниях и стремнтся к квадрату среднего значения параметра порядка $\langle\varphi\rangle^2$.

Если задать φ(x) в каждой точке снстемы, то можно представить свободную энергию F (при заданном объеме) или термодинамический потенциал Φ (при заданном давлении) как функционал от $\varphi(\mathbf{x})$. Обычно в обшей теорин фазовых переходов не конкретизируют внд внешних условнй и тип термодинамического потенциала и, также, для всех термодинамических потенциалов используют одно и тоже обобшенное название - эффективный гамильтониан.

Эффективный гамильтониан может разложен в бесконечный интегродифференциальный ряд по степеиям параметра порядка φ(x) и его производным. Учет в разложении наннизших степеней φ(x) и$\nabla\varphi$(x) называется разложением Ландау и приводит к гамильтониану Ландау:

$$\mathcal{H}_L = \int \left[\frac{c}{2}(\nabla\varphi)^2 + \frac{a}{2}\varphi^2 + \frac{b}{4}\varphi^4 - h(\mathbf{x})\varphi\right] d\mathbf{x}$$

Чтобы упорядочение $\varphi \neq 0$ возникало ниже T_c и отсутствовало (т. е. $\varphi = 0$) выше T_c, достаточно предположить, что а меняет знак, обращаЯсь в нуль в точке перехода:

$$a = \alpha\tau, \quad \tau = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad \alpha > 0$$

Величина τ называется близостью к точке перехода или безразмерной температурой. Коэффицненты c и b, соответственно, жесткость и константа взаимодействия, меняются не столь сильно и считаются постоянными. О члене с φ^4 говорят как о взанмодействии флуктуаций. Параметр h(x) представляет собой обобшенное внешнее поле. Наличие кубического члена с φ^3 в гамильтониане приводит к фазовому переходу первого рода, когда в точке перехода нарушается непрерывность и возникает скачок параметра порядка при переходе из одной фазы в другую.

Вероятность $W[\varphi(x)]$ заданной конфигурации поля упорядочения $\varphi(x)$ равна

$$W[\varphi(\mathbf{x})] = Z^{-1}\exp(-\mathcal{H}_L[\varphi(\mathbf{x})]/T), \quad Z = \sum_{\varphi(\mathbf{x})}\exp(-\mathcal{H}_L[\varphi(\mathbf{x})]/T)$$

где Z - статистическая сумма. Наибольшей вероятностью обладает конфигурация, для которой $\mathcal{H}_L[\varphi(\mathbf{x})]$ мннимальна. Необходимое условне следующее:

$$\frac{\delta\mathcal{H}_L|\varphi(\mathbf{x})]}{\delta\varphi(\mathbf{x})} = 0$$

В приближении самосогласованного (среднего) поля флуктуации параметра порядка φ считаются пренебрежимо малыми, а равновесные свойства системы определяются условием экстремальности$\mathcal{H}_L[\varphi(\mathbf{x})]$ по $\varphi(\mathbf{x})$.

Приближение самосогласованного поля дает следующие характеристики фазового перехода второго рода.

Для среднего равновесного значения параметра порядка $\langle\varphi\rangle = \varphi_0$ имеем

$$\varphi_0 = \begin{cases} 0\text{при} & \tau > 0 \\ (\alpha|\tau|/b)^{1/2} \sim |\tau|^{1/2}\text{при} & \tau < 0 \end{cases}$$

Теплоемкость в точке перехода испытывает конечный скачок:

$$\Delta C = C(\tau = +0) - C(\tau = -0) = -\frac{\alpha^2}{2bT_c}$$

Обобщенная восприимчивость, определяемая как $\chi = \partial\langle\varphi\rangle/\partial h$, ведет себя в слабом внешнем поле$h \ll h_c$ по закону Кюри:

$$\chi = \begin{cases} \dfrac{1}{\alpha|\tau|} \sim |\tau|^{-1} \text{при} \quad \tau > 0 \\ \dfrac{1}{2\alpha|\tau|} \sim |\tau|^{-1} \text{при} \quad \tau < 0 \end{cases}$$

$h \ll h_c = \frac{(\alpha|\tau|)^{3/2}}{b^{1/2}}$
а в снльном магнитном поле $h \gg h_c$ согласно соотношению

$$\chi = \frac{1}{3b^{1/3}h^{2/3}} \sim h^{-2/3}, \quad h \gg h_c = \frac{(\alpha|\tau|)^{3/2}}{b^{1/2}}$$

По мере приближения к T_c корреляционный радиус ξ, т. е. размер области, в которой значения φ скоррелированы, неограниченно возрастает, предшествуя появлению дальнего порядка в точке перехода:

$$\xi = (c/\alpha\tau)^{-1/2} \sim \tau^{-1/2}, \quad \tau > 0$$

В самой точке перехода $T = T_c$ отсутствует характерный и естественный масштаб длины в силу $\xi = \infty$, и коррелятор $K\left(\mathrm{x}, \mathrm{x}'\right)$ ведет себя степенным образом:

$$K\left(\mathbf{x}, \mathbf{x}'\right) \sim \left|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\right|^{-(d-2)}$$

где d - размерность пространства.

Теория самосогласованного (среднего) поля справедлива, пока флуктуации параметра порядка в объеме $V_\xi \sim \xi^d$ с линейным размером $\sim \xi$ малы по сравнению с равновесным значением φ_0.

В противном случае необходимо учитывать флуктуации параметра порядка. Для обычного пространства $d = 3$ из условия

$$\left\langle(\Delta\varphi)^2\right\rangle = \left\langle\left(\varphi - \varphi_0\right)^2\right\rangle = \frac{T_c\chi}{V_\xi} \sim \frac{T_c}{\xi^3\alpha|\tau|} \ll \varphi_0^2 \sim \frac{\alpha|\tau|}{b}$$

получаем критерий применимости разложения Ландау или теории самосогласованного поля:

$$\mathrm{Gi} \ll |\tau| \ll 1, \qquad \mathrm{Gi} = \frac{b^2T_c^2}{\alpha c^3} \sim \left(\frac{T_c}{\epsilon_c a^3}\right)^2 \left(\frac{a}{\xi_0}\right)^6$$

Первое неравенство выражает близость к точке перехода, необходимую для возможности разложения Ландау. Второе неравенство обеспечивает малость флуктуаций.

Непосредственная окрестность точки перехода $|\tau| \lesssim \mathrm{Gi}$, в которой развиваются сильные флуктуации параметра порядка, называется флуктуационной или критической областью фазового перехода.

При $\mathrm{Gi} \geq 1$ области применимости теории самосогласованного поля (разложения Ландау) нет. Безразмерный параметр Gi, независящий от температуры, называется числом Гинзбурга-Леванюка.

Поясним смысл числа Гинзбурга-Леванюка из вида последней формулы. Здесь $\xi_0 = (c/\alpha)^{1/2}$ совпадает по порядку величины с корреляционным радиусом (длиной

когерентности) вдали от точки перехода, грубо говоря, при $T = 0$, когда $|\tau| \sim 1$. Величина $\epsilon_c = \alpha^2/b$ по порядку величины представляет собой плотность энергии конденсации упорядоченной фазы также вдали от точки перехода.

С учетом того, что параметр a играет роль межчастичного расстояния или периода решетки, $\epsilon_c a^3$ есть характерная энергия конденсации или выйгрыш в энергии при полном упорядочении низкотемпературной фазы на одну частицу.

Основное условие для малости числа Gi - это $\xi_0 \gg$ a.

К веществам с Gi $\ll 1$, прежде всего, относятся сверхпроводники и сверхтекучий ^{3}He, B которыхGi $\sim (a/\xi_0)^4 \sim (T_c/\varepsilon_F)^4$.

К веществам с относительно небольшими числами Gi $\sim 0,1$ относятся некоторые ферромагнетики и сегнетоэлектрики с температурами Кюри порядка сотен кельвин.

Примером, где совсем нет области применимости разложения Ландау в силу Gi ~ 1 и флуктуационная область занимает всю область фазового перехода, служит сверхтекучий ^{4}He. Здесь длина когерентности ξ_0 составляет несколько межатомных расстояний, а энергия конденсации порядка нескольких кельвин сравнима с температурой перехода около 2 K.

границы применимости через критерий Гинзбурга-Леванюка

по пухову впишу

мотивация

вот на самом деле очень важный методы который много где используется!!!!!
потм пропишу

8.1.3 Fluctuations in Systems of Type I, II, III by Rumer–Ryvkin

Теория

Различие между статистической и чисто термодинапической трактовкой наиболее наглядным образом проявляется в существовании флуктуационных процессов. Реальное наблюдение флуктуаций, т. е. самопроизвольных переходов из более вероятных в менее вероятные состояния, свидетельствуют о недостаточной общности чисто термодинамической концепции равновесного состояния и явилось в свое время подтверждением атомно-молекулярного учения. Как мы упомннали уже в \$33, в макроскопической системе только очень малые флуктуации обладают заметной вероятностью, однако в системе с небольшим числом степеией свободы возможны и флуктуации большого масштаба, в связи с чем применение термодинамических законов в таких системах становится, вообще, незаконным.

В подавляющем большинстве конкретных задач нам достаточно характеризовать флуктуацнонные процессы того или иного типа с помощью так иазываемой средней квадратичной флуктуации (дисперсии) некоторой физической величины L, определяемой формулой

$$(\mathrm{D}L)^2 = \overline{(L - \bar{L})^2} = \overline{L^2} - (\bar{L})^2$$

н относительной флуктуации

$$\delta L = \frac{\mathrm{D}L}{\bar{L}}.$$

Займемся вычислением флуктуаций основных термодинамических величин в системах типа I, II и III.

Для системы типа I ($T, N, V = \text{const}$) имеем

$$\bar{E} = U = -\frac{\partial}{\partial \bar{\beta}}(\text{lП}\, Z(\beta))$$

$$\bar{E}^2 = \frac{\sum\limits_i E_i^2 e^{-\beta E(i)} g(i)}{Z(\bar{\beta})} = \frac{\frac{d^2 Z}{d\beta^2}}{L(\beta)^3}$$

откуда находим

$$(\text{DE})^2 = \frac{d^2}{d\beta^2}(\ln Z(\beta)) = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta^-}.$$

Переходя к переменной $T = 1/k\beta$, получи

$$(\text{D}E)^2 = kT^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = kT^2 C_V$$

Обсудим некоторые частные случаи формулы (49.5).

В случае идеального газа $E = (l/2)NkT, C_V = (l/2)Nk$ и, следовательно,

$$\text{D}E = kT\sqrt{\frac{t}{2}N},$$

и относительная фпуктуация δE равна

$$\delta E = \frac{\text{D}}{\bar{E}} = \sqrt{\frac{2}{IN}}$$

и очень мала для макроскопическнх систем.

Для случая кристалла при $T \& \Theta$ имеем (см. §38)

$$\bar{E} = U = \frac{3\pi^4 NkT^3}{5\Theta^3}, \quad C_V = \frac{12\pi^4 NkT^3}{5\Theta^3},$$

откуда для дисперсии и относитепьной флуктуации находим выражения

$$DE = 2\pi^2 k \left(\frac{3N}{5\Theta^3}\right)^{1/2} T^{b/2}$$

$$\delta E = \left(\frac{20}{3\pi^4}\right)^{1/2} \left(\frac{\theta}{T}\right)^{3/2} \frac{1}{V\bar{N}}.$$

Относительная флуктуация энергии убывает с ростом числа частиц по обычному закону $\sim N^{-1/z}$, однако по мере убывания температуры она растет и может стать весьма значительной. Физическое объяснение этого факта заключается в том, что с уменьшением температуры убывает эффективное число степеней свободы («вымерзание» колебаний, см. $\$\$52, 54$) и вследствие этого флуктуацни в системе с небольшим числом степеней свободы, как всегда, стаиговятся существенными.

Отметим, наконец, что флуктуации энергии становятся весьма большими в изотермических системах ($C_V \to \infty$), например, в системе жидкость - насыщенный пар при неизменном давлении (кипение). В связи с этим весь процесс кипения имеет неупорядоченный, флуктуационный характер.

флуктуации в системе типа III

Вычислим флуктуации в системе типа III ($T, N, P = \text{const}$): X-сумма состояний имеет вид

$$X(\beta,\gamma) = \int \sum_l dV e^{-\gamma\nabla - \beta E(i|V)} g(i,V).$$

Средияя энергия и средний объем равны

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\bar{\beta}}(\ln X(\beta,\gamma))_v \quad \bar{V} = -\frac{\partial}{\partial\gamma}(\ln X(\beta,\gamma))_\beta.$$

Дисперсия энергии и днсперсия объема могут быть вычислены так же, как и для системы I, и оказываютея равными

$$(\mathrm{DE})^2 = -\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial\bar{\beta}}\right)_\gamma = kT^2\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial\bar{T}}\right)_\nu$$
$$(\mathrm{DV})^2 = -\left(\frac{\partial\bar{V}}{\partial\psi}\right)_\beta = -kT\left(\frac{\partial\bar{V}}{\partial P}\right)_T$$

Вычислим производную $(\partial\bar{E}/\partial T)_\gamma$. Перейдем в якобиане $\partial(\bar{E},\gamma)/\partial(T,\gamma)$ к переменным (T,V) для того, чтобы выделить теплоемкость $(\partial E/\partial T)_V = C_V$. Имеем

$$\frac{\partial(\bar{E},\gamma)}{\partial(T,\gamma)} = \frac{\partial(E,\gamma)}{\partial(T,\bar{V})}\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,\gamma)} = \frac{(\partial E/\partial T)_V(\partial\gamma/\partial V)_T - (\partial\bar{E}/\partial V)_T(\partial\gamma/\partial T)_V}{(\partial\gamma/\partial V)_T} =$$
$$= C_V - (\partial\vec{E}/\partial V)_T\frac{\partial(\gamma,V)/\partial(T,V)}{\partial(\gamma,T)/\partial(V,T)}.$$

Перейдем во втором слагаемом правой части к переменным (T,P), от которых зависит величина $\gamma = P/kT$;

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\nu = C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\frac{\partial(\gamma,V)/\partial(P,T)}{\partial(\gamma,T)/\partial(P,T)}.$$

Вычисление множителя при $(\partial\bar{E}/\partial\bar{V})_r$ приводит окончательно к результату

$$\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_Y = C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{P}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right].$$

откуда для дисперсии энергии находим

$$(\mathrm{DE})^2 = kT^2\left[C_V + \left(\frac{\partial\vec{E}}{\partial V}\right)_T\left(\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{P}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right)\right].$$

Производная $(\partial\overline{E/}\partial V)_T$ была нами в свое время вычислена:

$$\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

В частности, для идеального газа $(\partial E/\partial V)_\mathrm{r} = 0$, следовательно, дисперсня энергии равна $(\mathrm{D}E)^2 = kT^2C_V$ так же, как и для системы типа I. Этот результат естествен, так как для идеального газа $\gamma = P/kT = R/kV$ и условие $\gamma = \text{const}$ эквивалентно $V = \text{const}$.

Пользуясь формулой (49.13), мы можем получить выражение для флуктуации плотности $\rho = m/V$. Имеем

$$D\rho = -\overset{m\overline{2}}{V}\ \mathrm{D}V = -\rho^{\mathrm{D}V}_{\bar{V}},$$

откуда

$$(\mathrm{D}\rho)^2 = -\frac{\rho^2 kT}{V^2}\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_r$$

В случае системы типа II (T, V, μ = const) аналогичные выкладки приводят к следующим формулам для днсперсии энергии и числа частиц;

$$(DE)^2 = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_\alpha,$$
$$(DN)^2 = \begin{pmatrix}\partial \bar{N} \\ \partial \bar{\alpha}\end{pmatrix}_\beta.$$

Перейдем от переменных $\beta = 1/kT, \alpha = \mu/kT$ к переменным (T, μ). Имеем

$$\left(\frac{\partial \hat{E}}{\partial \beta}\right)_\alpha = \frac{\partial(\bar{E}, \alpha)/\partial(T, \mu)}{\partial(\beta, \alpha)/\partial(T, \mu)} = \frac{(\partial \bar{E}/\partial T)_\mu (\partial \alpha/\partial \mu)_T - (\partial \bar{E}/\partial \mu)_T (\partial \alpha/\partial T)_\mu}{(\partial \beta/\partial T)_\mu (\partial \alpha/\partial \mu)_T} =$$
$$= -kT^2\left[\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_\mu + \frac{\mu}{T}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu}\right)_T\right]; \quad \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_\beta = kT\left(\frac{\partial \hat{N}}{\partial \mu}\right)_T.$$

Для того, чтобы выразить $(\mathrm{D}E)^2$ и $(\mathrm{DN})^2$ через легко измеримые величины, следовало бы преобразовать производные $(\partial \vec{E}/\partial T)_\mu$, $(\partial E/\partial \mu)_T, (\partial \bar{N}/\partial \mu)_T$ так, чтобы химический потенциал был из них исключен. Однако мы опускаем эти вычислеения ввиду их громоздкости. (????)

8.1.4 Einstein's Formula for the Probability of Fluctuations

Теория

Будем исходить из условия иормировки для аисамбля, в котором флуктүирует и энергия, и число частип, и объем (система типа IV), и выведем формулу для вероятности произвольной флуктуации (формула Эйнштейна), Запицгем усповие нормировки

$$\sum_{i.N,V} g(i, N, V) e^{\prime \mu N - PV - E(i|N,V)]/kT} = 1.$$

Функция, стоящая под знаком суммы, имеет чрезвычайно резкий максимум в точке $E = \bar{E}, N = \bar{N}, V = \bar{V}$ (отличием средних значений $\bar{E}, \bar{N}, \bar{V}$ от наиболее вероятных значений $E_{\text{вер}}$, $N_{\text{вер}}$, $V_{\text{вер}}$ в макроскопической системе можно пренебречь). Это позволяет Вынести в выражении (50.1) экспоненциальный множитель в точке $E = \bar{E}, N = \bar{N}, V = \bar{V}$ за зиак суммы и ограничиться при суммнроваиии только значениями N, V и $E(i|N, V)$, близкнми к точке мажсимума. Величина области суммироваиня определяется при этом практически однозначио, благодаря крайие быстрому спаданию суммируемой функции при удалении от точки максимума.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_\alpha = \frac{\partial(E, \alpha)/\partial(T, \mu)}{\partial(\beta, \alpha)/\partial(T, \mu)} = \frac{(\partial E/\partial T)_\mu (\partial \alpha/\partial \mu)_T - (\partial E/\partial \mu)_T (\partial \alpha/\partial T)_\mu}{(\partial \beta/\partial T)_\mu (\partial \alpha/\partial \mu)_T} =$$

(?? check this formula)

Формула (50.1) принимает при этом вид

$$e^{(\mu \bar{N} - P\bar{V} - E)/kT} \sum_{i,N}^{*} g(i, N, V) = e^{-S/h} \in V^* = 1.$$

Мы воспользовались здесь термодинамической формулой

$$\mu\bar{N} - P\bar{V} - \bar{E} = \Phi - P\bar{V} - \bar{E} = -TS,$$

где S - элтропия равновесного состояния, а через of мы обозначили число микросостояний, соответствующих макроскопическому равновесному состоянию єА $= \sum\limits_{i,N,v}^{*} g(i,N,V)$, где символ $\sum\limits_{i,N,y}^{*}$ означает суммирование по микрососто́лниям, близким к наиболее вероятному микросостоянию.

Uз (50.2) следует, что

$$\mathscr{N} = e^{S/k}.$$

Пусть в системе, взаимодействующей с термостатом, произошла самая общая флуктуация энергии, числа частиц и объема. Мы можем себе представить, что система при этом искусственно приведена в равновесное состояние (с изменеиными энергией, числом частиц и объемом) благодаря тому, что мы изолировали ее от термостата, поместив ее в сосуд с теплоизолирующими, иеподвижными и непроиицаемыми для частиц стенкамн. Тогда формула (50.3) может быть записана и для нового состояния системы

$$(\text{ef } f'' = e^{S\prime//},$$

где S' - энтролия сиетемы в состоянии флуктуации, а ^ число микросостояний, соответствующих иовому макроскопическому состоянию. Очевидио, вероятность флуктуации W должна быть определена как отнонение t'' к ия, и мы получим формуду Эйнитейна

$$W = \frac{A^{\rho 1}}{\mathscr{A}},$$

или

$$W = e^{(S'-S)/k}.$$

О случаях применения (??)

(укажу потом, сперва задачи нарешаю.)

8.1.5 Fluctuations in a Photon Gas, Bose Gas, and Fermi Gas

(тут очень подробное рассмотрение вопроса!!разделю потом!!пока так и не усвоил их, не до них всегда было.)

Теория

В 1909 году в статье “К современному состоянию проблемы излучения” А. Эйнштейн рассмотрел флуктуации энергии равновеспого излучения и высказал в связи с этим весьма глубокие соображегия о природе излучения. Мы познакомимся здесь с содержанием этой работы.

Будем вначале рассматрнвать излучение чисто классически как систему стоячих электромагнитных волн. Флуктуации плотности энергии происходят вследстьие интерференции этих волн, благодаря которой мгновенное значение плотности энергии поля в данной точке может быть то больше, то меньше. Согласно известной

электродинамической формуле плотность энергни поля в точке r в момент времени t равна

$$u(t) = \frac{1}{8\pi}\left(g^2(r,t) + 2t^2(r,t)\right),$$

где $\mathscr{E}(r,t)$ и $\mathscr{H}(r,t)$ - напряженности электрического и магнитного полей, которые предпставляют собой суперпозиции большого числа монохроматических воли с разиыми частотами, натравлениями поляризации и слуцайно распределснными начальными фазами. Благодаря некогерентности этих воли (интерференцнонные члены исчезают при усреднении по фазам) средняя энергия поля пропорциональна среднему квадрату амплитуды волн, в то время как квадрат дисперсии пролорииональн среднему значеиию четвертой степени амплитуды. Вследствие этого квадрат дисігерсии иропорцноиален квадрату средней энергни поля. Точное количествсиное рассмотрение (которое мы не приводим ввиду его гроноздкости) позволяет найти и коэффициент пропорцнональности. Введем в рассмотрение среднюю энергию излучения $dE(v)$ в единице объема и в интервале частот $(v, v+dv)$. Можно показать, что формула, связывагощая $DdE(v)$ и $dE(v)$, нмеет вид

$$(\mathrm{D}dE(v))^2 = \frac{(dE(v))^2}{dn(v)},$$

где

$$dn(v) = \frac{8\pi v^2 dv}{c^3}$$

это число волн (на единицу объема) с частотами в нитервале $(v, v+dv)$. Эту формулу можно получить нз общей формулы для дисперсии энергии (49.5)

$$(\mathrm{D}E)^2 = kT^2\left(\frac{\partial \hat{E}}{\partial T}\right)_V,$$

если вместо E подстанить справедливое в волиовоп пределе выражение для $dE(v)$, следуюцее из закона Релея - Джинса:

$$dE(v) = \frac{8\pi kT}{c^4} v^2 dv.$$

Вычислим теперь $(\mathrm{D}dE(v))^2$, пользуясь формулой Планка

$$dE(v) = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{v^3 dv}{e^{hv/kT}-1}$$

и формулой дия флуктуации энергии $(\mathrm{D}E)^2 = kT^2\left(\frac{\partial \hat{E}}{\partial T}\right)_V$. Находим

$$(\mathrm{D}dE(v))^2 = \frac{8\pi\iota^2}{c^3}\frac{e^{hv/kT}v^4 dv}{\left(e^{hv/kT}-1\right)^2} = hv dE(v) + \frac{[dE(v)]^2}{dn(v)}.$$

Второе слагаемое в (51.6) совпадает с (51.2) и имеет, как мы видели, волновое происхождение: оно представляет собой результат беспорядочной интерференции электромагнитных волн или флуктуацию классического волнового поля. Для того чтобы понять смысл первого слагасмого в (51.6), разделим обе части этого соотношения иа $(hv)^2$ и введем число квантов в ннтервале $(v, v+dv)$, обозначив его $dN(v) = dE(v)/hv$. Формула (51.6) принимает вид

$$[\mathrm{D}dN(v)]^2 = dN(v) + \frac{(dN(v))^2}{dn(v)}.$$

Заметим, что отношение второго члена (51.7) (илы (51.6)) к первому согласно формуле Планка равно

$$D(v) = \frac{dN(v)}{dn(v)} = \frac{1}{e^{hv/kT} - 1},$$

где $D(v)$ - плотность числа фотонов, и, следовагельно, первое слагаемое в (51.7) или (51.6) превалирует над вторым в области $hv \geqslant kT$ (область Вина), а второе слагаемое превалирует над первым в области $hv \leqslant kT$ (область Релея - Джинса). Таким образом, в области Вига мы имеем формулу для флуктуации числа квантов

$$[\mathrm{D}dN(v)]^2 = dN(v),$$

совпадающую с формулой (49.16) для флуктуации числа молекул ндеального газа.

Итак, мы видим, что в области больших частот $hv \geqslant kT$ и малых интенсивностей света $D(v) \leqslant 1$ излучение ведет себя как идеальный газ независимых друг от друга частиц - световых квантов. Наоборот, в области малых частот $hv \& kT$ и больших интенсивностей $D(v) \gg 1$ излучение ведет себя как система классических электромагнитных волн. Таким образом, в явлениях флуктуаций света особенно наглядио проявляется его двойственная корпускулярноволновая природа.

Рассмотрим флуктуации излучсния в области Вина с песколько иной точкн зрения и найдем вероятность флуктуации объема заданного количества энергии излучения. Будем пользоваться формулой Эйнштейна для вероятности флуктуации

$$W = e|S\left(V_1 - S\left(V_a\right)\right]/kT,$$

где $S\left(V_0\right)$ - энтропия в равновесном состоянии (излу чение занимает равновесный объем V_0) и $S(V)$ - энтропия в состоянии флуктуации (излучение заняло объем V). Имеем согласно формуле (33.5) для энтропин интервала частот $(v, v + dv)$

$$\frac{dS(v)}{k} = V dn(v)[(D(v) + 1)\ln(D(v) + 1) - D(v)\ln D(v)].$$

В области Вина $D(v) \ll 1$, и это выражение имеет вид

$$\frac{dS(v)}{k} = V dn(v) D(v)[1 - \ln D(v)].$$

Для энергии того же спектрального интервала имеем

$$dE(v) = V dn(v) D(v) hv.$$

Исключая из этих формул $D(v)$, находим

$$\frac{dS(v)}{k} = \frac{dE(v)}{hv}\left[1 - \ln\left(\frac{dE(v)}{Vhvdn(v)}\right)\right].$$

Для разности энтропий $dS\left(V_0\right) - dS(V)$ имеем

$$\frac{dS\left(V_0\right) - dS(V)}{k} = \frac{dE(v)}{hv}\ln\left(\frac{V_0}{V}\right).$$

Следовательиио, согласно (51.10) вероятность флуктуации равна

$$W = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{dE(v)/hv} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{dN(v)}.$$

Нитерпретация этого соотношения весьма проста: если в обьеме V_0 имеется $dN(v)$ фотонов, то для каждого фотона вероятность очутиться в меньшем объеме V равна V/V_0, а для всех фотоиов она равна в силу их независнмости $(V/V_0)^{dN(v)}$. Это лишиий раз подчеркивает, что в области Вина превалируют корпускулярные свойства света.

Флуктуации бозонов и фермионов (??)

Как известно, согласно квантовой механике, корпускулярно-волновой дуализм прнсущ не только фогонам, по и всем микрочастицам. Для иллюстрации этого вычислим флуктуации числа частиц для идеального газа бозонов, фермионов и классических «неразличимых» частиц,

Согласно формулам (49.17) и (49.18)

$$(\mathrm{DN})^2 = kT\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$

В случае идеального газа распределения частиц для каждого уровня ε_i независимы друг от друга, и мы можем записать эту формулу для каждого N_i отдельно

$$(\mathrm{D}N_i)^2 = kT\left(\frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \mu}\right)_{T,v}.$$

Подставляя вместо $\bar{N}_i$ выражение

$$\bar{N}_l = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}+\xi},$$

где $\zeta = -1, 1, 0$ для газа бозонов, фермнонов и классических частиц соответственно, получим

$$(\mathrm{DN})_i)^2 = \frac{g_i e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}}{\left(e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}+\zeta\right)^2} = \bar{N}_i - \zeta\frac{\left(\bar{N}_i\right)^2}{g_i},$$

или

для газа бозонов,

$$(\mathrm{D}N_i)^2 = \bar{N}_i + \frac{\left(\bar{N}_i\right)^2}{g_i}$$

$$(\mathrm{D}N_i)^2 = \vec{N}_t - \frac{\left(\bar{N}_i\right)^2}{g_i}$$

для газа фермионов и

$$(DN_i)^2 = \bar{N}_i$$

для газа классических частиц. В формулах (51.16), (51.17) (аналогично формуле (51.8) для фотонного газа) первые слагаемые являотся отражением корпускулярных свойств системы фермионов и бозонов соответственно, в то время kak вторые слагаемые этих формул указывают иа иаличие у этих частиц также и волновых свойств (сопутствующие волны де Бройля). В отличие от этого для газа классических частиц (формула (51.18)) второе слагаемое orcутствует и эти частицы не обладагот волновыми свойствами.

8.1.6 Thermodynamic Fluctuations

(??? я забыл, что я сюда хотел написать, мб в термаче пока некоторые флуктуации пропишу, потом почти то же самое сюда)

8.1.7 Gaussian Quasi-Thermodynamic Theory of Fluctuations

(коротко о флуктуации из термача)
(из райгора пока что)
Различают термодинамические и квантовые флуктуации физических величин.

Условием того, что флуктуация параметра x имеет термодинамический характер, является неравенство

$$kT \gg \frac{\hbar}{\tau}$$

гдеτ - характерное время изменения параметра x.

В этом случае плотность вероятности отклонения величины x от своего среднего значения, полагаемого равным нулю, имеет вид

$$w(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \exp\left(\frac{-\alpha x^2}{2}\right)$$

Распределение вида (5.2) называется гауссовым; оно нормировано на единицу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(x)dx = 1$$

а средний квадрат флуктуации

$$\left\langle x^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 w(x)dx = \alpha^{-1}$$

При рассмотрении одновременного отклонения от равновесных значений нескольких термодинамических величин $x_1, ..., x_n$ выражение для плотности вероятности имеет вид

$$w\left(x_1, ..., x_n\right) = \frac{\sqrt{\alpha}}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \exp\left(\frac{-\alpha_{ik} x_i x_k}{2}\right)$$

гдеα - определитель, составленный из элементов симметричной матрицы $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$. Распределение (5.4) также нормировано на единицу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 ... dx_n w\left(x_1 ... x_n\right) = 1$$

Для средних значений флуктуации справедливо равенство

$$\left\langle x_i x_j \right\rangle = \alpha_{ij}^{-1}$$

Распределение вида (5.2) называется гауссовым; оно нормировано на единицу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(x)dx = 1$$

а средний квадрат флуктуации

$$\left\langle x^2 \right\rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 w(x) dx = \alpha^{-1}$$

При рассмотрении одновременного отклонения от равновесных значений нескольких термодинамических величин $x_1, ..., x_n$ выражение для плотности вероятности имеет вид

$$w\left(x_1, ..., x_n\right) = \frac{\sqrt{\alpha}}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \exp\left(\frac{-\alpha_{ik} x_i x_k}{2}\right)$$

гдеα - определитель, составленный из элементов симметричной матрицы $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$.

Распределение (5.4) также нормировано на единицу:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} dx_1 ... dx_n w\left(x_1 ... x_n\right) = 1$$

Для средних значений флуктуации справедливо равенство

$$\langle x_i x_j \rangle = \alpha_{ij}^{-1}$$

где α_{ij}^{-1} - элемент матрицы, обратной α_{ij}. Распределения Гаусса (5.2) и (5.4) получены при учете только квадратичных членов в разложении энтропии в ряд Тейлора около равновесного значения. Коэффициентыα_{ij} имеют смысл вторых производных от энтропии по x_i и x_j. Эти формулы позволяют вычислять только квадратичные по отклонениям термодинамических величин комбинации, например $\langle (\Delta V)^2 \rangle, \langle \Delta V \Delta T \rangle$ и т. д. Рассмотрим флуктуации в системе, которая может обмениваться с термостатом энергией в форме теплопередачи и совершения работы (в статистической физике она описывается изотермо-изобарическим ансамблем). В этом случае средние значения давленияp и температуры T определяются термостатом. В гауссовом приближении формула для плотности вероятности

8.1.8 Fluctuations of the Order Parameter

Теория

Важную роль флуктуации играют в фазовых переходах второго рода. При фазовом переходе происходит скачок термодинамических величин. Условие равновесия $\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$ требует непрерывности химического потенциала при переходе от фазы 1 к фазе 2. А вот производные химического потенциала по температуре и давлению испытывают разрыв. При фазовых переходах первого рода (плавление, кипение, возгонка) происходит разрыв первых производных (теплота плавления, удельный объем). При фазовых переходах второго рода (ферромагнетизм, сегнетоэлектричество, сверхпроводимость) происходит разрыв вторых производных (теплоемкость, температурный коэффициент расширения, изотермический коэффициент сжатия).

Напомним основную идею теории среднего поля фазовых переходов второго рода, сформулированную ранее (лекция 9) для ферромагнетика. Разложение термодинамического потенциала по параметру порядка η можно производить для любого термодинамического потенциала$F(T,V,\eta), \Phi(T,P,\eta)$ и т. д., но удобнее всего иметь дело с Ω - потенциалом. Пусть вещество находится в объёмеV и может

обмениваться частицами с термостатом. Тогда в общем случае фазового перехода второго рода разложение Ω -потенциала имеет вид

$$\Omega(T,\mu,\eta)=\Omega_0(T,\mu)+Vat\eta^2+\frac{Vb}{2}\eta^4-Vh\cdot\eta$$

Здесь $\Omega_0(T,\mu)$ - часть Ω -потенциала, не связанная с переходом, $\eta-$ параметр порядка, h - внешнее поле, $a,b>0$ - константы, $t=T-T_c$ - температура. Роль параметра порядка может играть намагниченность ферромагнетика, поляризация сегнетоэлектрика, волновая функция электронов сверхпроводника и т. д.

Рассмотрим сначала случай, когда поля нет $h=0$. Зависимость Ω -потенциала от параметра порядка η представляет собой потенциальную яму.

Равновесное (спонтанное) значение однородного параметра порядка $\eta=\eta_0$ определяется минимумом потенциала $\partial\Omega/\partial\eta=0$:

$$\eta\left(at+b\eta^2\right)=0$$

что даёт выражение для $\eta=\eta_0$

$$\eta_0^2=\begin{cases}0,t>0,\text{симметричная фаза,}\\ \dfrac{a|t|}{b},t<0,\text{несимметричная фаза}\end{cases}$$

соответствующее эксперименту. Таким образом, при$T=T_c$ в системе происходит спонтанное нарушение симметрии. Для Ω -потенциала в упорядоченной (симметричной) и неупорядоченной (несимметричной) фазах получаем

$$\Omega(t)=\begin{cases}\Omega_0(t),t>0\\ \Omega_0(t)-\dfrac{a^2V}{2b}t^2,t<0\end{cases}$$

что приводит к теплоемкости $C=-T\partial^2\Omega/\partial T^2$ следующего вида

$$C(t)=\begin{cases}C_0(t),t>0\\ C_0(t)+\dfrac{a^2V}{b}T,t<0\end{cases}$$

Таким образом, теория среднего поля (10.23) предсказывает в точке перехода$T=T_c$ скачок теплоемкости $\Delta C=a^2VT_c/b$.

В присутствии поля ($h\neq 0$) вместо (10.24) имеем $h=2at\eta+2b\eta^3$ и для восприимчивости$\chi=(\partial\eta/\partial h)_{h=0}$ получаем

$$2at\left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)+6b\eta^2\left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)=1$$
$$\chi=\frac{1}{2at+6b\eta_0^2}$$

Это значит, что в точке перехода восприимчивость имеет особенность, которая называется законом Кюри-Вейсса:

$$\chi=\begin{cases}\dfrac{1}{2at},t>0\\ \dfrac{1}{4a|t|},t<0\end{cases}$$

Теперь всё готово для того, чтобы рассмотреть флуктуации параметра порядка. В соответствии с принципом Больцмана (10.12) вероятность флуктуации равна

$$w(\eta) \propto e^{-\frac{\Delta\Omega(T,V,\mu,\eta)}{T}}$$

Для отклонения параметра порядка $\Delta\eta = \eta - \eta_0$ с учётом минимально- стиΩ -потенциала в равновесии получаем

$$\Omega = \Omega(t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\eta^2}\right)_{\eta_0}\Delta\eta^2 + \ldots$$

$$\Delta\Omega = \frac{\Delta\eta^2}{2}\cdot V\left(2at + 6b\eta_0^2\right) = \frac{V\cdot\Delta\eta^2}{2\chi}$$

Для вероятности флуктуации и среднеквадратичной флуктуации параметра порядка имеем

$$w(\eta) \propto e^{-\frac{V\cdot\Delta\eta^2}{2\chi T_c}}$$

$$\overline{\Delta\eta^2} = \frac{T_c\chi}{V} \sim \frac{T_c}{aV|t|}$$

Казалось бы, флуктуация параметра порядка вблизи точки перехода $T \approx T_c$ расходится. Однако это не так. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

корреляционный радиус

при $T \to T_c$ среднеквадратичное отклонение растёт $\overline{\Delta\eta^2} \propto t^{-1}$.

Казалось бы, рост флуктуаций должен ограничиться высшей степенью Ω -потенциала $\propto \eta^4$.

На самом деле, более сильное ограничение связано с тем,

что вблизи $T \approx T_c$ флуктуации становятся сильно пространственно неоднородными.

В точке перехода $T = T_c$ обращаются в нуль первая и вторая производные Ω по η.

Возникают большие флуктуации, причем важно, что в реальных системах эти флуктуации ещё и различны в различных точках системы. Наша теория, основанная на разложении (10.23), становится недостаточно точной. Сильная неоднородность системы приводит к необходимости ввести вΩ -потенциал градиентные члены.

Из соображений симметрии ясно, что главными будут слагаемые порядка $\propto (\nabla\eta)^2$, аΩ -потенциал (10.23) превращается в функционал:

$$\Omega(T,\mu,\eta) = \Omega_0(T,\mu) + \int\left[at\eta^2 + \frac{b}{2}\eta^4 + c(\nabla\eta)^2 - h\cdot\eta\right]dV$$

Природа градиентного слагаемого зависит от системы. Так в сверхпроводниках градиентный член описывает кинетическую энергию сверхпроводяших электронов, в ферромагнетиках он соответствует жесткости намагниченности и т. д.

При приближении к точке перехода справа $T \to T_c$ флуктуации становятся большими. Пространство расслаивается на флуктуирующие домены - области неоднородности параметра порядка, размер которых R_c растет. В системе устанавливается «дальний порядок», а ниже точки переходаT < T_c возникает новая фаза. Ее параметр порядка η_0 растет, а размер флуктуирующих доменовR_c уменьшается.

Рассмотрим для простоты случай нулевого поля $h = 0$. Качественно ясно, что пространственный масштаб R_c неоднородности параметра порядка (корреляционная длина), т. е. размер областей, на которые «расслоилась» система, определяется условием

того, что в градиентном слагаемом $(\nabla\eta)^2 \sim (\delta\eta)^2 R_c^{-2}$, то есть становится порядка остальных вкладов в отклонение Ω -потенциала от минимума $\sim a|t|(\delta\eta)^2$, то есть при

$$R_c \sim \left(\frac{c}{a|t|}\right)^{1/2}$$

Итак, при флуктуациях параметра порядка вблизи точки перехода тело разбивается на области размера $\propto R_c$, в пределах каждой из которых флуктуации $\Delta\eta$ примерно одного порядка. В различных областях значения $\Delta\eta$ независимы друг от друга. Значит, можно воспользоваться полученной ранее оценкой (10.35) для$\overline{\Delta\eta^2}$, подставив в неё в качестве объёма области величину $V \propto R_c^3$.

Получаем правильную оценку для флуктуаций параметра порядка:

$$\overline{\Delta\eta^2} \sim \frac{T_c(a|t|)^{1/2}}{c^{3/2}}$$

Корреляционный радиус R_c можно не только оценить, но и вычислить точно.

В качестве примера вычисления корреляционного радиуса рассмотрим границу раздела между доменами с $\eta = \pm\eta_0$ - параметрами порядка противоположного знака.

Критерий Гинзбурга-Леванюка

(пока из пухова)

Флуктуации параметра порядка $\overline{\Delta\eta^2}$ всё-таки убывают вблизи перехода $\overline{\Delta\eta^2} \sim \frac{T_c(a|t|)^{1/2}}{c^{3/2}}$, но не так быстро, как сам параметр порядка $\eta_0^2 = \frac{a|t|}{b}, t < 0$. Это значит, что вблизи T_c есть критическая область температур, где флуктуации больше самого параметра порядка, и теория среднего поля неприменима.

Чтобы она была применима, необходимо выполнение двух условий.

Нужно, чтобы температура была близка к T_c и применимо разложение в ряд $\Omega(T,\mu,\eta) = \Omega_0(T,\mu) + \int \left[at\eta^2 + \frac{b}{2}\eta^4 + c(\nabla\eta)^2 - h\cdot\eta\right] dV$, но не слишком сильно, чтобы флуктуации были малы. Отсюда:

$$\frac{T_c^2 b^2}{ac^3} \ll |t| \ll T_c$$

или, $T_c b^2/ac^3 \ll t|/T_c \ll 1$.

Безразмерная комбинация

$$\mathrm{Gi} = \frac{T_c b^2}{ac^3}$$

называется числом Гинзбурга-Леванюка (1959).

Это число и является критерием применимости теории среднего поля.

(???? что за теория среднего поля и как связана с флуктуациями???)

Если параметр Gi велик, то такой области применимости нет.

Например, для сверхтекучего гелия He^4 число $\mathrm{Gi} > 1$, и эта теория неприменима.

Для сверхпроводящих металлов $\mathrm{Gi} \approx 10^{-10}$, и теория среднего поля применима с огромной точностью.

У ферромагнетиков $\mathrm{Gi} \approx 0.1$, и имеет место промежуточная ситуация.

Вообще же можно отметить, что точность теории среднего поля определяется числом ближайших соседей $\sim z^{-1}$.

Это ясно из сравнения числа Гинзбурга-Леванюка с обменным слагаемым в эффективном поле.

Флуктуационная поправка к теплоёмкости

Добавка к Ω -потенциалу, обусловленная флуктуациями параметра порядка, равна

$$\Delta\Omega_\phi = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\eta^2}\right)_{\eta_0} \cdot \overline{\Delta\eta^2}$$

Подставляя сюда полученные ранее выражения (10.33) и(10.38), получаем

$$\Delta\Omega_\phi \approx Va|t|\frac{T_c(a|t|)^{1/2}}{c^{3/2}}$$

Поскольку $\Delta S_\phi = -\partial\Delta\Omega_\phi/\partial T$, флуктуационная поправка к теплоемкости равна

$$\Delta C_\phi = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\Delta\Omega_\phi \approx \frac{Va^{3/2}T_c^2}{c^{3/2}|t|^{1/2}}$$

Таким образом, флуктуационная теплоемкость возрастает при приближении к точке фазового перехода и является определяющим вкладом в теплоемкость системы в целом.

Сравнивая флуктуационную теплоемкость (10.53) со скачком теплоемкости при фазовом переходе (10.27), снова получаем критерий применимости теории среднего поля Гинзбурга-Леванюка (10.50).

8.1.9 Statistical Theory of Fluctuations

(??? что-то я забыл, о чем тут речь???)

Теория

В статистической теории флуктуаций средние значения квадратов флуктуаций, как и любые средние значения физических величин, можно вычислять непосредственно с помощью статистических сумм или функции распределения. Например, в каноническом ансамбле удобно вычислять среднее значение квадрата флуктуации энергии системы.

Используя формулу для статистической суммы Q

$$Q = \sum_l e^{-\beta E_l}$$

получаем в соответствии с правилом вычисления средних

$$\langle E\rangle \equiv E = \frac{1}{Q}\sum_l E_l e^{-\beta E_l} = \frac{1}{Q}\frac{\partial}{\partial\beta}\sum_l e^{-\beta E_l} = -\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial\beta} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Q$$

$$\left\langle E^2\right\rangle = \frac{1}{Q}\sum_l E_l^2 e^{-\beta E_l} = \frac{1}{Q}\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\sum_l e^{-\beta E_l} = \frac{1}{Q}\frac{\partial^2 Q}{\partial\beta^2}$$

Теперь для дисперсии энергии $\left\langle(\Delta E)^2\right\rangle = \left\langle E^2\right\rangle - \langle E\rangle^2$ имеем

$$\left\langle(\Delta E)^2\right\rangle = \frac{1}{Q}\frac{\partial^2 Q}{\partial\beta^2} - \left(\frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial\beta}\right)^2 = -\frac{\partial}{\partial\beta}\langle E\rangle$$

Аналогично изложенному в рамках большого канонического ансамбля удобно вычислять средний квадрат флуктуации числа частиц $\left\langle(\Delta N)^2\right\rangle$:

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

В изотермо-изобарическом ансамбле удобно находить средний квадрат флуктуации объема:

$$\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \mu}$$

Статистический ансамбль определяется набором параметров, зависящих от физических условий, в которых находится система. Эти параметры при заданных условиях по определению флуктуировать не могут, поэтому флуктуирующие параметры нельзя выбирать произвольно.

В результате при некоторых выборах параметров гауссова теория флуктуаций приводит к расхождению со статистической теорией.

8.1.10 Dynamical Systems with Fluctuating Parameters (???)

Теория

(мб по Райгородскому??)

При рассмотрении броуновского движения взвешенной частицы используется метод Ланжевена, в котором проекция уравнения движения на некоторое направление записывается в виде

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{1}{B}\frac{dx}{dt} + F(t) \quad \text{или} \quad m\frac{dv}{dt} = -\frac{v}{B} + F(t)$$

где m - масса броуновской частицы, v/B - сила трения, пропорциональная скорости, $F(t)$ - случайная (стохастическая) сила обладающая свойствами

$$\langle F(t) \rangle = 0$$
$$\langle F(t+\tau)F(t) \rangle = C\delta(\tau)$$

Здесь $\langle F \rangle$ это усреднение по ансамблю реализаций функцийF.

Функция $\langle F(t+\tau)F(t) \rangle$ определяет степень статистической независимости величин $F(t+\tau)$ и $F(t)$ и называется корреляционной функцией.

Ее можно представить также в виде

$$\langle F(t+\tau)F(t) \rangle = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^\infty F(t+\tau)F(t)dt$$

Соотношение (5.13) соответствует простейшему приближению для корреляционной функции (так называемый белый шум), когда $\dot{F}(t)$ и $F(t+\tau)$ статистически независимы при $\tau \neq 0$. При этом

$$C = \frac{2kT}{B}$$

Стохастическую величину $F(t)$ можно представить в виде интеграла Фурье:

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} F(\omega)e^{-i\omega t}$$

А формула для обратного преобразования, определяющая спектральную плотность величины F, имеет вид $F(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dtF(t)e^{i\omega t}$.

В силу вещественности физической величины $F(t)$ справедливо

(???????)

$$F(\omega) = F * (-\omega)$$

Для однородного во времени стационарного процесса

$$\langle F(t_1) F(t_2) \rangle = D(t_1 - t_2)$$

При этом функция $D(t)$, соответствующая физически осмысленному поведению корреляционной функции случайного процесса, имеет вид

$$D(t) = D(0) e^{-\gamma |t|} \quad (\gamma > 0)$$

стационарный процесс

Для стационарного случайного процесса справедливо

$$\langle F(\omega) F(\omega_1) \rangle = 2\pi J(\omega) \delta(\omega + \omega_1)$$

В этом случае спектральная плотность $J(\omega)$, даваемая формулой

$$D(t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} J(\omega) e^{-i\omega t}$$

есть

$$J(\omega) = J(0) \frac{\gamma^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \text{где} J(0) = \frac{2D(0)}{\gamma}$$

И при увеличении времени корреляции ($\gamma \to 0$) в спектральной плотности $J(\omega)$ остается одна линия $\omega = 0$

$$J(\omega)|_{\gamma \to 0} \to 2\pi D(0) \delta(\omega)$$

примеры типичных флуктуаций

(разберу потом по типам, в каждом параграфе свой тип флуктуаций будет!)
Найти флуктуации

$$\overline{\Delta E^2}, \overline{\Delta N^2}, \overline{\Delta S^2}, \overline{\Delta P^2}, \overline{\Delta S \Delta P}, \overline{\Delta V \Delta P}, \overline{\Delta S \Delta T}, \overline{\Delta T^2}, \overline{\Delta V^2}, \overline{\Delta T \Delta V}, \overline{\Delta T \Delta P}, \overline{\Delta S \Delta V}$$

Используя гауссову теорию флуктуаций, выразим в формуле $w \sim \exp \frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}$ величины ΔS и Δp через флуктуации независимых переменных V и T :

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T$$
$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T$$

С помощью равенства $dF = -SdT - pdV$ имеем $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot$ Далее, $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$. Подставляя эти значения в 8.1.10 имеем

$$\Delta S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V + \frac{C_V}{T} \Delta T$$

Теперь выражение для плотности вероятности w после подстановки найденных выражений для ΔS и Δp принимает гауссов вид в переменных V и T :

$$w \sim \exp \left[-\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 \right]$$

Из8.1.10 видно, что плотность вероятности распалась на произведение...
Это означает, что флуктуации температуры и объема статистически Независимы:

$$\langle \Delta V \Delta T \rangle = 0$$

Сравнивая 8.1.10 с соотношением $\langle x^2 \rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 w(x) dx = \alpha^{-1}$ находим

$$\left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle = \frac{kT^2}{\mathrm{C}_V}$$
$$\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Для вычисления средних значений комбинаций, содержащих одну из выбранных независимых переменных, удобно выразить флуктуации второй величины черезΔV и ΔT. Тогда получим, например, для $\langle \Delta T \Delta p \rangle$

$$\langle \Delta T \Delta p \rangle = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \langle \Delta T \Delta V \rangle + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle$$

Подставляя сюда соотношения выше, найдем

$$\langle \Delta T \Delta p \rangle = \frac{kT^2}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Аналогично

$$\langle \Delta V \Delta p \rangle = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \langle \Delta V \Delta T \rangle$$

Подставляя $\langle (\Delta T)^2 \rangle$ и$\langle \Delta V \Delta T \rangle = 0$ имеем

$$\langle \Delta V \Delta p \rangle = -kT$$

Далее,

$$\langle \Delta S \Delta V \rangle = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \langle\, (\Delta V)^2 \rangle + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \langle \Delta V \Delta T \rangle =$$
$$= -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = kT \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Для вычисления флуктуации $\langle (\Delta S)^2 \rangle, \langle (\Delta p)^2 \rangle$, и $\langle \Delta p \Delta S \rangle$, можно выразить их через ΔV и ΔT.

Например,

$$\left\langle (\Delta S)^2 \right\rangle = \left\langle \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V + \frac{C_V}{T} \Delta T \right]^2 \right\rangle$$

Раскрывая квадрат суммы и учитывая формулы других флуктуаций найдем

$$\left\langle (\Delta S)^2 \right\rangle = -\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T kT + \frac{C_V^2}{T^2} \frac{kT^2}{C_V}$$

Учитывая соотношение

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

окончательно получаем

$$\left\langle (\Delta S)^2 \right\rangle = kC_p$$

Аналогично

$$\left\langle (\Delta p)^2 \right\rangle = \left\langle \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T \right]^2 \right\rangle = \\ = -kT \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \frac{kT^2}{C_V}$$

С помощью 13.3.4 имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 = -\frac{C_p - C_V}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

Подставим это выражение в 13.3.4 и приведем подобные члены:

$$\left\langle (\Delta p)^2 \right\rangle = -kT \frac{\mathrm{C}_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -kT \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S$$

Наконец,

$$\langle \Delta p \Delta S \rangle = \left\langle \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta T \right] \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V + \frac{C_V}{T} \Delta V \right] \right\rangle = \\ = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle + \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle$$

Подставляя сюда $\langle (\Delta T)^2 \rangle$ и $\langle (\Delta V)^2 \rangle$ приходим к равенству

$$\langle \Delta p \Delta S \rangle = 0$$

8.1.11 Overview of Other Theory of Phase Transitions (??)

(see book by Sachdev and write an overview, why so many people are doing it???)

8.1.12 Overview of Applications of Phase Transitions (??)

(там может быть много других применений тоже ведь, соберу тут их.)

8.2 Specific Phase Transitions

(???)

8.2.1 Kibble–Zurek mechanism (???)

(I'll think later about it)

8.2.2 Kibble–Zurek mechanism: Overview of Applications (???)

(I'll think later about it)

8.3 Typical models of fluctuations

(очень коротко в 1й части основные идеи укажу этих моделей!)

8.3.1 Influence of Fluctuations on a Galvanometer

(см. пар 26 Леонтовича книгу или задачу из Ландсберга, очень нетривиально, поэтому в теории опишу это. пока не до этого. скорее всего теорию Леонтовича и добавлю)

8.3.2 Fluctuations of the Volume Occupied by a Gas or Liquid, Sensitivity Limit of a Gas Thermometer

(пар 27. Леонтович, тоже нетривиально. на англ кстати нет, а на рус такой пдф, что всё переписывать рукой придется, опечаток от матпикса будет навалом)

8.3.3 Fluctuations of Density and Particle Number in Systems with Independent Particles (Gases, Solutions)

(пар 28. Леонтович, тоже нетривиально.)

8.3.4 Fluctuations of Mechanical Objects

(eg. указания, что делать с пружиной, с маятником. если модель не простая - то всё, приехали, не знаю, что сказать даже.)

8.3.5 Light Scattering by Fluctuations

(пар 28. Леонтович, тоже нетривиально. это известная тема, у Аминова написана, в электродианмике тоже наверняка это написано. в 1ю часть допишу!!!!)

8.4 Basics of Strongly Interacting Systems by Kubo

So far we have been dealing mostly with weakly interacting systems, that is, such systems in which the interactions of the particles are so weak that their motion can be regarded as nearly free (example: dilute gases) or such systems in which some simple decomposition of the motion is possible as normal modes (example: lattice vibrations in crystals). These examples are typical and have many actual application. On the other hand, there are a good many (and perhaps the most interesting) cases where the interactions between the particles are so strong that such simplications are no longer possible. Ferromagnetism and phase change in general are good examples. A rigorous treatment of such systems is extremely difficult, but various methods of approximation can be devised which in fact reveal the essential points of the physical phenomena due to such strong interactions. In this chapter, some of the most typical problems will be treated, and these are to serve as a guide to more advanced studies.

8.4.1 5.1. Molecular Field Approximation

Self-consistent molecular field: The following method is a most useful and simple approximation in treating a system consisting of a number of interacting particles. Let us now observe a representative particle in the system. It experiences forces exerted by other particles surrounding it. This interaction force field is approximated by an average field or a molecular field (although it depends on the states of the surrounding particles and so realizes various values probabilistically). Then the representative particle is treated by statistical mechanics. From this one may in turn determine the average field which this particle exerts on its neighbors. If the particles are identical, the average field so calculated must coincide with that assumed before. This requirement of self-consistency serves as a condition to determine the molecular

field, so that the statistical properties of the system are fixed and the thermodynamic properties can be calculated.

This approach is very basic and is used not only in statistical many-body problems but also in quantum-mechanical many-body problems. In quantum mechanics, the Hartree or Fock approximation is an example.

Ising model: A good example illustrating this concept is provided by a simple model of ferromagnetism. Each atom in a crystal is supposed to have a magnetic moment μ_0 which may point upwards or downwards as shown in Figure 5.1. These magnetic moments are called Ising spins. The states of each Ising spin are represented by a variable $\sigma_J (j = 1, 2, ...N; N$ being the total number of atoms) which takes the values 1 or -1. Neighboring spins in the crystal have an interaction J (exchange interaction) whose sign depends on whether the spins are parallel or anti-parallel, as follows:



Φ

Fig. 5.1.

$$J_{++} = J_{--} = -J, \quad J_{+-} = J$$

Therefore the interaction energy of the spins can be expressed by

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = -\sum_{\langle ij \rangle} J\sigma_i\sigma_j \tag{5.1}$$

where the summation is taken over interacting neighboring pairs. If $J > 0$, then neighboring spins tend to be parallel, so that there is a possibility that ferromagnetism will appear. If $J < 0$, then neighboring spins tend to be antiparallel, so that antiferromagnetism may arise (see 5.3).

The Weiss field: When an external magnetic field is applied to this system, each atom feels a field which is composed of this external field and the exchange interaction with its neighbors. The latter, in fact, is a fluctuating field, but is now replaced by an average field which is equivalent to a magnetic field H' called the molecular field or the Weiss field. (Weiss was the first to introduce this idea.) On this assumption one takes

[0]† cf. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (John Wiley & Sons, New York, 1956), R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics (Cambridge Univ. Press, 1939).

$$H_{\text{eff}} = H + H' \tag{5.2}$$

as the effective field acting on the spin under consideration. When the spin system has no magnetization one has to put $H' = 0$. Therefore one may generally assume that

$$H' = qM \tag{5.3}$$

that is, that the molecular field H' is proportional to the intensity of the magnetization M. The constant q is called the molecular field constant. Under the
effective field H_{eff} given by (5.2), the average magnetic moment in the direction of H_{eff} is given by (see example 10, Chapter 1),

$$\bar{\mu} = \mu_0 \tanh \frac{\mu_0 H_{\text{eff}}}{kT} \tag{5.4}$$

Hence, if the number of atoms per unit volume is denoted by n, the magnetization M is

$$M \equiv n\bar{\mu} = n\mu_0 \tanh \left\{ \frac{\mu_0}{kT}(H + qM) \right\} \tag{5.5}$$

by (5.2) and (5.3). This determines H' in a self-consistent manner.
Let z be the number of neighboring spins around a given spin, $\bar{z}_+$the average number of upward spins, and $\bar{z}_-$the average number of downward spins among these z spins. Then one has

$$\bar{z}_+ - \bar{z}_- = zM/M_\infty, \quad \text{where} \quad M_\infty = n\mu_0 \tag{5.6}$$

since $\bar{z}_+/z$ and $\bar{z}_-/z$ are the fractions of upward and downward spins in the system. Further, one may put

$$\mu_0 H' = J\,(\bar{z}_+ - \bar{z}_-) = zJM/M_\infty, \text{ thus } q = zJ/\mu_0 M_\infty \tag{5.7}$$

because $\pm\mu_0 H'$ represents the average interaction of a spin with its neighbors. Therefore (5.5) can be written as

$$\frac{M}{M_\infty} = \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{kT} + \frac{zJM}{kTM_\infty}\right) \tag{5.8}$$

In particular, the spontaneous magnetization $M_{\text{s}}(T)$ in the absence of an external field ($H = 0$) is determined by the equation

$$X = \tanh\left(\frac{zJ}{kT}X\right), \quad \frac{M_{\text{s}}}{M_\infty} \equiv X \tag{5.9}$$

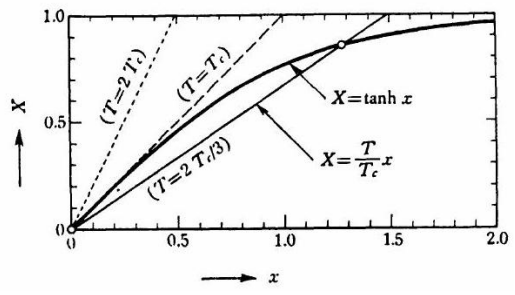


Fig. 5.2.

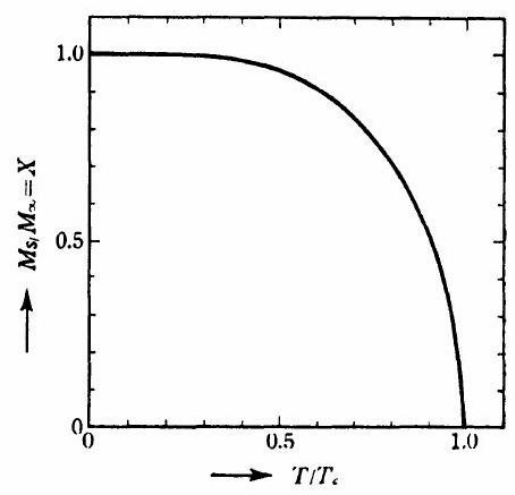


Fig. 5.3.

This means that the intersection of the two graphs

$$X = \tanh x, \quad X = \frac{kT}{zJ}x \equiv \frac{T}{T_{\mathrm{C}}}x, \quad (T_{\mathrm{C}} = zJ/k) \tag{5.10}$$

as shown in Figure 5.2 gives $x(T)$ and so $X(T) = M_{\mathrm{s}}(T)/M_\infty$.$M_{\mathrm{s}}$ is also called the saturation magnetization. M_∞ is that at 0°K.

8.4.2 5.2. Bragg-Williams Approximation

The molecular field approximation was introduced in the previous section on the basis of physical intuition, but it can also be derived by statisticalmechanical reasoning as follows: Let N be the total number of atoms, and $N_+$and $N_-$the numbers of atoms with upward spins or downward spins. If these positive or negative spins make an ideal mixture, then the number of the configurations of distributing these spins in the lattice is obviously given by

$$W = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+!N_-!} \quad (N = N_+ + N_-)$$

Therefore the entropy becomes

$$\begin{aligned} S = k \log W &= -k \left\{ N_+ \log \frac{N_+}{N} + N_- \log \frac{N_-}{N} \right\} \\ &= -kN \left\{ \frac{1}{2}(1+X) \log \frac{1}{2}(1+X) + \frac{1}{2}(1-X) \log \frac{1}{2}(1-X) \right\} \end{aligned} \tag{5.11}$$

by virtue of the Stirling formula. Here X is defined by

$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2}(1+X), \quad \frac{N_-}{N} = \frac{1}{2}(1-X) \tag{5.12}$$

Now there are $\frac{1}{2}zN$ pairs of neighboring spins in the crystal, among which $N_{++}$are $+\,+$ pairs, $N_{--}$are $-$ pairs, and $N_{+-}$are $+$- pairs. Then the interaction energy (5.1) can be written as

$$E = -J\,(N_{++} + N_{--} - N_{+-}) \tag{5.13}$$

When $N_+$and $N_-$are given, the numbers $N_{++}, N_{--}$are not determined uniquely, but may take on various values. If they are averaged simply (see note at the end of this page, they may be put as

$$\left.\begin{aligned} \bar{N}_{++} &= \tfrac{1}{2}zN_+p_+ = \tfrac{1}{2}zN_+\tfrac{N_+}{N} = \tfrac{1}{8}zN(1+X)^2 \\ \bar{N}_{+-} &= zN_+p_- = zN_+\tfrac{N_-}{N} = \tfrac{1}{4}zN\,(1-X^2) \\ \bar{N}_{--} &= \tfrac{1}{2}zN_-p_- = \tfrac{1}{2}zN_-\tfrac{N_-}{N} = \tfrac{1}{8}zN(1-X)^2 \end{aligned}\right\} \tag{5.14}$$

Here $p_+ = N_+/N$ and $p_- = N_-/N$ are the probabilities that a particular site on the lattice is occupied by a + spin or by a - spin. The factor $\frac{1}{2}$ appearing in the expressions of $N_{++}$and N_{--}takes account of the fact that each ++ or – pair is counted twice in zN_+p_+. In the approximation that N_{++}etc. in (5.13) are replaced by those average numbers given by (5.14), the total energy becomes

$$E = -\frac{1}{2}zJNX^2 \tag{5.15}$$

Considering (5.11), one then has

$$\begin{aligned} F &= E - TS \\ &= -\frac{1}{2}zNJX^2 + NkT\left\{\frac{1}{2}(1+X)\log\frac{1}{2}(1+X) + \frac{1}{2}(1-X)\log\frac{1}{2}(1-X)\right\} \end{aligned} \tag{5.16}$$

The equilibrium value (the most probable value) of X is determined by the condition, $\partial F/\partial X = 0$, or

$$zNJX = \frac{1}{2}NkT\log\frac{1+X}{1-X}, \quad \text{or} \quad \frac{zJ}{kT}X = \frac{1}{2}\log\frac{1+X}{1-X} \tag{5.17}$$

or

$$\tanh\left(\frac{zJ}{kT}X\right) = X \tag{5.18}$$

The last equation is the same as (5.9). Therefore one can say that the molecular field approximation is equivalent to the approximation which assumes the entropy to be the mixing entropy of an ideal mixture and the energy to be the average energy simply averaged over all possible configurations. These assumptions for entropy and energy were first used for the problems of alloys. This method is called Bragg and Williams' approximation (Bragg and Williams, Proc. Roy. Soc. A 145 (1934) 699). These assumptions are also used for the theory of regular solutions (see problem 6).

Note: The average involved in (5.14) is simply the average over all possible configurations of + and - spins in the lattice, giving equal weight to each of the configurations. The last assumption is, in fact, not true. If J is positive, ++ and – pairs have lower energies than +- pairs, so that neighbors around a + spin are more likely to be + spins rather than - spins. In (5.14), this tendency of aggregation is overlooked.

8.4.3 5.3. Co-operative Phenomena

Ferromagnetism, discussed in the preceding section, is a typical example of so-called co-operative phenomena, which means, generally, the appearance of a certain ordering in a system due to the interactions of particles in the system. Spontaneous magnetization is a kind of order which is maintained by the interaction of atoms. It is maximum at $T = 0°\mathrm{K}$, decreases with increasing temperature, and vanishes at a critical temperature (Curie temperature) T_C (see Fig.

5.3). Above the critical temperature the system becomes paramagnetic, because the ordering is disturbed by increasing thermal agitation so that the order loses the ability to maintain itself. In thermodynamic language, the entropy term in the free energy becomes dominant at higher temperatures, which favor configurations with greater randomness and with larger entropy. At low temperatures, the energy term overcomes the entropy term so that ordered states are favored.

Order-disorder transition: Ordering phenomena are rather common when the interaction is strong between the units in a system. For example:

Order-disorder change of alloys: In a ZnCu alloy (AB type alloy)for example, Zn atoms and Cu atoms are randomly mixed at high temperatures, but they become ordered at low temperatures. In the ordered states the atoms arrange themselves regularly on the lattice as shown in Figure 5.4. This type of ordered lattice is called a regular lattice (ordered lattice, or superlattice). This structure is proved experimentally by X-ray or neutron diffraction. The order parameter X is defined in the following way. Take the perfectly ordered lattice as the standard, and divide the lattice sites into an a-sublattice and a b-sublattice, which accommodate A atoms and B atoms, respectively, at absolute zero. At higher temperatures (or also at zero temperature if the composition is not ideal) the ordering is not perfect, so that there are, for instance, B atoms on the sublattice a. The distribution of A and B atoms among the sublattices is represented by the numbers,

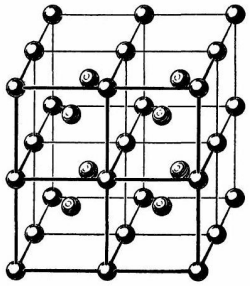
$$\left.\begin{array}{ll} \left[\begin{array}{c}\mathrm{A}\\ \mathrm{a}\end{array}\right] = \frac{N}{4}(1+X), & \left[\begin{array}{c}\mathrm{B}\\ \mathrm{a}\end{array}\right] = \frac{N}{4}(1-X), \\ \left[\begin{array}{c}\mathrm{A}\\ \mathrm{b}\end{array}\right] = \frac{N}{4}(1-X), & \left[\begin{array}{c}\mathrm{B}\\ \mathrm{b}\end{array}\right] = \frac{N}{4}(1+X) \end{array}\right\} \tag{5.19}$$

where

$$\left[\begin{array}{c}\mathrm{A}\\ \mathrm{a}\end{array}\right]$$

for example, is the number of A atoms on the sublattice a. N is the total number of lattice sites, and $\frac{1}{2}N$ is that of a sublattice. When X takes the value 1 or -1, the ordering is perfect (interchange of a and b sublattices means a change of the sign of X), whereas $X = 0$ means perfect disorder. If the interaction is such that AB pairs have lower energies than AA or BB pairs, then perfect ordering should be realized at absolute zero. The degree of ordering decreases at higher temperatures and eventually vanishes at a certain critical temperature. Figure 5.4 shows a few examples of ordered lattices.

Antiferromagnetism: If the exchange interaction J is negative, then anti-



(2): A

Fig. 5.4 (a). AB-type.

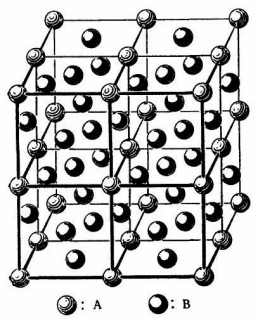
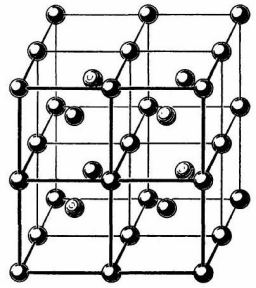


Fig. 5.4(c). AB_3-type.



(3): A
(: B
Fig. 5.4 (b). AB_3-type.

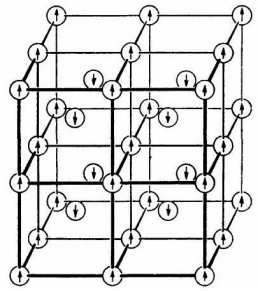


Fig. 5.5. Antiferromagnetic spin arrangement.

parallel spins are more stable than parallel spins. Therefore an alternating spin arrangement will be realized at low temperatures as shown, for example, in Figure 5.5. In this case, the lattice sites are divided into two sublattices. In each sublattice the spins are directed in the same direction, but the two groups have exactly opposite directions. As a result, there appears no net magnetization †. The crystal is paramagnetic, but it has peculiar features which distinguish it from ordinary paramagnets. At a certain critical temperature (Nel temperature) the ordering is lost and the crystal becomes an ordinary paramagnet. The ordering which occurs below the Nel temperature can be verified by neutron diffraction experiments.

More generally, in many cases the transition from one phase to another may be interpreted as some kind of order-disorder transition. It is not, however, always easy to find out which variable properly represents the state of the order. When such a variable is found, one has to use a certain approximation in order to calculate the free energy as a function of such a variable. The appearance of superconductivity, and the lambda transition of liquid helium are well-known examples.

8.4.4 5.4. Average Potential In Charged Particle Systems

A rigorous treatment is also very difficult for a system in which the particles are interacting through Coulomb forces. The characteristic feature of the Coulomb interaction is its long range, being proportional to l/r. This makes necessary a difference in treatment from the previous

examples of magnetic spins or atoms in alloys. It is, however, still possible to introduce the concept of an average field which is determined by the distribution of charged particles and which in turn governs the distribution itself. This is an approximation which corresponds exactly to the molecular field.

Consider, for example, a classical system of charged particles. The charge density at a point $\boldsymbol{r}$ in the space is given by

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i \overline{e_i \delta\left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i\right)} = \sum_s e_s n_{s0} \exp\left\{-e_s \varphi(\boldsymbol{r})/kT\right\} \tag{5.20}$$

where s indicates the species of the particle, e_s being the charge, n_{s0} is the number density of the particle s when $\varphi = 0, n_{so} \exp\left\{-e_s \varphi(\boldsymbol{r})/kT\right\}$ is the particle number density at r, and T is the temperature. Now, the potential $\varphi(\boldsymbol{r})$ is determined by the Poisson equation

$$\Delta\varphi(\boldsymbol{r}) = -4\pi\rho(\boldsymbol{r}) \tag{5.21}$$

Solving (5.20) and (5.21) together under suitable boundary conditions, one is able to find φ and the distribution of the particles. The thermodynamic properties of the system will be then determined.

8.4.5 5.5. Debye-Huckel Theory

Debye and Hckel applied the idea mentioned in the previous section to ionic solutions and succeeded in deriving thermodynamic properties of ionic solutions. Let $i = 1, 2, \ldots$ be the species of ions in the solution. The average number density of the i-species is denoted by n_i and the charge by

$$e_i = |e| z_i, \ldots$$

$$\left(\sum_i e_i n_i = 0 : \text{ condition for electrical neutrality} \right) \tag{5.22}$$

where z_i is the valency of the ion. The free energy of the total system actually contains the interactions between the solvent molecules and that between the ions and the solvent molecules, but we consider in the following only the part F_{el} which comes from the ionic interactions.

Now let us number the ions by $\alpha, \beta, \ldots$ and suppose that the charge on the α-th ion is increased by δe_α. In this procedure the following work has to be done from the outside: (1) the work δw_α to bring up the charge δe_α against the repulsion due to the charge e_α on the α-th ion, and (2) the work done against the interaction of δe_α with other ions surrounding α. The second amount of work is exactly given by $\psi_\alpha \delta e_\alpha$, which is related to the interaction free energy F_{el} by

$$\frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial e_\alpha} = \psi_\alpha \tag{5.23}$$

In order to find ψ_α, consider the distribution of ions around the α-th ion. The average potential $\psi(r)$ around the α-th ion is determined by

[0]† In actual antiferromagnets, there are many types of spin arrangement, not only the simplest example as explained here.

$$\Delta\psi(r) = -\frac{4\pi}{D}\rho(r) = -\frac{4\pi}{DV}\sum_{\beta} e_\beta \exp\{-e_\beta\psi(r)/kT\} \tag{5.24}$$
$$= -\frac{4\pi}{D}\sum_{i} e_i n_i \exp\{-e_i\psi(r)/kT\}$$

following the process of approximation explained in the previous section. In (5.24), D is the dielectric constant of the solvent, V is the volume of the system and the summation is made over all ions except the α-th ion. Assuming, for simplicity, that $e\psi(r) \ll kT$, keeping only the first order term of ψ at
the right hand side (the zero-th order term vanishes because of the neutrality condition), one has

$$\Delta\psi(r) = \kappa^2\psi(r), \quad \kappa^2 = \frac{4\pi}{DkT}\sum_i e_i^2 n_i \tag{5.25}$$

The solution of this equation satisfying the condition $\psi(\infty) = 0$ is $\psi(r) = A\mathrm{e}^{-\kappa r}/r$. Now the ions have a finite size so that neighboring ions cannot be closer than a certain distance a. Since there are no other ions nor solvent molecules within the distance $a, r < a$, the potential there must be e_α/r. The constant A of the above solution is fixed by the continuity condition of the electric displacement at $r = a$, i.e.,

$$-D\frac{\partial\psi}{\partial r}\bigg|_{r=a} = \frac{DA}{r^2}\mathrm{e}^{-\kappa r}(1+\kappa r)\bigg|_{r=a} = \frac{e_\alpha}{a^2}$$

Thus the solution of (5.25) is given by

$$\psi(r) = \frac{e_\alpha}{Dr}\frac{\mathrm{e}^{-\kappa(r-a)}}{1+\kappa a} \tag{5.26}$$

In particular, the potential at $r = a$ becomes

$$\psi(a) = \frac{e_\alpha}{Da}\frac{1}{1+\kappa a} \tag{5.27}$$

The energy $\psi(a)\delta e_\alpha$ is the sum of the work δw_α and $\psi_\alpha\delta e_\alpha$ mentioned above. The work δw_α is exactly that amount of work to be done when the charge e_α is brought from infinity up to an ion (conductor) with a radius a and a charge e_α embedded in a dielectric medium having a dielectric constant D; this is evidently equal to $(e_\alpha/Da)\,\delta e_\alpha$. Therefore ψ_α in (5.23) is obtained as

$$\psi_\alpha = \psi(a) - \frac{e_\alpha}{Da} = -\frac{e_\alpha}{D}\frac{\kappa}{1+\kappa a} \tag{5.28}$$

Using (5.23), the interaction free energy F_{el} is obtained by the integration

$$F_{\mathrm{el}} = \sum_\alpha \int_0^1 \psi_\alpha(\lambda) e_\alpha \mathrm{d}\lambda \tag{5.29}$$

where $\psi_\alpha(i)$ means the value of $\psi_\alpha(5.28)$ when all $e_x, e_\beta, \ldots$ are replaced by $ie_\alpha, \lambda e_\beta, \ldots$. Carrying out the integration, one gets

$$F_{\text{el}} = -\sum_{\alpha} \frac{n_\alpha e_\alpha^2}{D} \kappa \int_0^1 \frac{\lambda^2 \, \mathrm{d}\lambda}{1 + \lambda\kappa a} = -\sum \frac{n_\alpha e_\alpha^2}{3D} \kappa g(\kappa a) \tag{5.30}$$

$$g(x) \equiv \frac{3}{x^3} \left\{ \log(1+x) - x + \frac{1}{2}x^2 \right\} = 1 - \frac{3}{4}x + \frac{3}{5}x^2 - \cdots$$

If we assume that $\kappa a \ll 1$, (5.30) can be simplified to

$$F_{\text{el}} = -\sum_{\alpha} n_\alpha e_\alpha^2 \kappa / 3D = -\frac{1}{3} \left(\frac{\sum\limits_{\alpha} n_\alpha e_\alpha^2}{D} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{4\pi}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{5.31}$$

This is the free energy per unit volume. When there are N ions in the solution in a volume V and if all of them are ionized with $+z$ or $-z$ valencies, then (5.31) may be written as

$$\frac{F_{\text{el}}}{NkT} = -\frac{2}{3}\pi^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{N^{\frac{1}{z}} z^2 e^2}{DkT} \right\}^{\frac{3}{2}} \tag{5.32}$$

8.4.6 5.6. Distribution Functions In A Particle System

Consider a system of N identical particles confined in a volume V. The configurational distribution function of these N particles may be denoted by $F_N(r_1, ..., r_N) \equiv F_N\{N\}$. This distribution function must be symmetrical in the coordinates $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, ...$ and is normalized,

$$\int \cdots \int F_N\{N\} \mathrm{d}\{N\} = 1 \tag{5.33}$$

where $\{N\}$ represents the set of the coordinates $\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_{\boldsymbol{N}}$. By integrating $F\{N\}$ over $N-n$ particles we are left with the n-body (reduced) distribution function

$$F_n(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_n) \equiv F_n\{n\} = \frac{N!}{(N-n)!} \int \cdots \int F_N\{N\} \mathrm{d}\{N-n\} \tag{5.34}$$
$$\left(\equiv \frac{N!}{(N-n)!} \int \cdots \int F_N(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{n+1} \cdots \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \right)$$

The one-body (one-particle) distribution function in fluids (liquids or gases) is simply a constant,

$$F_1(\boldsymbol{r}) = N \int \cdots \int F_N\{N\} \mathrm{d}\{N-1\} \equiv \rho(\boldsymbol{r}) = \text{ const. } \equiv \rho_1 \tag{5.35}$$

which represents the number density. The two-body distribution function may be written as

$$F_2(r_1, r_2) = N(N-1) \int \cdots \int F_N\{N\} \mathrm{d}\{N-2\} \equiv \rho_1^2 g(\boldsymbol{r})$$

which defines the correlation function $g(\boldsymbol{r})$, i.e., $g(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ is the probability that a particle is found in the volume element $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ surrounding $\boldsymbol{r}$ when there is a particle at the origin $\boldsymbol{r} = 0$.

Let $U\{N\}$ be the potential function of the molecular interactions. For a classical system of particles, the distribution function $F\{N\}$ is explicity expressed by

$$F_N\{N\} = \frac{\lambda^N}{N!}\exp[(F - U\{N\})/kT] \tag{5.37}$$
$$\left[\lambda = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad F = \text{ Helmholtz free energy}\right]$$

Then the n-particle distribution function is

$$F_n\{n\} = \frac{\lambda^N}{(N-n)!}\int\cdots\int \exp[(F - U\{N\})/kT]\mathrm{d}\{N-n\} \tag{5.38}$$

Most physical quantities to be observed for a particle system are sum functions which have the form

$$A = \sum\{n\}_N a\{n\} \tag{5.39}$$

Here $a\{n\}$ is a symmetric function with respect to n particle coordinates. The summation in (5.39) is over all possible choices of n out of N particles. Averages of sum functions of this type can be expressed in terms of the reduced distribution functions, namely

$$\langle A\rangle = \frac{1}{n!}\int\cdots\int a\{n\}F_n\{n\}\mathrm{d}\{n\} \tag{5.40}$$

8.4.7 Examples

1 Typical Heisenberg model

Consider a ferromagnetic crystal, each atom of which has a magnetic moment $g\mu_\mathrm{B}S$. Assume that there is an exchange interaction $-2JS_j \cdot S_l$ between each atom and its nearest neighbors with a positive exchange integral J, where the suffices represent the sites of the spins. This interaction causes the spins to align parallel at low temperatures. This is a simple model of ferromagnetic crystals, and is usually called the Heisenberg model. Now, derive the paramagnetic susceptibility χ as a function of T at high temperatures and obtain an expression for the Curie temperature T_C in terms of $J, S(=|S|)$ and the number of nearest neighbors, z. Use the molecular field approximation.

Solution

Consider an atom of spin S_0 and its nearest neighbors with spins $\boldsymbol{S}_1, ..., \boldsymbol{S}_z$. The part of the energy that depends on the central spin S_0 is

$$U = -2JS_0 \cdot \sum_{m=1}^{z}\boldsymbol{S}_m - g\mu_\mathrm{B}\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{S}_0 \tag{1}$$

where $\boldsymbol{H}$ is the external field. In the molecular field approximation, one replaces the surrounding spins $\boldsymbol{S}_m$ by their average value $\overline{\boldsymbol{S}}$ and writes (1) as

$$U \simeq -2zJ\overline{\boldsymbol{S}}\cdot\boldsymbol{S}_0 - g\mu_\mathrm{B}\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{S}_0 = -g\mu_\mathrm{B}(\boldsymbol{H} + q\boldsymbol{M})\cdot\boldsymbol{S}_0 \tag{2}$$

Here $\boldsymbol{M}$ is the intensity of magnetization:

$$\boldsymbol{M} = ng\mu_\mathrm{B}\overline{\boldsymbol{S}} \tag{3}$$

with n representing the number of spins per unit volume of the crystal, and

$$q = 2zJ/ng^2 \cdot \mu_{\mathrm{B}}^2 \tag{4}$$

is called the molecular field constant. Taking $\boldsymbol{H} + q\boldsymbol{M} = \boldsymbol{H}'$ as the appropriate molecular field, as suggested by the form of equation (2), one can easily calculate the average value $\bar{S}_0$ of $\boldsymbol{S}_0$ (see Chapter 2, problem 9). Since the spins are all equivalent, $\overline{\boldsymbol{S}}_0$ must be equal to $\overline{\boldsymbol{S}}$. This condition of self-consistency, together with (3), gives an equation for determining M as a function of $\boldsymbol{H}$. At sufficiently high temperatures $g\mu_{\mathrm{B}}H' \ll kT$, and one only has to calculate up to the first order in H'. If one takes the z-axis in the direction of $\boldsymbol{H}$, one will have a non-vanishing value only for the z-component of M:

$$\begin{aligned} M &= ng\mu_{\mathrm{B}} \sum_{m=-S}^{S} m \exp\{\beta g\mu_{\mathrm{B}} m(H+qM)\} \Big/ \sum_{m=-S}^{S} \exp\{\beta g\mu_{\mathrm{B}} m(H+qM)\} \\ &= n\beta \left(g\mu_{\mathrm{B}}\right)^2 (H+qM) \sum_{m=-s}^{S} m^2/(2S+1) + \cdots \\ &= \frac{n\left(g\mu_{\mathrm{B}}\right)^2}{kT} \frac{1}{3} S(S+1)(H+qM) + \cdots . \end{aligned} \tag{5}$$

Therefore, one finds for M, to first order in H,

or

$$M\left\{1 - \frac{2}{3}\frac{zJS(S+1)}{kT}\right\} = \frac{n\left(g\mu_{\mathrm{B}}\right)^2}{3kT} S(S+1)H, \tag{6}$$

where

$$T_{\mathrm{C}} = \frac{2}{3} zJS(S+1)/k \tag{7}$$

From (6) one has for the paramagnetic susceptibility

$$\chi = n\left(g\mu_{\mathrm{B}}\right)^2 S(S+1)/\left\{3k\left(T - T_{\mathrm{C}}\right)\right\}$$

which is valid at $T > T_{\mathrm{C}}$.T_{C}, as given by (7), is the temperature at which $\chi \to \infty$, that is, the Curie temperature.

Note 1: Expression (6) is referred to as Curie-Weiss' law. Plotting $1/\chi$ against T will give a straight line, as in Figure 5.6. For most real substances, however, the curves deviate from a straight line in the neighborhood of T_{C}, as illustrated by the dotted curve in the figure, which is for nickel. If one draws the tangent to the observed $1/\chi$ curve at a temperature very much higher than T_{C}, it will, therefore, intersect the T-axis at T'_{C} which is different from T_{C}. This temperature T'_{C} is sometimes called the paramagnetic Curie temperature.

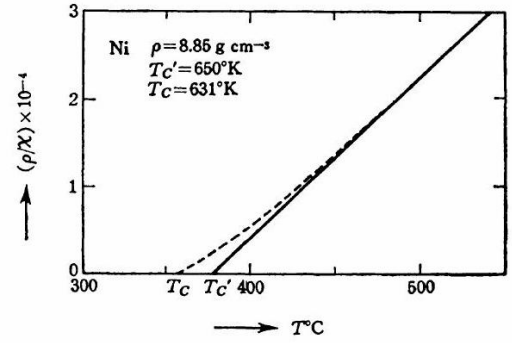


Fig. 5.6.

The ferromagnetic Curie temperature, in contrast, is the temperature at which the value of $1/\chi$ actually goes to zero. Any difference between T_{C} and T'_{C} indicates the inadequacy of the molecular field approximation.

Note 2: The coefficient

$$n\left(g\mu_{\mathrm{B}}\right)^2 S(S+1)/3k = C \tag{8}$$

which appears in relation (6) is called Curie's constant. Equation (7) can then be written as $\boldsymbol{T}_{\mathrm{C}} = qC$. One could have written (5) in a more general fashion as

$$M = ng\mu_{\mathrm{B}}S_z = ng\mu_{\mathrm{B}}SB_S\left(\frac{g\mu_{\mathrm{B}}S(H+qM)}{kT}\right) \tag{9}$$

(see Chapter 2, problem 9). Equation (5) is the first term in the expansion of the right hand side of (9).

2. Binary alloy by Bragg-Williams approximation

A binary alloy AB forms a superlattice below a critical temperature T_{C}. Derive an expression for the free energy as a function of X, the degree of long range order. Examine in detail its behavior near the point T_{C}. Show that the equation for determining X below T_{C} is of the form (5.17).

(Use the Bragg-Williams approximation. Take account of nearest neighbor interactions only. Assume that the lattice can be decomposed into two sublattices a and b which penetrate one another in such a way that any site on a sublattice is surrounded by neighbors belonging to the other sublattice.)

Solution

(решал когда-то похожую у Киттеля, скорее всего это эта же задача. есть, над чем подумать, нетривиальная)

Let the interaction energy of the nearest neighbor pairs AA, AB and BB be $v_{\mathrm{AA}}, v_{\mathrm{AB}}$ and v_{BB}, respectively. Further, let the number of sites belonging to the sublattices a and b be denoted by [a] and by [b], respectively, and let the number of A atoms which belong to the sublattice a be denoted by $\begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix}$ and the number of the nearest neighbor pairs of the type AA, that is a pair of A atoms located on one of the a-sites and its neighboring b-site, be denoted by $\begin{bmatrix} \mathrm{AA} \\ \mathrm{a} \\ \mathrm{A} \end{bmatrix}$, and so forth. In the Bragg-Williams approximation one substitutes appropriate average values in the same way as in (5.14) (see, however, the note at the end of 5.2):

$$\begin{bmatrix} \mathrm{A} & \mathrm{A} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} z \begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{b} \end{bmatrix} /[\mathrm{b}] = \frac{N}{4}(1+X) z \frac{N}{4}(1-X) / \frac{N}{2} = \frac{zN}{8}\left(1-X^2\right)$$

$$\begin{bmatrix} \mathrm{A} & \mathrm{B} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} z\frac{1}{2}(1+X) = \frac{zN}{8}(1+X)^2 \tag{1}$$

$$\begin{bmatrix} \mathrm{B} & \mathrm{A} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathrm{B} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} z\tfrac{1}{2}(1-X) = \tfrac{zN}{8}(1-X)^2,$$

$$\begin{bmatrix} \mathrm{B} & \mathrm{B} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathrm{B} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} z\tfrac{1}{2}(1+X) = \tfrac{zN}{8}\left(1-X^2\right).$$

Hence the interaction energy is given approximately by

$$
\begin{aligned}
E &= v_{\mathrm{AA}} \begin{bmatrix} \mathrm{A} & \mathrm{A} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} + v_{\mathrm{AB}} \left\{ \begin{bmatrix} \mathrm{A} & \mathrm{B} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathrm{B} & \mathrm{A} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} \right\} + v_{\mathrm{BB}} \begin{bmatrix} \mathrm{B} & \mathrm{B} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} \\
&= \frac{zN}{8} \left[v_{\mathrm{AA}} \left(1 - X^2\right) + v_{\mathrm{AB}} \left\{ (1+X)^2 + (1-X)^2 \right\} + v_{\mathrm{BB}} \left(1 - X^2\right) \right] \\
&= \frac{zN}{8} \left(v_{\mathrm{AA}} + 2v_{\mathrm{AB}} + v_{\mathrm{BB}} \right) + \frac{z}{4} N X^2 \left(v_{\mathrm{AB}} - \frac{v_{\mathrm{AA}} + v_{\mathrm{BB}}}{2} \right) \\
&= E_0 - \frac{z}{4} N X^2 v, \quad v \equiv \frac{v_{\mathrm{AA}} + v_{\mathrm{BB}}}{2} - v_{\mathrm{AB}} > 0
\end{aligned} \tag{2}
$$

The entropy of the system is obtained in the same way as in (5.11):

$$
\begin{aligned}
S &= k \log \frac{[\mathrm{a}]!}{\begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix}! \begin{bmatrix} \mathrm{B} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix}! \begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{b} \end{bmatrix}! \begin{bmatrix} \mathrm{B} \\ \mathrm{b} \end{bmatrix}!} = k \log \left[\frac{\frac{N}{2}!}{\frac{N}{4}(1+X)! \frac{N}{4}(1-X)!} \right]^2 \\
&= -Nk \left(\frac{1}{2}(1+X) \log \frac{1}{2}(1+X) + \frac{1}{2}(1-X) \log_{\frac{1}{2}}(1-X) \right\}
\end{aligned} \tag{3}
$$

so that the free energy becomes

$$
F(X,T) = E_0 - \frac{z}{4} N X^2 v + NkT \left\{ \frac{1}{2}(1+X) \log \frac{1}{2}(1+X) + \frac{1}{2}(1-X) \log \frac{1}{2}(1-X) \right\} \tag{4}
$$

The entropy as a function of X has a maximum value of $Nk \log 2$ at $X = 0$ and vanishes at $X = \pm 1$. In Figure 5.7, F is plotted against X for given values

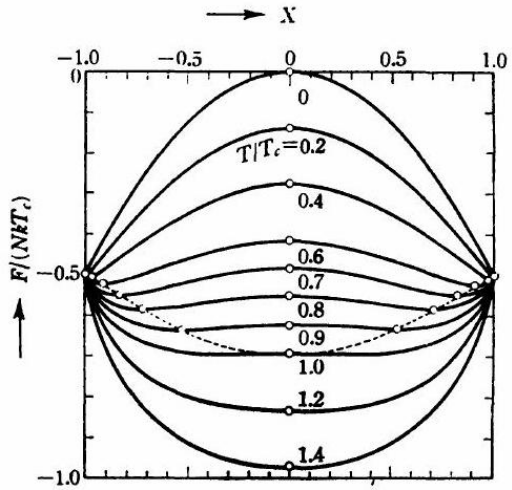


Fig. 5.7. ($E_0 = 0$).

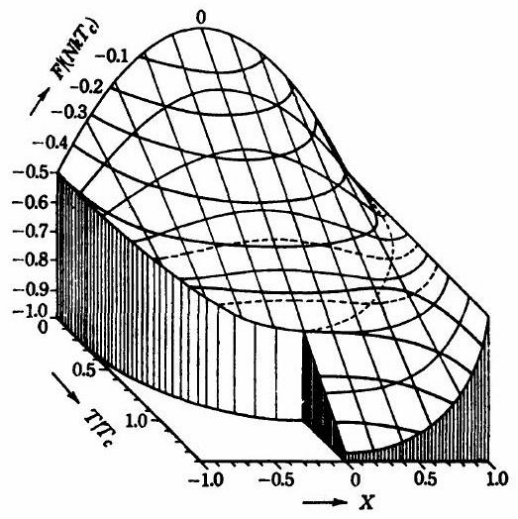


Fig. 5.8. ($E_0 = 0$).

of T/T_{C}, and Figure 5.8 shows its relief mapping. In order to discuss the behavior of F in the neighborhood of $X = 0$, we expand its expression, (4), in powers of X, up to terms of order X^4:

$$\begin{aligned} F &= E_0 - NkT\log 2 - \frac{1}{4}zNvX^2 + NkT\left\{\frac{1}{2}X^2 + \frac{1}{12}X^4 + \cdots\right\} \\ &= E_0 - NkT\log 2 + \frac{1}{2}N\left(kT - \frac{1}{2}zv\right)X^2 + \frac{1}{12}NkTX^4 + \cdots \end{aligned} \tag{5}$$

One sees from (5) that the coefficient of X^2 is positive or negative according as

$$T \gtrless T_{\mathrm{C}} \equiv zv/2k \tag{6}$$

This means that for $T > T_{\mathrm{C}}, F$ has a minimum at $X = 0$, while for $T < T_{\mathrm{C}}, F$ has a maximum at $X = 0$ and minima at $X \gtrless 0$. These values of X at which F becomes a minimum are determined by

$$\frac{\partial F}{\partial \bar{X}} = 0$$

or

$$\frac{zv}{2kT}X = \frac{1}{2}\log\frac{1+X}{1-X} \tag{7}$$

Fig. 5.9. ($E_0 = 0$).

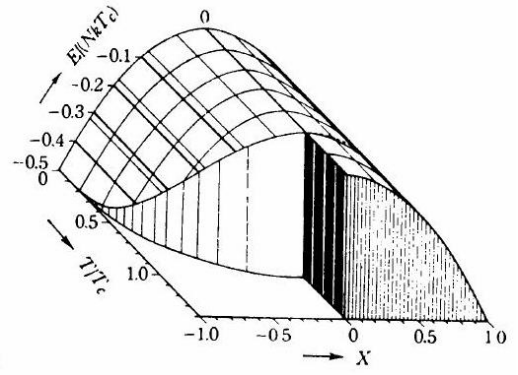


Figure 5.9 is a relief map of the energy.

3. Charge between electrodes

An ionic solution fills the space between the electrodes of a parallel plate capacitor having a certain potential difference V_0. The capacitor once charged, is disconnected from its potential source. Obtain an expression for the space charge distribution which exists after the system has reached thermal equilibrium. Assume, for the sake of simplicity, that the applied potential difference is so small that $eV_0 \ll kT$.

Solution

The density of the positive ions should be equal to that of the negative ions on the central plane bisecting the space between the capacitor plates. (Let this plane be $x = 0$.) Writing the density as $n_+ = n_- = n$, putting the potential there equal to zero and using the dielectric constant D of the solution, we can write (5.20) and (5.21), which determine the distribution of the space charge, as

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{4\pi\rho}{D} \tag{1}$$

and

$$\rho(x) = e\,(n_+ - n_-) = en\left\{\exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right)\right\} = -2en\sinh\frac{e\varphi}{kT}.$$

Substituting (2) in (1) gives

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} = \frac{8\pi en}{D}\sinh\frac{e\varphi}{kT} \tag{3}$$

which can be approximated by

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} = \frac{8\pi e^2 n}{DkT}\varphi \tag{4}$$

under the assumption that $e\varphi \ll kT$ so that $\sinh(e\varphi/kT) \approx e\varphi/kT$. Put

$$\frac{DkT}{4\pi e^2 n} = l^2 \tag{5}$$

so that (4) takes the form

$$\varphi'' = 2\varphi/l^2 \tag{6}$$

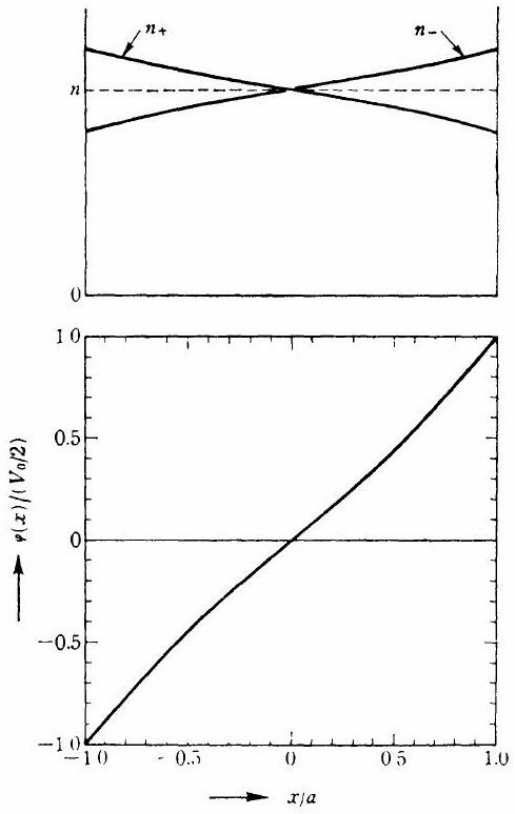


Fig. 5.10.

The general solution of (6) is given by

$$\varphi = A\sinh(\sqrt{2}x/l) + B\cosh(\sqrt{2}x/l)$$

The boundary condition that $\varphi = 0$ at $x = 0$ leads to $B = 0$, while the other condition that $\varphi = \pm\frac{1}{2}V_0$ at $x = \pm a$ determines the value of A:

$$\varphi = \frac{V_0}{2}\sinh\frac{\sqrt{2}x}{l}/\sinh\frac{\sqrt{2}a}{l} \tag{7}$$

One thus obtains the distribution of space charge, according to (2),

$$\begin{aligned}\rho &= -2e^2n\varphi/kT \\ &= -\frac{e^2nV_0}{kT}\sinh\frac{\sqrt{2}x}{l}/\sinh\frac{\sqrt{2}a}{l}\end{aligned} \tag{8}$$

(see Fig. 5.10).

Note: The length l, as defined by (5), characterizes the decay of the potential and is called the Debye length. It is the inverse of κ which is defined by (5.25). As will be seen from (5.26), the potential due to a point charge has a range of about this length.

4. Formula for n-particle distribution function

Show that the n-particle distribution function which is defined by (5.38) satisfies the following equation:

$$\frac{\partial}{\partial r_i}F_n\{n\} + \frac{1}{kT}\frac{\partial U\{n\}}{\partial r_i}F_n\{n\} + \frac{1}{kT}\int\frac{\partial\phi\,(r_i, r_{n+1})}{\partial r_i}F_{n+1}\{n+1\}\mathrm{d}r_{n+1} = 0$$

where

$$U\{n\} = \sum_{1 \leqq i < j \leqq n} \phi\left(r_i, r_j\right) \quad (n = 2, \cdots, N)$$

Solution

Differentiating

$$D_N\{N\} \equiv \exp[\beta(F - U\{N\})] \tag{1}$$

with respect to $\boldsymbol{r}_i$, one obtains

$$\frac{\partial D_N\{N\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \beta \frac{\partial U\{N\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} D_N\{N\} = 0 \tag{2}$$

In accordance with the defining equation (5.38), i.e.,

$$F_n\{n\} = \frac{\lambda^N}{(N-n)!} \int \cdots \int D_N\{N\} \mathrm{d}\{N-n\}$$

we multiply (2) by the factor $\lambda^N/(N-n)$!and integrate it with respect to $\boldsymbol{r}_{n+1}, \ldots, \boldsymbol{r}_N$. Since we can write

$$\frac{\partial U\{N\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} U\{n\} + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \sum_{j=n+1}^{N} \phi\left(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j\right)$$

we obtain the following

$$\frac{\partial \boldsymbol{F}_n\{n\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \beta \frac{\partial U\left\{n_i\right\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} \cdot \boldsymbol{F}_n\{n\} + \\ + \beta \sum_{j=n+1}^{N} \int \cdots \int \frac{\partial \phi\left(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j\right)}{\partial \boldsymbol{r}_i} \frac{\lambda^N}{(N-n)!} D_N\{N\} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{j+1} \cdots \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N = 0$$

The integration involved in the last term with respect to all the coordinates but one, namely $\boldsymbol{r}_k (k = n+1, \ldots, N)$, gives the function $F_{n+1}\left(r_1, \ldots, \boldsymbol{r}_n, \boldsymbol{r}_k\right) / \ (N-n)$. The factorial $(N-n)!$, in the last term is replaced by $(N-n-1)$!because the summation in front of the integration sign cancels out the factor $(N-n)$. Therefore the function in the integrand is represented by $F_{n+1}\{n+1\}$ by definition; that is

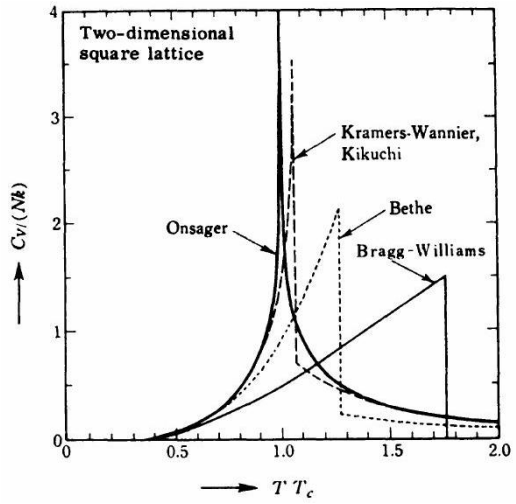
$$\frac{\partial F_n\{n\}}{\partial r_i} + \beta \frac{\partial U\{n\}}{\partial r_i} F_n\{n\} + \beta \int \frac{\partial \phi\left(r_i, r_{n+1}\right)}{\partial \boldsymbol{r}_i} F_{n+1}\{n+1\} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{n+1} = 0$$

Divertissement 12

Statistical mechanics of co-operative phenomena. The molecular field approximation or Bragg-Williams' approximation, the method of Kirkwood and Bethe's approximation were mentioned in this chapter. These theoretical methods are very interesting as well as important in the statistical-mechanical treatment of strongly-interacting systems. However, it is forbiddingly difficult to construct an exact theory, or even to proceed further in these approximations. Progress of a sort has been made only for mathematical models such as the system of Ising spins, and hence it has been so far hardly applicable to real physical problems. In physical applications, we almost always have to be satisfied with the crudest approximation methods such as the molecular field approximation. Actually, such crude theories have proved to be extremely useful to obtain at least a qualitative understanding of a number of experimental

facts, and therefore the molecular field approximation method is one of the most powerful ways of approach. There are, however, some cases where this approximation turns out to be insufficient. For example, the anomalous heat capacity of ferromagnets or alloys has a residual part above the transition temperature, which cannot be explained so long as one adheres to this approximation. This phenomenon comes from the fact that there still remains a certain degree of local order even above the critical temperature T_c; e.g., in the neighborhood of a plus atom the probability of finding plus atoms is larger than of finding minus atoms. In Bethe's approximation, which was the point of problem 20, one takes account of this effect by use of the degree of short-range order in addition to that of long-range order. In fact, we get $\overline{\mathbf{N}}_{++}$and $\overline{\mathbf{N}}_{-}$larger than $\overline{\mathbf{N}}_{+-}$.

The figure below shows several specific heat curves for a two-dimen-



sional (square) Ising spin lattice which were calculated using various methods of approximation.

This system can also be treated exactly, and the result is included in the figure. The exact calculation is due to L. Onsager (Phys. Rev. 65 (1944) 117; the reader is also referred to a recent review of the Ising spin problem by Domb; C. Domb, Advances in Physics 9 (1960) 149, 245) and shows that the specific heat goes to infinity like $\log|T-T_C|^{-1}$ in the neighborhood of Tc. For general three-dimensional crystals, no one has ever succeeded in making an exact calculation. In this sense, the statistical mechanics of phase transitions has not been established in a rigorous way for real substances. Onsager's solution has been the only example, though a somewhat unrealistic one which proves a discontinuous phase change. Very recently, another instructive example has been treated by Kac, Uhlenbeck and Hemmer; their model is a one-dimensional gas in which molecules are interacting with each other by a longrange attraction and a short-range repulsion. A rigorous calculation is made possible by taking the limit of very weak and very long range attractive forces. They showed that in this limit the equation of state is found to coincide with the well-known van der Waals equation. This model is again unrealistic but it is extremely interesting.

8.4.8 Problems

1 Specific heat of the Ising model

Calculate the specific heat of the Ising model of ferromagnetism by use of the molecular field approximation. Examine, in particular, its behavior near the Curie point and also at sufficiently low temperatures where $T \ll T_C$. What will be the entropy change $\Delta S = S(T)-S(0)$ $(T > T_C)$?

2 Magnetization of the Heisenberg model

Derive the equation for the spontaneous magnetization of the Heisenberg model of ferromagnetism (cf. example 1) using the molecular field approximation. Examine, in particular, the behavior of the magnetization in the neighborhood of T_{C} and in the low temperature limit: $T \to 0$.

3

Consider an antiferromagnetic crystal in which each atom has a spin of magnitude S. Unlike a Heisenberg ferromagnet, neighboring spins have an exchange interaction $2|J|S_j \cdot S_i$ which tends to align the spins antiparallel. The crystal structure is assumed to be such that the whole lattice can be divided into two interpenetrating sublattices (like an ideal AB type alloy). Therefore The spins belonging to each sublattice tend to align parallel, whereas they align antiparallel between different sublattices (Van Vleck's model of an antiferromagnet). Now calculate the paramagnetic susceptibility χ at higher temperatures than T_{C}, using the molecular field approximation. Assume that the molecular field prevailing in the a sublattice is $-q_2\boldsymbol{M}_{\mathrm{a}} - q_1\boldsymbol{M}_{\mathrm{b}}$, and that in the b sublattice it is $-q_2\boldsymbol{M}_{\mathrm{b}} - \mathrm{q}_1\boldsymbol{M}_{\mathrm{a}}$.

4 Alloy's anomalous heat capacity

Calculate the anomalous heat capacity of a binary alloy of AB type by use of the Bragg-Williams approximation.

(???? what is this anomalous???)

5

Derive an equation for determining the degree of long range order for an alloy of AB type which has a ratio of atomic concentrations different from 1:1.

Apply the Bragg-Williams approximation. Find the relation between the transition temperature and the ratio of atomic concentrations. (Hint: Let the total numbers of A and B atoms be denoted by N_{A} and N_{B}, respectively, and assume that $N_{\mathrm{A}} < N_{\mathrm{B}}$. Hence $x_{\mathrm{A}} = N_{\mathrm{A}}/\left(N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}\right) < \frac{1}{2}$. Define the degree of long range order, X, by

$$\begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} = \tfrac{N}{2} x_{\mathrm{A}}(1+X), \qquad \begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{b} \end{bmatrix} = \tfrac{N}{2} x_{\mathrm{A}}(1-X)$$

$$\begin{bmatrix} \mathrm{B} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} = \tfrac{N}{2}\left(x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{A}}X\right), \qquad \begin{bmatrix} \mathrm{B} \\ \mathrm{b} \end{bmatrix} = \tfrac{N}{2}\left(x_{\mathrm{B}} + x_{\mathrm{A}}X\right)$$

where $x_{\mathrm{B}} = 1 - x_{\mathrm{A}}$ and $N = N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}$).

6. Two-component solution

Find the free energy and the chemical potentials of each component of a two-component solution, assuming a lattice model for a liquid and using the Bragg-Williams approximation. Only nearest neighbor interactions may be assumed to be present. Note, in particular, the difference between miscible and inmiscible cases.

7. Formula for entropy in lattice models

Suppose each atom of a crystal can take any one of r internal states, which are designated by σ, and that the interaction between an atom which is in state σ' and its nearest neighbor which is in σ'' is given by $u\left(\sigma', \sigma''\right)$. (For simplicity, assume $u\left(\sigma', \sigma''\right) = u\left(\sigma'', \sigma'\right)$.) One can treat this system in the following approximate way, which is an analogue of the Bragg-Williams

method: let the probability that an atom is in state σ be $f(\sigma)$, and write the interaction energy as

$$U = \frac{1}{2} N z \sum_{\sigma'} \sum_{\sigma''} u(\sigma', \sigma'') f(\sigma') f(\sigma'')$$

where the number of nearest neighbors is z. Then the entropy, in accordance with (1.101), can be written as

$$S = -Nk \sum_{\sigma} f(\sigma) \log f(\sigma)$$

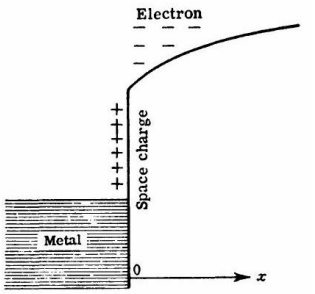
and $f(\sigma)$ is to be determined so as to minimize the free energy $F = U - TS$. What, then, is the equation for determining $f(\sigma)$?

8. Entropy of Ising model

Apply the method stated in problem 7 to the Ising model which was explained in 5.1.

9.

Electrons escape from a metal and are attracted by the positive charge induced on the surface, thus forming a distribution of space charge near the surface of the metal (see the figure). Assuming that the density of the electrons outside the metai is sufficiently small, show that it obeys the relation:



$$n(x) \propto (x_0 + x)^{-2}$$

where $n(x)$ is the density of electrons at the point x from the surface and x_0 is a constant.

10.

If one regards the free energy of a solution of electrolyte F as a function of the ionic charges $e_\alpha, e_\beta, \ldots$, it should satisfy the relation:

$$\frac{\partial}{\partial e_\beta} \frac{\partial F}{\partial e_\alpha} = \frac{\partial}{\partial e_\alpha} \frac{\partial F}{\partial e_\beta}$$

Show that the $\psi_\alpha = \partial F / \partial e_\alpha$, which was defined by (5.23) and given by (5.28) in the Debye-Hckel theory, satisfy the above condition.

11.

Define the n-particle distribution function of a pure liquid by (5.34), then show that $F_1(r)$ is the number density of the particles and that the average $\langle U \rangle$ of the sum of two-particle interactions

$$U = \sum_{i<j} \sum_{i} u(r_i - r_j)$$

is given by

$$\langle U\rangle = \frac{N^2}{2V}\int u(\boldsymbol{r})g(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

where $g\left(r_1 - r_2\right)$ is defined by

$$F_2\left(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\right) = n^2 g\left(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2\right)$$

and represents the spatial correlation of two particles.

12.

Show that the pressure of a gas consisting of particles which interact according to a two-body central force interaction

$$\sum_{i<j}\sum_{ij} u\left(r_{ij}\right)$$

is given by

$$p = nkT - \frac{2\pi}{3}n^2\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}g(r)r^3\ \mathrm{d}r$$

so long as classical statistical mechanics is valid. Here $g(r)$ is the twoparticle correlation function as defined in the preceding problem. [Hint: Perform the transformation $r_i \to \alpha r_i$ on all the co-ordinates in the partition function Q_N, as defined by (3.19), and represent the derivative of Q_N with respect to V by that with respect to α. In this manner derive a formula for p (virial theorem) and transform it appropriately.]

13

One defines the Nel temperature T_N of an antiferromagnetic material as the critical point below which both of the sublattices have spontaneous magnetizations M_a and M_b. Find the Nl point for the Van Vleck model which was described in problem 3. Use the molecular field approximation.

14

Find the magnetic susceptibility for the Van Vleck model, which was treated in problems 3 and 13, at temperatures $T < T_\mathrm{N}$. Again use the molecular field approximation. (The magnetizations of sublattices below the Nl temperature are equal in magnitude but opposite in direction: $\boldsymbol{M}_\mathrm{a} = -\boldsymbol{M}_\mathrm{b} = \boldsymbol{M}'$. Notice that there is a difference between the case when an external field $\boldsymbol{H}$ is applied perpendicularly to $\boldsymbol{M}'$ (which defines the perpendicular susceptibility $\chi_\perp$) and the case when $\boldsymbol{H}$ is parallel to $\boldsymbol{M}'$ (which defines the parallel susceptibility $\chi_\parallel$).

15

The energy of an Ising spin system in a magnetic field H is, according to (5.1), given by

$$\mathscr{H} = -g\mu_\mathrm{B}H\sum_{j=1}^{N}\sigma_j - J\sum\sigma_i\sigma_j$$

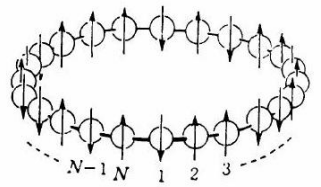
If one has succeeded in expressing the partition function of this system

$$Z_I = \sum_{\sigma 1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp(-\mathscr{H}/kT)$$

as a function of H and T, then one can derive the partition function of the binary alloy, which was expounded in §5.3, as a function of X and T. Explain this relation. (Call A atoms on a, or B on b, r-atoms and consider them to correspond to positive spins, and call the other atoms w-atoms and consider them to correspond to negative spins. Then Z_I is the grand partition function when one allows an indefinite number of positive or negative spins.)

16.

Suppose that N Ising spins are arranged along a ring.



Assume that the energy of this system is given by

$$\mathscr{H} = -J \sum_{j=1}^{N} \sigma_j \sigma_{j+1} \quad (\sigma_{N+1} \equiv \sigma_1)$$

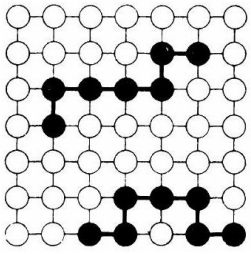
Show that the expression, where σ_i takes the value +1 or -1.

$$F = -NkT \log\{2 \cosh(J/kT)\}$$

is an exact expression of its free energy and find the relation between the specific heat and the temperature. (Notice that $\exp(\alpha\sigma_i\sigma_j) = \cosh\alpha + \sigma_i\sigma_j \sinh\alpha$.)

17.

Consider a solution of solvent molecules A and polymer solute molecules B. Suppose that a molecule B is a chain consisting of pieces of r structural units linked successively and free to turn. Suppose further that a structural unit of B is of the same size as of the A molecule, as illustrated by the figure.



Show that the number of ways of putting the polymers at N sites is given approximately by

$$W = \frac{z^{N_2}(z-1)^{N_2(r-2)}}{N_2!\sigma^{N_2}} N^{-(r-1)N_2} r^{rN_2} \left\{ \frac{(N/r)!}{(N_1/r)!} \right\}$$

where N_1 is the number of the solvent molecules and N_2 is that of the solute molecules, so that $N = N_1 + rN_2$ is the total number of lattice sites (Flory's approximation). Here z denotes the number of nearest neighbor sites and σ is a symmetry number which has the value 2 when the polymer is symmetrical with respect to its center and 1 otherwise. From W above, derive the expression for the mixing entropy which can be written as

$$\Delta S = -k\left(N_1 \log \phi_1 + N_2 \log \phi_2\right)$$

where

$$\phi_1 \equiv \frac{N_1}{N_1 + rN_2}, \quad \phi_2 \equiv \frac{rN_2}{N_1 + rN_2}$$

are the volume concentrations of the solvent and the solute.

18.

Suppose that positive charge is uniformly distributed with density $n_0 e$ and on this background electrons are distributed with an average number density of n_0. When an extra charge ze is introduced at a certain point (which may be taken as the origin of the coordinate system) in this medium then the electrons will be redistributed. Derive the expressions of the electronic distribution and the potential for the following two cases: (i) when the temperature is so high that the electron gas is non-degenerate and (ii) when it is 0°K and the gas is completely degenerate. (Since the equation for determining the electronic distribution will turn out to be non-linear, treat it by means of an appropriate linear approximation.)

19

According to the correspondence mentioned in problem 15, the partition function for a binary alloy can be written as

$$Z(X) = \sum_{(X)} \exp\left\{\beta \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j\right\} \equiv W(X) \cdot \langle \exp(\beta A) \rangle$$

with $\beta = v/2kT$. Here $\sum_{(x)}$ means the summation over the values ± 1 of every Ising spin σ_j under the condition that the degree of long-range order be X and $\langle A \rangle$ is an average defined by

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{(X)} A\left(\sigma_1, \cdots, \sigma_N\right)}{\sum_{(X)} 1} \equiv \sum_{(X)} A\left(\sigma_1, \cdots, \sigma_N\right)$$

Hence $W(X) = \sum_{(X)} 1$. Calculate $\log Z(X)$ up to terms of β^2 by expanding the expression $\langle \exp(\beta A) \rangle$ in powers of β and calculating $\langle A^n \rangle$ in elementary fashion (term by term), and thus find an approximate value of the transition temperature T_{C} of order-disorder transformation. (Kirkwood's method of approximation.)

20.

A method of improving the molecular field approximation may be the following one for the case of Ising spin system: one retains the interaction of a single spin σ_0 and its surrounding z spins $\sigma_1, \ldots, \sigma_z$, i.e., $J\sigma_0 \sum \sigma_j$ and takes into account the rest only by way of a molecular field H' which is assumed to act on the z spins $\sigma_1, \ldots, \sigma_z$. That is, one assumes that the energy of the $z+1$ spins is given by

$$\mathscr{H}_{z+1} = -\mu_0 H \sigma_0 - \mu_0 \left(H + H'\right) \sum_{j=1}^{z} \sigma_j - J \sum_{j=1}^{z} \sigma_0 \sigma_j$$

The molecular field H' is to be determined by the condition that the average $\bar{\sigma}_0$ of σ_0 is equal to the average $\bar{\sigma}_j$ of $\sigma_j (j = 1, 2, ..., z)$ (the condition of self-consistency). Find the Curie point T_C of the Ising spin system in this way (Bethe's approximation).

21.

Find the average number of neighboring pairs in the system of Ising spins, using Bethe's method of approximation described in the preceding problem. Let them be denoted by $\bar{N}_{++}, \bar{N}_{--}$and $\bar{N}_{+-}$for the cases,$++-$ and $+$ - pairs, respectively, and show that they satisfy the following relation:

$$\frac{\bar{N}_{+-}^2}{\bar{N}_{++}\bar{N}_{--}} = 4\mathrm{e}^{-4J/kT}$$

22

The s-particle distribution function $F_s\{s\} = F_s(\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_s)$ for a gas, which was defined in (5.34), satisfies

$$\lim_{\text{all } |r_{ij}|\to\infty} F_s(r_1, \cdots, r_s) = v^{-s}$$

where $v^{-1} = N/V$ indicates the number density of the particles. One can put

$$F_s(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s) = v^{-s} g_s(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s)$$

and expands the function g in such a way that

$$g_s(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s) = g_s^{(0)} + v^{-1} g_s^{(1)} + v^{-2} g_s^{(2)} + \cdots$$

and can calculate, in principle, all the terms successively according to the equation derived in example 4. Prove this statement and apply it to the
formula for pressure which was given in problem 12 and find the espressions for the second and the third virial coefficients.

8.4.9 Solutions

1

By (5.15) $E = -\frac{1}{2} zNJX^2$. Hence the heat capacity is given by

$$C = -zNJX\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}T} \tag{1}$$

Now X is determined by (5.18), i.e.,

$$\tanh\left(\frac{T_\mathrm{C}}{T}X\right) = X \tag{2}$$

Differentiating (2) with respect to T:

$$\frac{1}{\cosh^2(T_\mathrm{C}X/T)}\left(-\frac{T_\mathrm{C}}{T^2}X + \frac{T_\mathrm{C}}{T}\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}T}\right) = \frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}T}$$

and putting $T_\mathrm{C}X/T = x$ gives

$$\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}T} = -\frac{x}{T} \Big/ \left(\cosh^2 x - \frac{T_\mathrm{c}}{T} \right) \tag{3}$$

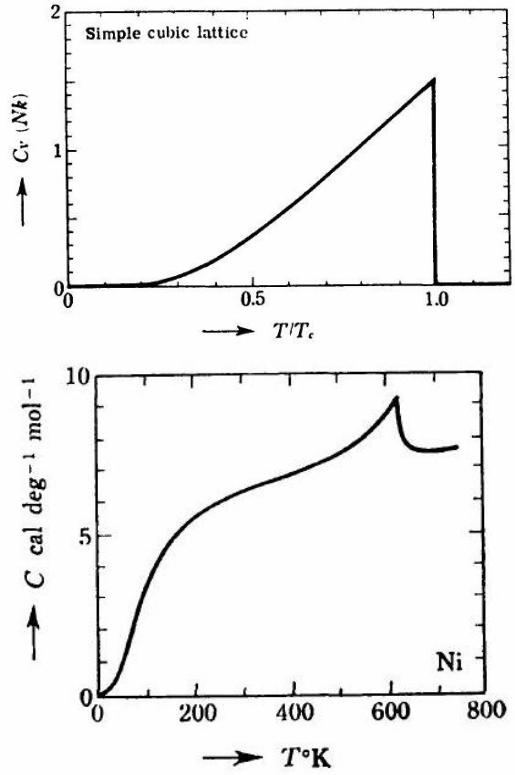
Therefore, by using the relation $zJ/k = T_\mathrm{C}$, equation (1) can be expressed in termsof x

$$C = Nkx^2 \Big/ \left\{ \cosh^2 x - \frac{x}{\tanh x} \right\} \tag{4}$$

and (2) becomes

$$T/T_\mathrm{C} = \tanh x / x \tag{5}$$

Equations (4) and (5) together are parametric expressions giving C as a function of T/T_C. The point $x = 0$ corresponds to $T = T_\mathrm{C}$, and $x \to \infty$ corresponds to $T \to 0$.



In the neighborhood of T_C in particular, one can apply the expansion formula for tanh directly to (2) and obtain
$\frac{1}{3}\left(\frac{T_\mathrm{C}}{T}\right)^3 X^2 + \cdots = \frac{T_\mathrm{C}}{T} - 1, \quad$ or $\quad X^2 = 3\left(\frac{T_\mathrm{C}}{T} - 1\right) + \cdots = 3\frac{T_\mathrm{C} - T}{T_\mathrm{C}} + \cdots$
Substituting this for X in (1) gives

$$C\,(T \to T_\mathrm{C} - 0) = \frac{3zNJ}{2} \frac{z - \frac{3}{2}Nk}{T_\mathrm{C}} = \frac{3}{2}Nk \tag{7}$$

At T greater than T_C, X is always zero so that C identically vanishes. Therefore, the specific heat changes discontinuously in the manner shown in the figure above. At lower temperature, $T \ll T_\mathrm{C}(x \to \infty)$, (5) can be written as $x \sim T_\mathrm{C}/T$: while in (4), $x/\tanh x$ can be neglected as compared with $\cosh^2 x$, so that

$$C \cong 4Nkx^2 \mathrm{e}^{-2x} = 4Nk \left(\frac{T_\mathrm{C}}{T} \right)^2 \exp\left(-2T_\mathrm{C}/T\right) \tag{8}$$

This shows that C rapidly approaches zero as $T \to 0$. The entropy variation can be obtained by integrating C/T with respect to T. Noting that $x = 1$ at $T = 0$, the integration gives

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C}{T}\,\mathrm{d}T = -zUJ \int_{T=0}^{T} \frac{X}{T}\,\mathrm{d}X$$

by the use of equation (1). Expressing T as a function X by (2), one proceeds as follows:

$$\begin{aligned} S(T) - S(0) &= \int_0^T \frac{C}{T}\,\mathrm{d}T = -zNJ \int_{T=0}^{T} \frac{X}{T}\,\mathrm{d}X = z\frac{NJ}{T_\mathrm{C}} \int_X^1 \frac{1}{2}\log\left(\frac{1+X}{1-X}\right)\mathrm{d}X \\ &= \frac{1}{2}Nk[(1+X)\log(1+X) + (1-X)\log(1-X)]_X^1 \\ &= \frac{1}{2}Nk\{2\log 2 - (1+X)\log(1+X) - (1-X)\log(1-X)\} \\ &= -Nk\left\{\frac{1}{2}(1+X)\log\frac{1}{2}(1+X) + \frac{1}{2}(1-X)\log\frac{1}{2}(1-X)\right\} \end{aligned} \tag{9}$$

Here, X appears as a function T according to (2). In particular,

$$S\,(T > T_\mathrm{C}) - S(0) = Nk\log 2 \tag{10}$$

a result which could have been anticipated.

Note 1: From $E = -\frac{1}{2}zNJX^2$ and from S of (9), one can obtain the free energy F as a function T and X, and determine the equilibrium X according to the condition $(\partial F/\partial X)_T = 0$ (cf. example 2). This is, in fact, the BraggWilliams method (5.2).

Note 2: The anomalous heat capacity considered here together with contributions from the other degrees of freedom make up the observed heat capacity in real substances. The figure above shows the observed values for nickel.

2.

If one puts

$$\boldsymbol{H}' = \boldsymbol{H} + q\boldsymbol{M} \tag{1}$$

for the molecular field, $\boldsymbol{M}$ will turn out to be parallel to $\boldsymbol{H}'$ and its magnitude is given by (9) of example 1. Since the spontaneous magnetization is by definition the value which M takes when $H \cong 0$, it is determined by the equation

$$M = ng\mu_\mathrm{B}SB_S\left(q\frac{g\mu_\mathrm{B}SM}{kT}\right) \tag{2}$$

With the aid of the expansion formula (equation (4) of problem 9, Chapter 2):

$$B_S(x) = \frac{S+1}{3S}x - \frac{1}{45}\frac{(S+1)\{(S+1)^2 + S^2\}}{2S^3}x^3 + \cdots \tag{3}$$

Equation (2) can be written in the form

$$M = \frac{a}{T}M - \frac{b}{T^3}M^3 + \cdots \tag{4}$$

Therefore, the non-zero solution is given by

$$M^2 \cong \frac{T^3}{b}\left(\frac{a}{T}-1\right) \simeq \frac{T_{\mathrm{C}}^2}{b}\left(T_{\mathrm{C}}-T\right) \tag{5}$$

or

$$M \sim A\sqrt{T_{\mathrm{C}}-T}, \quad A = T_{\mathrm{C}}/\sqrt{b}$$

where we have put $a = T_{\mathrm{C}}$. From (5) we see that T_{C} is the ferromagnetic Curie point and (5) is valid only for $T < T_{\mathrm{C}}$. On the other hand, for $x \gg 1, B_S(x) = 1-(1/S)\mathrm{e}^{-x/S}$. Therefore, (2) can be written approximately as

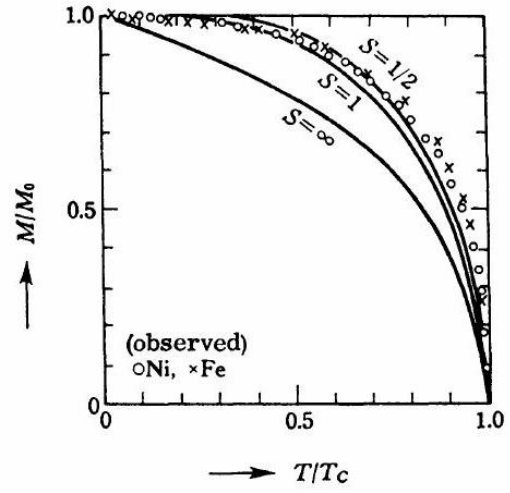
$$M = M_0\left\{1-\frac{1}{S}\exp\left(-\frac{g\mu_{\mathrm{B}}}{kT}qM_0\right)\right\} \tag{6}$$

for $T \to 0$. Here $M_0 = ng\mu_{\mathrm{B}}S$ means the saturation magnetization at absolute zero.

Note: The figure shows the calculated value of M/M_0 plotted against T/T_{C} for the cases: $S = \frac{1}{2}, S = 1$ and $S \to \infty$. The general trend of the observed values for Ni and Fe follows the curve for $S = \frac{1}{2}$. However, at the lowest temperatures, the experimental data are not in agreement with (6), but are known to follow better the equation

$$M = M_0\left\{1-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}$$

which is derivable from the spin wave theory of ferromagnetism (c.f. note appended to the solution to problem 19, Chapter 2).



3.

Follow the same method of solution as used in example 1 and problem 2. Let the magnetizations of the sublattices a and b be denoted by $\boldsymbol{M}_{\mathrm{a}}$ and $\boldsymbol{M}_{\mathrm{b}}$, respectively, so that

$$M_{\mathrm{a}} = \frac{1}{2}ng\mu_{\mathrm{B}}S_{\mathrm{a}}, \quad M_{\mathrm{b}} = \frac{1}{2}ng\mu_{\mathrm{B}}S_{\mathrm{b}} \tag{1}$$

where $\boldsymbol{n}$ represents the number of atoms per unit volume. One then puts

$$\boldsymbol{H}'_{\mathrm{a}} = \boldsymbol{H} - q_2\boldsymbol{M}_{\mathrm{a}} - q_1\boldsymbol{M}_{\mathrm{b}}, \quad \boldsymbol{H}'_{\mathrm{b}} = \boldsymbol{H} - q_2M_{\mathrm{b}} - q_1M_{\mathrm{a}} \tag{2}$$

for the molecular fields prevailing at a and b, respectively, and obtains

$$M_{\mathrm{a}} = \frac{n}{2} g\mu_{\mathrm{B}} S_{\mathrm{a}} = \frac{n\left(g\mu_{\mathrm{B}}\right)^2}{2} S(S+1) H'_{\mathrm{a}} = \frac{C}{2T}\left(\boldsymbol{H} - q_2 M_{\mathrm{a}} - q_1 M_{\mathrm{b}}\right) \tag{3}$$

$$M_{\mathrm{b}} = \frac{n}{2} g\mu_{\mathrm{B}} S_{\mathrm{b}} = \frac{n}{2}\frac{\left(g\mu_{\mathrm{B}}\right)^2}{3kT} S(S+1) H'_{\mathrm{b}} = \frac{C}{2T}\left(\boldsymbol{H} - q_1 M_{\mathrm{a}} - q_2 M_{\mathrm{b}}\right) \tag{4}$$

for the magnetizations of the two sublattices, similar to (5) in the solution to example 1. Here $C = n\left(g\mu_{\mathrm{B}}\right)^2 S(S+1)/3k$. The total magnetization is, from (3) and (4),

$$\boldsymbol{M} = \frac{C}{T}\boldsymbol{H} - \frac{C}{2T}\left(q_1 + q_2\right)\left(\boldsymbol{M}_{\mathrm{a}} + \boldsymbol{M}_{\mathrm{b}}\right) = \frac{C}{T}\boldsymbol{H} - \frac{C}{2T}\left(q_1 + q_2\right)\boldsymbol{M}$$

or

$$M = \frac{C}{T+\theta}\boldsymbol{H}, \qquad \text{where} \qquad \theta = \frac{1}{2}\left(q_1 + q_2\right) C$$

Here, q_1, and q_2 are given explicitly by

$$q_1 = 2z_1 \left|J_1\right| / \frac{1}{2} n g^2 \mu_{\mathrm{B}}^2, \quad q_2 = 2z_2 \left|J_2\right| / \frac{1}{2} n g^2 \mu_{\mathrm{B}}^2$$

where z_1 and z_2 are, respectively, the number of nearest neighbors on the other and on the same sublattice, while J_1 and J_2 are the corresponding interaction energies.

Note: Compare (5) with the Curie-Weiss law, equation (6) of the solution to example 1. The spins in an anti-ferromagnetic substance tend to align antiparallel, so that the susceptibility comes out smaller than that of Curie's law, C/T.

4.

Follow the method of solution used in example 2 and problem 1. By equations (2) and (7) of the solution to example 2,

$$C = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = -\frac{1}{2} z N v X \frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}T} \tag{1}$$

$$\frac{zv}{2kT} X = \frac{1}{2} \log \frac{1+X}{1-X}. \tag{2}$$

Putting $zv/2k = T_{\mathrm{C}}$, one rewrites (2) as

$$\frac{T_{\mathrm{C}}}{T} X = \frac{1}{2} \log \frac{1+X}{1-X}, \qquad \text{or} \qquad \tanh\left(\frac{T_{\mathrm{C}}}{T} X\right) = X \tag{3}$$

Substituting $\frac{1}{2}z$ for J in (1) and (2) of the solution to problem 1, one obtains precisely (1) and (3). Therefore the heat capacity behaves just as in the figure for solution 1. The transition at T_{C} is of the second kind, since there is a discontinuity of heat capacity there.

5.

From the definition of X (as suggested in the hint), $X = 0$ represents the completely disordered state and $X = 1$ the completely ordered state. Follow the method of solution used in example 2. By analogy with equation (2) of example 2, one obtains for the energy

$$
\begin{aligned}
E = & v_{\mathrm{AA}} \left[\begin{array}{cc} \mathrm{A} & \mathrm{A} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{array} \right] + v_{\mathrm{AB}} \left\{ \left[\begin{array}{cc} \mathrm{A} & \mathrm{B} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{cc} \mathrm{B} & \mathrm{A} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{array} \right] \right\} + v_{\mathrm{BB}} \left[\begin{array}{cc} \mathrm{B} & \mathrm{B} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{array} \right] \\
= & v_{\mathrm{AA}} \frac{1}{2} z N x_{\mathrm{A}}^2 \left(1 - X^2\right) + v_{\mathrm{AB}} \frac{1}{2} z N \left\{ x_{\mathrm{A}} (1 + X) \left(x_{\mathrm{B}} + x_{\mathrm{A}} X\right) + \right. \\
& \left. + x_{\mathrm{A}} (1 - X) \left(x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{A}} X\right) \right\} + v_{\mathrm{BB}} \frac{1}{2} z N \left(x_{\mathrm{B}}^2 - x_{\mathrm{A}}^2 X^2\right) \\
= & \frac{1}{2} z N \left\{ v_{\mathrm{AA}} x_{\mathrm{A}}^2 + 2 v_{\mathrm{AB}} x_{\mathrm{A}} x_{\mathrm{B}} + v_{\mathrm{BB}} x_{\mathrm{B}}^2 \right\} - z N x_{\mathrm{A}}^2 v X^2 .
\end{aligned} \tag{1}
$$

The entropy, on the other hand, is given by

$$
S = k \log \frac{[\mathrm{a}]!}{\left[\begin{array}{c} \mathrm{A} \\ \mathrm{a} \end{array} \right]! \left[\begin{array}{c} \mathrm{B} \\ \mathrm{a} \end{array} \right]! \left[\begin{array}{c} \mathrm{A} \\ \mathrm{b} \end{array} \right]! \left[\begin{array}{c} \mathrm{B} \\ \mathrm{b} \end{array} \right]!}
$$

$$
\begin{aligned}
& = k \log \frac{\frac{1}{2} N x_{\mathrm{A}} (1 - X)! \frac{1}{2} N (x_{\mathrm{B}} + x_{\mathrm{A}} X)!}{\frac{1}{2} N x_{\mathrm{A}} (1 + X)! \frac{1}{2} N (x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{A}} X)!} \\
& \equiv - \frac{1}{2} N k \left\{ x_{\mathrm{A}} (1 + X) \log x_{\mathrm{A}} (1 + X) + \left(x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{A}} X\right) \log \left(x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{A}} X\right) + \right. \\
& \left. + x_{\mathrm{A}} (1 - X) \log x_{\mathrm{A}} (1 - X) + \left(x_{\mathrm{B}} + x_{\mathrm{A}} X\right) \log \left(x_{\mathrm{B}} + x_{\mathrm{A}} X\right) \right\}
\end{aligned} \tag{2}
$$

The defining equation of X, which is derived from $\partial (E - TS)/\partial X = 0$, is

$$
\frac{z x_{\mathrm{A}} v}{k T} X = \frac{1}{4} \log \left(\frac{1 + X}{1 - X} \cdot \frac{x_{\mathrm{B}} + x_{\mathrm{A}} X}{x_{\mathrm{B}} - x_{\mathrm{A}} X} \right) \tag{3}
$$

which can also be written as

$$
\frac{X}{x_{\mathrm{B}} + x_{\mathrm{A}} X^2} = \tanh \frac{2 z x_{\mathrm{A}} v}{k T} X \equiv \tanh \left(\frac{4 x_{\mathrm{A}} T_{\mathrm{C}}^0}{T} X \right) \tag{4}
$$

In the region $X = 0$ the foregoing can be written as

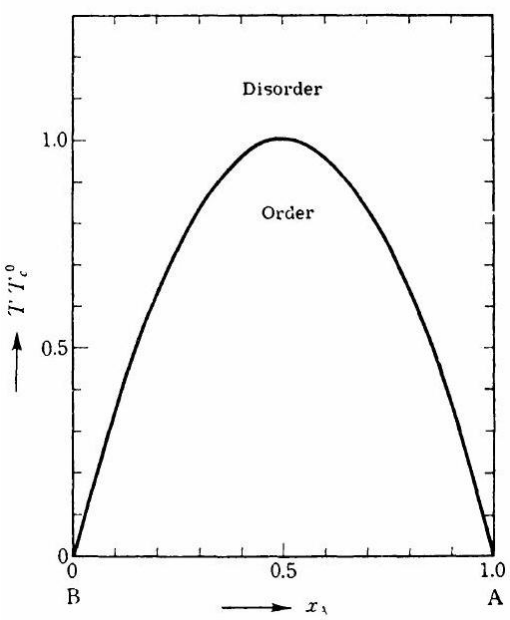
$$
X \left\{ \frac{4 x_{\mathrm{A}} T_{\mathrm{C}}^0}{T} - \frac{1}{x_{\mathrm{B}}} \right\} - X^3 \left\{ - \frac{x_{\mathrm{A}}}{x_{\mathrm{B}}^2} + \frac{1}{3} \left(\frac{4 x_{\mathrm{A}} T_{\mathrm{C}}^0}{T} \right)^3 \right\} + \cdots = 0 \tag{5}
$$

where $T_{\mathrm{C}}^0 = z v / 2 k$ is the transition point for the case $x_{\mathrm{A}} = x_{\mathrm{B}} = \frac{1}{2}$. The transition point is that temperature where the coefficient of the first term in (5) changes its sign. Hence

$$
T_{\mathrm{C}} = 4 x_{\mathrm{A}} x_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{C}}^0 = 4 x_{\mathrm{A}} \left(1 - x_{\mathrm{A}}\right) T_{\mathrm{C}}^0
$$

It attains its maximum at $x_{\mathrm{A}} = \frac{1}{2}$, as shown in the figure on the right.

Note: This figure is a phase diagram of order-disorder transitions. Since the coefficient of the second term in (5) is positive at $T < T_{\mathrm{C}}$:
$\frac{1}{3} \left(\frac{4 x_{\mathrm{A}} T_{\mathrm{C}}^0}{T} \right)^3 - \frac{x_{\mathrm{A}}}{x_{\mathrm{B}}^2} > \frac{1}{3} \left(\frac{4 x_{\mathrm{A}} T_{\mathrm{C}}^0}{T_{\mathrm{C}}} \right)^3 - \frac{x_{\mathrm{A}}}{x_{\mathrm{B}}^2} =$
$= \frac{1}{3} \frac{1}{x_{\mathrm{B}}^3} - \frac{x_{\mathrm{A}}}{x_{\mathrm{B}}^2}$



$= (1 - 3x_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}) / (3x_{\mathrm{B}}^3) > \frac{1}{4}/3x_{\mathrm{B}}^3 > 0$
the equation has non-zero solutions for X at temperatures below T_{C}.

6.

Let the number of the nearest neighbor sites around a site be z, and the number of component molecules be N_{A} and N_{B} respectively. Then the total energy is, according to the assumption,

$$E = v_{\mathrm{AA}}N_{\mathrm{AA}} + v_{\mathrm{AB}}N_{\mathrm{AB}} + v_{\mathrm{BB}}N_{\mathrm{BB}}, \tag{1}$$

where N_{AA}, etc. represent the number of AA nearest neighboring pairs, etc., and v_{AA} etc. represent the energies of AA neighboring pairs etc., respectively. In the Bragg-Williams approximation one assumes, similar to (5.14), that

$$N_{\mathrm{AA}} = \frac{1}{2}zN_{\mathrm{A}} \times \frac{N_{\mathrm{A}}}{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}}, \quad N_{\mathrm{BB}} = \frac{1}{2}zN_{\mathrm{B}} \times \frac{N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}},$$
$$N_{\mathrm{AB}} = zN_{\mathrm{A}} \times \frac{N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}},$$

so that (1) is given by

$$E = \frac{z}{2}\frac{1}{2N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}}\left\{v_{\mathrm{AA}}N_{\mathrm{A}}^2 + 2v_{\mathrm{AB}}N_{\mathrm{A}}N_{\mathrm{B}} + v_{\mathrm{BB}}N_{\mathrm{B}}^2\right\} \tag{2}$$

When the components A and B exist separately, the energy is given by

$$E_0 = \frac{1}{2}zv_{\mathrm{AA}}N_{\mathrm{A}} + \frac{1}{2}zv_{\mathrm{BB}}N_{\mathrm{B}} \tag{3}$$

Inserting this into (2) gives

$$E = E_0 - zv\frac{N_{\mathrm{A}}N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}}, \quad v = \frac{1}{2}\left(v_{\mathrm{AA}} + v_{\mathrm{BB}}\right) - v_{\mathrm{AB}} \tag{4}$$

The entropy in the present approximation is given by

$$S = k\log\frac{(N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}})!}{N_{\mathrm{A}}!N_{\mathrm{B}}!} = -k\left\{N_{\mathrm{A}}\log\frac{N_{\mathrm{A}}}{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}} + N_{\mathrm{B}}\log\frac{N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}}\right\} \tag{5}$$

(see (5.11)), so that the free energy is

$$F = E_0 - Nzvx_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}} + NkT\left\{x_{\mathrm{A}}\log x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}}\log x_{\mathrm{B}}\right\} \tag{6}$$

where $N = N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}$.

From this one can derive the chemical potentials μ_{A} and μ_{B} as

$$\left.\begin{aligned}\mu_{\mathrm{A}} &= \tfrac{\partial F}{\partial N_{\mathrm{A}}} = \tfrac{1}{2}zv_{\mathrm{AA}} - zvx_{\mathrm{B}}^2 + kT\log x_{\mathrm{A}}\\ \mu_{\mathrm{B}} &= \tfrac{\partial F}{\partial N_{\mathrm{B}}} = \tfrac{1}{2}zv_{\mathrm{BB}} - zvx_{\mathrm{A}}^2 + kT\log x_{\mathrm{B}}\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

When $v > 0$, which means that molecules of different species can approach more easily, the energy decreases by mixing. Since, moreover, the increase of entropy by mixing stabilizes the state of mixture, A and B will mix at all temperatures.

When $v < 0$, on the other hand, which means that molecules of the same species have more affinity, the energy increases by mixing. What stabilizes the state of mixture, then, is the increase of entropy by mixing, which effect becomes smaller when the temperature is lower. Therefore, a solution of a certain concentration is stable only above a certain critical temperature, while below that point there occurs a separation of the solution into two phases.

Introducing x by

$$x_{\mathrm{A}} = \frac{1}{2}(1+x), \quad x_{\mathrm{B}} = \frac{1}{2}(1-x) \tag{8}$$

one can transform (6) into

$$\begin{aligned}F = E_0 - \frac{1}{4}Nzv\left(1-x^2\right) +\\ +NkT\left\{\frac{1}{2}(1+x)\log\frac{1}{2}(1+x) + \frac{1}{2}(1-x)\log\frac{1}{2}(1-x)\right\}\end{aligned} \tag{9}$$

This expression has the same form as (4) in the solution to example 2. Plotting this F as a function x, one gets a curve which is similar to that in Figure 5.7, for the case $v < 0$. If T is less than T_{C}, which is defined by

$$T < T_{\mathrm{C}} \equiv z|v|/2k \tag{10}$$

there are two minima at $x = \pm x'$. Let these two values of x give $(x'_{\mathrm{A}}, x'_{\mathrm{B}})$ and $(x''_{\mathrm{A}}, x''_{\mathrm{B}})$ through relation (8). Then these are the concentrations of the two phases which separate out of the solution. If, on the other hand, T is greater than T_{C}, the components mix for any concentration. The functional dependence of x' on T is given by the minimizing condition of (9), which as a matter of fact is the same as (7) in the solution to example 2.

Note 1: Any solution which is accompanied by an entropy change of the form (5) by mixing was called regular by Hildebrand.

Note 2: In the case of a crystalline mixture, there is the possibility of an ordered lattice occurring for the case $v > 0$, which was discussed in example 2.

Note 3: It may seem unrealistic to treat a liquid by a lattice model. Even though this objection is quite valid in general, the treatment is not so poor as long as only the effect of mixing is considered.

7.

For the sake of simplicity, let us assume that $u(\sigma', \sigma'')$ is symmetric with respect to σ' and σ'', and further that all the atoms are equivalent. The variation of free energy when f is varied by the amount δf is given by

$$\begin{aligned}
&\delta F = \delta U - T\delta S \\
&= \frac{1}{2}Nz\sum_{\sigma'}\sum_{\sigma''} u\left(\sigma',\sigma''\right)\left\{f\left(\sigma'\right)\delta f\left(\sigma''\right) + f\left(\sigma''\right)\delta f\left(\sigma'\right)\right\} + NkT\sum_{\sigma}\delta f(\sigma)\log f(\sigma) \\
&+ NkT\sum_{\sigma}\delta f(\sigma) \\
&= Nz\sum_{\sigma'}\sum_{\sigma''} u\left(\sigma',\sigma''\right) f\left(\sigma''\right)\cdot\delta f\left(\sigma'\right) + NkT\sum_{\sigma'}\log f\left(\sigma'\right)\cdot\delta f\left(\sigma'\right), \qquad (1)
\end{aligned}$$

where the symmetry of $u, u\left(\sigma',\sigma''\right) = u\left(\sigma'',\sigma'\right)$, and the normalization condition of f:

$$\sum_{\sigma}\delta f = 0 \qquad (2)$$

have been taken into account. The equilibrium f is to be determined by

$$\delta F + A\sum_{\sigma'}\delta f\left(\sigma'\right) = 0 \qquad (3)$$

where A is a Lagrange multiplier. Inserting (1) into (3) gives

$$z\sum_{\sigma''} u\left(\sigma',\sigma''\right) f\left(\sigma''\right) + kT\log f\left(\sigma'\right) + \alpha = 0, \quad (\alpha = A/N)$$

or

$$f\left(\sigma'\right) = C\exp\left[-\frac{z}{kT}\sum_{\sigma''} u\left(\sigma',\sigma''\right) f\left(\sigma''\right)\right] \qquad (4)$$

where C is a normalization constant. The foregoing is just the equation we are seeking.

NOTE 1: Without making such an assumption concerning the symmetry of u, one proceeds in the following way: Looking upon one atom as the center, which shall be denoted by 0, and numbering its neighbors by l, one should write the interaction energy as

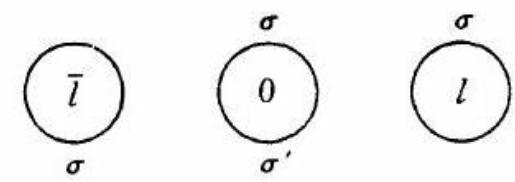
$$U = \frac{1}{2}N\sum_{l=1}^{z}\sum_{\sigma_0}\sum_{\sigma_l} u_{0l}\left(\sigma_0,\sigma_l\right) f\left(\sigma_0\right) f\left(\sigma_l\right)$$

since in general the interaction will depend on the direction of the line which connects the neighbor pair, as well as their internal states. Varying this one gets

$$\delta U = \frac{1}{2}N\sum_{l=1}^{z}\sum_{\sigma_0}\sum_{\sigma_l} u_{0l}\left(\sigma_0,\sigma_l\right)\left\{f\left(\sigma_l\right)\delta f\left(\sigma_0\right) + f\left(\sigma_0\right)\delta f\left(\sigma_l\right)\right\} \qquad (5)$$

If the crystal consists only of equivalent sites, it has necessarily a symmetry of inversion. Let the site which is derived by the inversion from l be denoted by l, then $u_{0l}\left(\sigma,\sigma'\right) = u_{0\bar{l}}\left(\sigma'\sigma\right)$. Therefore (5) can be transformed to

$$\begin{aligned}
\delta U &= \frac{1}{2}N\left\{\sum_{l=1}^{z}\sum_{\sigma}\sum_{\sigma'} u_{0l}\left(\sigma,\sigma'\right) f\left(\sigma'\right)\delta f(\sigma) + \sum_{l=1}^{z}\sum_{\sigma}\sum_{\sigma'} u_{0l}\left(\sigma',\sigma\right) f\left(\sigma'\right)\delta f(\sigma)\right\} \\
&= \frac{1}{2}N\left\{\sum_{l=1}^{z}\sum_{\sigma}\sum_{\sigma'}\left\{u_{0l}\left(\sigma,\sigma'\right) f\left(\sigma'\right) + u_{0l}\left(\sigma,\sigma'\right) f\left(\sigma'\right)\right\}\delta f(\sigma)\right\} \\
&= N\sum_{l=1}^{z} u_{0l}\left(\sigma,\sigma'\right) f\left(\sigma'\right)\cdot\delta f(\sigma)
\end{aligned}$$



Notice that the summation over l is equivalent to that over l. Therefore one obtains an equation for f,

$$f(\sigma) = C \exp\left[-\frac{1}{kT}\sum_{l=1}^{2} u_{0l}\left(\sigma, \sigma'\right) f\left(\sigma'\right)\right] \tag{6}$$

which is a more general form of equation (4).

Note 2: One can apply this method to the case where the states of the atoms or the molecules are continuous. In that case one has only to replace the summation over the states by an integration. As an example, the rotational phase transition may be mentioned. In certain molecular crystals, molecules start to rotate above a certain critical temperature, so that an anomalous heat capacity shows up in a similar way as in the alloys of AB type.

8.

Ising's model is the case where the variable σ takes only the values ± 1 and the interaction is given explicitly by

$$u\left(\sigma, \sigma'\right) = -J\sigma\sigma' \tag{1}$$

Any function $f(\sigma)$ of σ takes only two values, $f(1)$ and $f(-1)$. Hence we can represent it by

$$f(\sigma) = \frac{1}{2}\{f(1) + f(-1)\} + \sigma\frac{1}{2}\{f(1) - f(-1)\} \equiv a + b\sigma.$$

One writes, therefore, for the probability $f(\sigma)$ in the solution to the foregoing problem,

$$f(\sigma) = \frac{1}{2}(1 + X\sigma) \tag{2}$$

so that (4) in the foregoing solution becomes

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}(1 + X\sigma) &= C \exp\left[\frac{zJ}{2kT}\sum_{\sigma'}\sigma\sigma'\left(1 + X\sigma'\right)\right] \\ &= C \exp\left\{\frac{zJ\sigma}{kT}X\right\}\end{aligned} \tag{3}$$

where use has been made of the identities: $\sum\limits_{\sigma'}\sigma' = 0, \sum\limits_{\sigma'}\left(\sigma'\right)^2 = \sum 1 = 2$. From (3), it follows that
or

$$\sum_{\sigma}\frac{1}{2}(1 + X\sigma) = 1 = C\left(\mathrm{e}^{zJX/kT} + \mathrm{e}^{-zJX/kT}\right)$$

$$\sum_{\sigma}\frac{1}{2}\sigma(1 + X\sigma) = X = C\left(\mathrm{e}^{zJX/kT} - \mathrm{e}^{-zJX/kT}\right)$$

$$X = \tanh(zJX/kT)$$

a result which is identical with (5.9).

9.

Put $x = 0$ at the surface of the metal and let $\varphi(x)$ be the electric potential. If the electron gas outside the metal is so rarefied that it can be treated classically, then the electronic density at x is given by

$$n(x) = n_0 \exp\{\mathrm{e}\varphi(x)/kT\} = n_0 \exp\{-V/kT\} \tag{1}$$

where the potential is assumed to be zero at $x = 0$. The potential energy for an electron is given by $V(x) = -e\varphi(x)$. This $V(x)$ increases as x increases from 0 toward infinity. Then $V(\infty) = \infty$, because $n(\infty) = 0$, and $V'(\infty) = 0$, because the electric field should vanish as $x \to \infty$. In terms of V, equation (5.12), i.e.,

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} = 4\pi e n(x) = 4\pi e n_0 \exp\{e\varphi(x)/kT\}$$

can be written as

$$V'' = -4\pi e^2 n_0 \mathrm{e}^{-V/kT} \tag{2}$$

Multiplying the foregoing by V' and integrating it, using the boundary conditions given above, one obtains

$$\frac{1}{2}\left(V'\right)^2 = 4\pi n_0 e^2 kT \mathrm{e}^{-V/kT}$$

from which it follows that

$$V' = \left(8\pi n_0 e^2 kT\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{e}^{-V/2kT}$$

Integrating this result once again, one gets

$$\mathrm{e}^{V/2kT} = \left(\frac{2\pi n_0 e^2}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} (x + x_0) \tag{3}$$

Since we have assumed that $V(0) = 0$, on substituting $x = 0$ in (3), one obtains the value of the integration constant x_0:

$$x_0 = \left(\frac{kT}{2\pi n_0 e^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

Hence (3) can be rewritten as $\exp(V/2kT) = x/x_0 + 1$, from which

$$V = 2kT \log \frac{x + x_0}{x_0} \tag{5}$$

On substituting this in (1), one finally obtains:

$$n(x) = n_0 \left(\frac{x_0}{x + x_0}\right)^2 \tag{6}$$

Note: The constant x_0 here is a counterpart of the Debye length which was introduced in the note to example 3.

10.

From (5.28) we have

$$\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial e_\beta} = -\frac{e_\alpha}{D}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\kappa}\left(\frac{\kappa}{1+\kappa a}\right)\cdot\frac{\partial \kappa}{\partial e_\beta} \tag{1}$$

By differentiating the definition (5.25), i.e.,

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{DkTV}\sum_\gamma e_\gamma^2$$

with respect to e_β, one obtains

$$\frac{\partial \kappa}{\partial e_\beta} = \frac{1}{2\kappa}\frac{\partial \kappa^2}{\partial e_\beta} = \frac{4\pi e_\beta}{\kappa DkTV}$$

Substituting this in (1), one sees that (1) is symmetric with respect to e_α and e_β: that is,

$$\partial\psi_\alpha/\partial e_\beta = \partial\psi_\beta/\partial e_\alpha$$

Note: The integration of (5.29) to obtain F_{el} is justified by the fulfillment of this symmetry relation. If this relation turns out inconsistent with a certain approximation method, then that method may not be satisfactory. [See for example:Fowler-Guggenheim; StatisticalThermodynamics (Cambridge Univ. Press, 1939) pp. 392, 409.]

11.

The number density n at the position r is the average of the quantity

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N}\delta\left(r - r_i\right)$$

Taking account of the fact that the distribution function $F_N\{N\}$ is symmetric with respect to the coordinates $r_1, ..., r_N$, one can calculate this average as follows:

$$\begin{aligned} n = \langle n(\boldsymbol{r})\rangle &= \int\cdots\int\sum_{i=1}^{N}\delta\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i\right)\cdot F_N\{N\}\mathrm{d}\{N\} \\ &= N\int\cdots\int\delta\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1\right)F_N\{N\}\mathrm{d}\{N\} \\ &= N\int\delta\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\int\cdots\int F_N\{N\}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\cdots\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N = \int\delta\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 F_1\left(\boldsymbol{r}_1\right) \\ &= F_1(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{1}$$

In the case of a liquid, n is a constant independent of r, and hence $F_1(r)$ does not depend on r.

In quite a similar fashion one can calculate the average of the interaction

$$U = \sum_{i<j}\sum_i u\left(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j\right)$$

Since the summation here gives $\binom{N}{2}$ terms of the same form,

$$\begin{aligned}\langle U\rangle &= \int\cdots\int \sum_{i<j}\sum_{i} u\left(r_i, r_j\right) F_N\{N\}\mathrm{d}\{N\} \\ &= \binom{N}{2}\iint u\left(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\int \ldots \int \boldsymbol{F}_N\{N\}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_3\cdots\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \\ &= \frac{1}{2}\iint u\left(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\boldsymbol{F}_2\left(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\right). \end{aligned} \tag{2}$$

Replacing $u\left(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\right)$ by $\delta\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1\right)\delta\left(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_2\right)$ gives

$$\langle vv'\rangle \equiv \left\langle \sum_i\sum_j \delta\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i\right)\mathrm{d}v\times\delta\left(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_j\right)\mathrm{d}v'\right\rangle = F_2\left(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'\right)\mathrm{d}v\ \mathrm{d}v' \tag{3}$$

This is the average of the product of the numbers of the particles which exist at the same time in the volume elements $\mathrm{d}v$ and $\mathrm{d}v'$ around $\boldsymbol{r}$ and $\boldsymbol{r}'$ respectively. Hence the equation

$$\frac{F_2\left(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'\right)\mathrm{d}v'}{F_1(\boldsymbol{r})} = \frac{F_2\left(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'\right)\mathrm{d}v'}{n}$$

gives us the expectation value for the number of particles one will find in $\mathrm{d}v'$ when we know that there is a particle situated at r. This value approaches $n\ \mathrm{d}v'$ in the case of a liquid as $|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|$ becomes sufficiently large. Hence

$$\lim_{r-r'|\to\infty} F_2\left(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'\right) = n^2$$

Therefore, one can define a function g which represents the spatial correlation of the particles by

$$F_2\left(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'\right) = n^2 g\left(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}\right) \tag{4}$$

From the limiting property mentioned above,

$$\lim_{|r|\to\infty} g(r) = 1$$

In terms of g, (2) can be rewritten as

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2}\int\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{n}^2\int u\left(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1\right)g\left(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \\ &= \frac{1}{2}V\boldsymbol{n}^2\int u(\boldsymbol{r})g(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \frac{N^2}{2V}\int u(\boldsymbol{r})g(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \end{aligned} \tag{5}$$

12

Making the transformation stated in the hint, one finds

$$\begin{aligned} Q_N &= \frac{1}{N!}\int\cdots\int_V \exp\left\{-\frac{1}{kT}U\left(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N\right)\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \\ &= \frac{\alpha^{3N}}{N!}\int\cdots\int_{V'} \exp\left\{-\frac{1}{kT}U\left(\alpha\boldsymbol{r}'_1, \cdots, \alpha\boldsymbol{r}'_N\right)\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}'_N \end{aligned} \tag{1}$$

Since $V = \alpha^3 V'$

$$\frac{\partial Q_N}{\partial V} = \left(\frac{\partial Q_N}{\partial \alpha} / \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\alpha}\right)_{\alpha=1} = \left[\frac{\partial Q_N}{\partial \alpha} / \frac{3V}{\alpha}\right]_{\alpha=1} = \frac{1}{3V}\left[\frac{\partial Q_N}{\partial \alpha}\right]_{\alpha=1} \tag{2}$$

Therefore

$$\begin{aligned}\frac{\partial Q_N}{\partial V} &= \frac{N}{V}Q_N - \frac{1}{3N!V}\int\cdots\int \frac{1}{kT}\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_i}\cdot\boldsymbol{r}_i \exp\left\{-\frac{U}{kT}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \\ &= \frac{N}{V}Q_N - \frac{1}{3kTN!V}\int\cdots\int\sum_{i<j}\sum_{ij}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r_{ij}}\exp\left\{-\frac{U}{kT}\right\}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \end{aligned} \tag{3}$$

where use has been made in the second line of the fact that

$$U = \sum_{i<j} u\left(r_{ij}\right)$$

Substituting the normalized distribution function (5.37), i.e.,

$$F_N\{N\} = \frac{1}{Q_N N!}\exp\left\{-\frac{1}{kT}U\right\}$$

in the foregoing, and using definition (5.34), one obtains

$$\begin{aligned} p = kT\frac{\partial \log Q_N}{\partial V} &= nkT - \frac{1}{3V}\int\cdots\int\sum_{i<j}\sum_{ij}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r_{ij}}F_N\{N\}\mathrm{d}\{N\} \\ &= nkT - \frac{1}{6V}\iint\ \mathrm{d}r_1\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 r_{12}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r_{12}}F_2\left(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2\right) \\ &= nkT - \frac{N^2}{6V^3}\iint\ \mathrm{d}r_1\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 r_{12}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r_{12}}g\left(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1\right) \\ &= nkT - \frac{n^2}{6}\int r\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}g(r)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= nkT - \frac{2\pi}{3}n^2\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}g(r)\cdot r^3\ \mathrm{d}r \end{aligned}$$

13

One proceeds in the same way as in the solutions to problems 2 and 3. Equation (2) in the solution to problem 2 determines the sublattice magnetizations. The magnetization vectors are parallel to their respective molecular fields:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{M}_\mathrm{a} // \boldsymbol{H}'_\mathrm{a} &= \boldsymbol{H} - q_2\boldsymbol{M}_\mathrm{a} - q_1\boldsymbol{M}_\mathrm{b} \\ \boldsymbol{M}_\mathrm{b} // \boldsymbol{H}'_\mathrm{b} &= \boldsymbol{H} - q_1\boldsymbol{M}_\mathrm{b} - q_2\boldsymbol{M}_\mathrm{a}\end{aligned} \tag{1}$$

and their magnitudes are given by

$$M_\mathrm{a} = \frac{1}{2}ng\mu_\mathrm{B}SB_S\left(g\mu_\mathrm{B}SH'_\mathrm{a}/kT\right), \quad M_\mathrm{b} = \frac{1}{2}ng\mu_\mathrm{B}SB_S\left(g\mu_\mathrm{B}SH'_\mathrm{b}/kT\right) \tag{2}$$

If one puts $\boldsymbol{H} = 0$ in the foregoing, then $\boldsymbol{M}_\mathrm{a}$ and $\boldsymbol{M}_\mathrm{b}$ are antiparallel to each other and their magnitudes are given by

$$M_{\mathrm{a}} = -\frac{1}{2} n g \mu_{\mathrm{B}} S B_S \left(\frac{g \mu_{\mathrm{B}} S}{kT} \left(q_2 M_{\mathrm{a}} + q_1 M_{\mathrm{b}} \right) \right)$$
$$M_{\mathrm{b}} = -\frac{1}{2} n g \mu_{\mathrm{B}} S B_S \left(\frac{g \mu_{\mathrm{B}} S}{kT} \left(q_1 M_{\mathrm{a}} + q_2 M_{\mathrm{b}} \right) \right) \tag{3}$$

respectively. Expanding the right hand side of the foregoing series under the assumption of small M so that one can use the expansion formula (4) of the solution to problem 9, Chapter 2, one finds

$$\left.\begin{aligned} M_{\mathrm{a}} &= -\tfrac{C}{2T} \left(q_2 M_{\mathrm{a}} + q_1 M_{\mathrm{b}} \right) + \gamma \left(q_2 M_{\mathrm{a}} + q_1 M_{\mathrm{b}} \right)^3 + \cdots \\ M_{\mathrm{b}} &= -\tfrac{C}{2T} \left(q_1 M_{\mathrm{a}} + q_2 M_{\mathrm{b}} \right) + \gamma \left(q_1 M_{\mathrm{a}} + q_2 M_{\mathrm{b}} \right)^3 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

(cf. (4) of the solution to problem 2, and (3) and (4) of the solution to problem 3, Chapter 5), where γ is a certain positive constant. Substituting $M_{\mathrm{a}} = -M_{\mathrm{b}} = M'$ in (4) gives

$$M' \left\{ 1 - \frac{C}{2T} \left(q_1 - q_2 \right) \right\} = -\gamma \left(q_1 - q_2 \right) M'^3 + \ldots \tag{5}$$

If one has

$$q_1 > q_2 \tag{6}$$

then at temperatures

$$T < T_{\mathrm{N}} \equiv \frac{1}{2} C \left(q_1 - q_2 \right) \tag{7}$$

the coefficients of both sides of (5) are negative, so that there is a real solution $M' \neq 0$. Therefore, (6) is a condition for an anti-ferromagnetic spin ordering and the Nel temperature is given by T_{N} of (7).

Note 1: T_{N} of (7) is different from θ of (5), solution to problem 3, so long as $q_2 \neq 0$.

Note 2: If $q_1 < q_2$, contrary to (6), there is no real colution $M' \neq 0$ at $T < T_{\mathrm{N}}$ as can be seen from (5). That is, there can be no anti-ferromagnetic ordering. Since the condition $0 < q_1 < q_2$ means that the interaction in the same sub-lattice a has a tendency to align its spins anti-parallel, it is evident that the ordering presupposed could not occur. (If the spins in a have a tendency to align parallel, then $q_2 < 0$: if the spins of a and b tend to align anti-parallel, then $q_1 > 0$. Therefore, $q_1 - q_2 > 0$.)

14.

Consider first the case $\boldsymbol{M}' \perp \boldsymbol{H}$. Then the molecular fields prevailing at the sublattices a and b are given, respectively, by

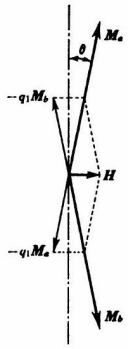
$$\boldsymbol{H}'_{\mathrm{a}} = \boldsymbol{H} - q_2 M_{\mathrm{a}} - q_1 M_{\mathrm{b}}$$
$$\boldsymbol{H}'_{\mathrm{b}} = \boldsymbol{H} - q_1 M_{\mathrm{a}} - q_2 M_{\mathrm{b}} \tag{1}$$

Since

$$H'_{\mathrm{a}} // M_{\mathrm{a}}, \quad \boldsymbol{H}'_{\mathrm{b}} // M_{\mathrm{b}} \tag{2}$$

the relation between these vectors will be as shown in the figure. Note that $-q_1 M_{\mathrm{b}} + \boldsymbol{H}$ is parallel to M_{a}, and $-q_1 M_{\mathrm{a}} + \boldsymbol{H}$ is parallel to $\boldsymbol{M}_{\mathrm{b}}$. If one writes θ for the angle shown in

the figure and also puts $|M_\mathrm{a}| = M'$, then one has $2\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{H}/\boldsymbol{M}'\boldsymbol{q}_1$. The total magnetization $\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_\mathrm{a} + \boldsymbol{M}_\mathrm{b}$ lies parallel to $\boldsymbol{H}$ and its magnitude is given by



$$M = 2M'\theta = H/q_1$$

Hence the perpendicular susceptibility $\chi_\perp$ is

$$\chi_\perp = 1/q_1 \tag{3}$$

Next consider the case $\boldsymbol{M}'//\boldsymbol{H}$. Here one has to deal with

$$\begin{aligned} M_\mathrm{a} &= \frac{1}{2} n g \mu_\mathrm{B} S B_\mathrm{S} \left(\frac{g\mu_\mathrm{B} S}{kT} \left(H - q_2 M_\mathrm{a} - q_1 M_\mathrm{b} \right) \right), \\ M_\mathrm{b} &= \frac{1}{2} n g \mu_\mathrm{B} S B_S \left(\frac{g\mu_\mathrm{B} S}{kT} \left(H - q_1 M_\mathrm{a} - q_2 M_\mathrm{b} \right) \right) \end{aligned} \tag{4}$$

instead of (3), solution to problem 13.H is so small that M_a and M_b are both nearly equal to M'. Putting, therefore,

$$M_\mathrm{a} = M' + \Delta M_\mathrm{a}, \quad M_\mathrm{b} = -M' + \Delta M_\mathrm{b} \tag{5}$$

substituting these in (4), expanding the function B_S and retaining first order terms in $H, \Delta M_\mathrm{a}$ or ΔM_b, one finds the following two equations:

$$\begin{aligned} \Delta M_\mathrm{a} =& \frac{n}{2k} \frac{g^2 \mu_\mathrm{B}^2 S^2}{T} B'_S \left(\frac{g\mu_\mathrm{B} S}{kT} \left(q_1 - q_2 \right) M' \right) \left(-q_2 \Delta M_\mathrm{a} - q_1 \Delta M_\mathrm{b} + H \right) \\ \Delta M_\mathrm{b} =& \frac{n}{2k} \frac{g^2 \mu_\mathrm{B}^2 S^2}{T} B'_S \left(\frac{g\mu_\mathrm{B} S}{kT} \left(q_1 - q_2 \right) M' \right) \left(-q_1 \Delta M_\mathrm{a} - q_2 \Delta M_\mathrm{b} + H \right) \end{aligned} \tag{6}$$

Since the increment in magnetization $\Delta\boldsymbol{M}$ in the direction of $\boldsymbol{M}'$ is the algebraic sum of ΔM_a and ΔM_b, one has only to add the two equations of (6) to obtain

$$\Delta M \equiv \Delta M_\mathrm{a} + \Delta M_\mathrm{b} = \frac{C}{2T} \frac{3S}{S+1} B'_S \cdot \left\{ - \left(q_1 + q_2 \right) \Delta M + 2H \right\}$$

thus

$$\chi = \frac{\Delta M}{H} = \frac{3CS}{S+1} B'_s / \left\{ T + \frac{1}{2} \left(q_1 + q_2 \right) \frac{3CS}{S+1} B'_s \right\} \tag{7}$$

where for the sake of simplicity we put

$$B'_S \equiv B'_S \left(\frac{g\mu_\mathrm{B} S}{kT} \left(q_1 - q_2 \right) M' \right) \tag{8}$$

As $T \to 0, B'_{\mathrm{S}} \to 0$, and hence $\chi_{//} \to 0$. On the other hand, as $T \to T_{\mathrm{N}}, M' \to 0$ and hence $B''_S \to (S+1)/3S$. This means that

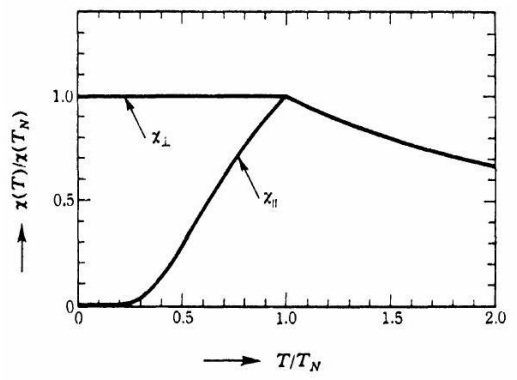
$$\chi_{//} \to \frac{C}{T_{\mathrm{N}} + \frac{1}{2}(q_1 + q_2)C} = \frac{C}{\frac{1}{2}(q_1 - q_2)C + \frac{1}{2}(q_1 + q_2)C} = \frac{1}{q_1}$$

a result which coincides with (3).

Note: At $T > T_{\mathrm{N}}, \chi$ is given by (5), solution to problem 3, that is

$$\chi = \frac{C}{\left\{T + \frac{1}{2}(q_1 + q_2)C\right\}}$$

a result which coincides with $\chi_{//}$and $\chi_{\perp}$ at $T = T_{\mathrm{N}}$. Hence, if one plots the susceptibility against temperature one obtains a figure such as the one shown. The observed susceptibilities of real anti-ferromagnetic substances (e.g., MnF_2) follow a general trend in agreement with this result.



15.

We may classify the atoms of a binary alloy into two species such that A atoms situated on the sublattice a, and B atoms on the sublattice b are called r atoms (right atoms), and the B's on a and the A's on b are called w atoms (wrong atoms). Then the interaction between neighboring r atoms or w atoms is $-J$ while that between an r atom and a w atom is J. Therefore, if r is made to correspond to an Ising spin of $\sigma = 1$ and w to a spin of $\sigma = -1$, the interaction energy of the alloy can be written in the form

$$\mathscr{H}_{\mathrm{alloy}} = -J \sum^{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j. \tag{1}$$

The definition of the degree of long-range order X can be written as

$$X = \left(\begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathrm{B} \\ \mathrm{b} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \mathrm{B} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{b} \end{bmatrix} \right) / N = (N_{\mathrm{r}} - N_{\mathrm{w}}) / N \equiv (N_+ - N_-) / N$$

From (1) and (2) one can write the partition function of an alloy in the form

$$Z_{\mathrm{A}}(X, T) = \sum_{N_- - N_+ = NX} \exp\left(-\mathscr{H}_{\mathrm{alloy}} / kT\right) \tag{2}$$

where the summation is to be made over the values ± 1 of each of the $\sigma_i (i = 1, ..., N)$ but with the restriction that

$$N_+ - N_- = \sum_j \sigma_j \tag{3}$$

should be equal to the given value NX.

On the other hand, the partition function of the Ising spin system can be transformed in the following way:

$$\begin{aligned} Z_{\mathrm{I}} &= \sum \exp\left\{-\frac{g\mu_{\mathrm{B}}H}{kT}\sum\sigma_j - \frac{J}{kT}\sum^{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j\right\} \\ &= \sum_{N'=0}^{N}\exp\left(-\xi N'\right)\sum_{N_+-N_-=N'}\exp\left\{-\frac{J}{kT}\sum^{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j\right\} \\ &= \sum_{N'=0}^{N}\lambda^{N'}Z_{\mathrm{A}}(X,T) \quad (X = N'/N) \end{aligned}$$

where χ signifies

$$\lambda \equiv \mathrm{e}^{-\xi} \equiv \exp\left(-g\mu_{\mathrm{B}}H/kT\right)$$

Therefore, if one knows Z_1 as a function of H and T, and hence as a function of λ and T, then one can derive $Z_{\mathrm{A}}(X,T)$ as the coefficients of λ^{NX} in the power series expansion for the function Z_1. That is,

$$Z_{\mathrm{A}}(X,T) = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\oint Z_{\mathrm{I}}(\lambda,T)\frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda^{NX+1}}$$

This Cauchy intergration is to be carried out along a path which circumscribes the origin.

16.

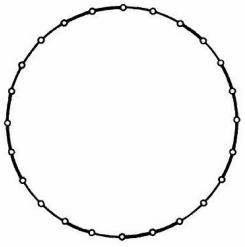
Putting $J/kT = \beta$, one can write the partition function in the following way:

$$\begin{aligned} \mathrm{Z} &= \sum_{\sigma_1=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}\exp\left\{\beta\sum\sigma_j\sigma_{j+1}\right\} \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}\Pi\left(\cosh\beta + \sigma_j\sigma_{j+1}\sinh\beta\right) \end{aligned} \tag{1}$$

where use has been made of the relation

$$\exp\left(a\sigma\sigma'\right) = \left\{\begin{array}{ll} \mathrm{e}^{a} & (\sigma\sigma' = 1) \\ \mathrm{e}^{-a} & (\sigma\sigma' = -1) \end{array}\right\} = \cosh a + \sigma\sigma'\sinh a$$

which is valid because the product $\sigma\sigma'$ takes on only one of the two values ±1.



If one expands the product in (1), one gets a sum of terms, each of which is a product of the form $(\cosh\beta)^{N-p}(\sinh\beta)^{p}\left(\sigma_i\sigma_{i+1}\right)\ldots\left(\sigma_j\sigma_{j+1}\right)$. These terms may be represented graphically by heavy and light links making up the ring, the heavy one representing, say, the factor $\sigma\sigma'\sinh\beta$ and the light one representing the other factor $\cosh\beta$. If, in this representation, there is a

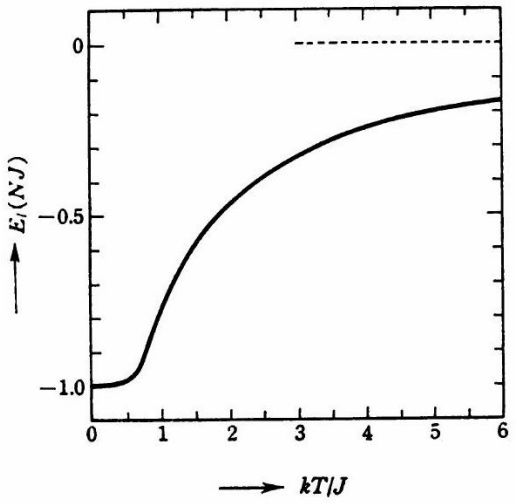
site which is a joint between a heavy and a light link, then its spin occurs only once and the summation, to be taken over the two values (± 1) of the spin will make the product vanish. As for a site which is a joint between two heavy links, its spin occurs squared and may be replaced by 1 because $\sigma^2 = 1$. It will then be clear that in order that a product makes a contribution, the chain in heavy links, if it exists should have no ends. Therefore, the only terms that do not vanish are the first term $(\cosh \beta)^N$ and the last term $(\sinh \beta)^N$. Hence

$$Z = 2^N \left\{ (\cosh \beta)^N + (\sinh \beta)^N \right\} \tag{2}$$

As long as $\beta \neq \infty (T \neq 0), \cosh \beta > \sinh \beta$. Hence if $N \gg 1, (\cosh \beta)^N \gg (\sinh \beta)^N$, so that one can put

$$Z = 2^N (\cosh \beta)^N \tag{3}$$

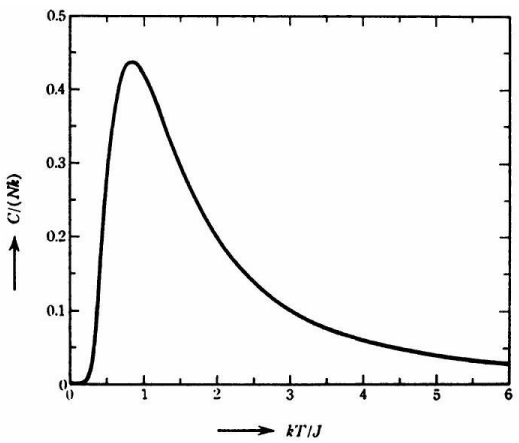
From this one derives for the free energy



$$F = -NkT \log \left\{ 2 \cosh \frac{J}{kT} \right\} \tag{4}$$

so that the energy and the heat capacity are

$$\begin{aligned} E &= \frac{\partial}{\partial T^{-1}} \frac{F}{T} \\ &= -NJ \tanh \frac{J}{kT} \\ C &= \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} \\ &= \frac{NJ^2}{kT^2} / \cosh^2 \frac{J}{kT} \end{aligned}$$



Plots of these quantities against T are shown in the figures.

17.

Assume that the polymer molecules are numbered and are placed on an array of sites one by one according to their numbers. If the number of ways to place the l-th polymer molecule after one has placed the first $l-1$ molecules is called v_l, then the number of ways to place all of the polymer molecules on the lattice is given by $v_1 v_2 ... v_{N_2}$. However, in reality, the polymer molecules are all of equivalent structure, so that one cannot actually distinguish one configuration from another which can be derived through a permutation of the polymers. Hence, to get the correct number one must divide the foregoing by the total number of permutations:

$$W = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} v_i \tag{1}$$

In order next to get an expression for v_l, one assumes the structural units of each of the polymers to be numbered along the chain as $1, 2, ..., r$ and places them one by one according to their numbers. One can place the first unit on any vacant site. The number of ways to place it is, therefore, $N - r(l-1)$. The second unit has to be placed on one of the vacant z sites which are the nearest neighbors to the first unit. If one makes the approximation that one can replace the probability of finding a neighboring site occupied by the polymers one has already placed, by the probability one would get if the whole structural units of the $l-1$ polymers were distributed randomly over the lattice, one obtains $z[1 - r(l-1)/N]$ for the number of the ways. The third unit has to be placed on one of the vacant sites which are the nearest neighbors to the second unit. One of these has already been occupied by the first unit. Taking this into account and proceeding in the same way as before, one obtains $(z-1)[1 - r(l-1)/N]$ ways of placing the third unit. The fourth unit may happen to be placed on a site which is the nearest neighbor to the first. However, let us neglect this possibility. Then the situation is quite the same as for the third. Therefore one finally obtains

$$v_l = \frac{N}{\sigma} z(z-1)^{r-2} \left[1 - \frac{r(l-1)}{N}\right]^r \tag{2}$$

In this expression we have introduced a factor σ^{-1}. This is because it does not matter from which end of a polymer molecule one starts the above procedure. Substituting (2) in (1) gives

$$W = \frac{z^{N_2}(z-1)^{N_2(r-2)}}{N_2!\sigma^{N_2}} N^{N_2} \prod_{i=1}^{N_2} \left[1 - \frac{r(-1)}{N}\right]^r$$
$$= \frac{z^{N_2}(z-1)^{N_2(r-2)}}{N_2!\sigma^{N_2}} N^{-(r-1)N_2} \left\{ r^{N_2} \frac{(N/r)!}{(N_1/r)!} \right\}^r .$$

This is the expression which is given in the problem. We have used here the relation $N = N_1 + rN_2$.

When one has placed all the polymers in the way described above, one only has to fill in all the remaining vacancies with solute molecules. Therefore the configuration of the whole solution is determined solely by the configuration of the polymers and hence the entropy of the solution is given by $S = k \log W$. Inserting here the above expression of W and employing Stirling's formula one obtains

$$S(N_1, N_2) = N_2 k \log \frac{z(z-1)^{r-2}}{\sigma \mathrm{e}^{r-1}} - k \left\{ N_1 \log \frac{N_1}{N} + N_2 \log \frac{N_2}{N} \right\} \tag{3}$$

The entropy before mixing is $S(0, N_2) + S(N_1, 0)$, which, inserted with (3), becomes

$$S(0, N_2) + S(N_1, 0) = S(0, N_2)$$
$$= N_2 k \log \frac{z(z-1)^{r-2}}{\sigma \mathrm{e}^{r-1}} + k N_2 \log r$$

Therefore the mixing entropy, which is the increase in entropy by mixing, is given by

$$\Delta S = -k \left(N_1 \log \frac{N_1}{N} + N_2 \log \frac{rN_2}{N} \right) \tag{4}$$
$$= -k \left(N_1 \log \phi_1 + N_2 \log \phi_2 \right)$$

Note: Thermodynamic properties of polymer solutions may be treated on the basis of the mixing entropy derived here. The details are given in solution to problem 39, Chapter 4, vol. 1.

18.

It is evident that both the distribution of electrons and the electrostatic potential is spherically symmetric around the point charge. Note that $\varphi(r)$ obeys Poisson's equation

$$\nabla^2 \varphi = 4\pi e (n - n_0) \tag{1}$$

everywhere (except at the origin) and satisfies the boundary conditions:

$$\varphi(r) \sim ze/r \quad \text{as} \quad r \to 0 \tag{2}$$

and

$$\varphi(r) \to 0 \quad \text{as} \quad r \to \infty.$$

(i) According to Boltzmann's distribution law

$$n = n_0 \exp(e\varphi/kT) \tag{3}$$

where we have taken n_0 as a constant factor because $n(r)$ should tend to n_0 as $r \to \infty$. Substituting this in (1) gives

$$\nabla^2\varphi = 4\pi e n_0[\exp(e\varphi/kT) - 1]$$

Let us look for the solution in a region sufficiently far from the point charge. Since $e\varphi/kT \ll 1$ there, we can expand the exponential function and retain terms up to those of the second order. Thus we find

$$\nabla^2\varphi = \kappa^2\varphi, \quad \kappa^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{kT} \tag{4}$$

The spherically symmetric solution which satisfies (2′) is

$$\varphi(r) = A\frac{\mathrm{e}^{-\kappa r}}{r} \tag{5}$$

From (2) it follows that $A = ze$ and hence finally

$$\varphi(r) = \frac{ze}{r}\exp(-\kappa r)$$

The distribution of electrons can be derived in the following way:
From (1) and (4) we have $4\pi e\,(n - n_0) = \kappa^2\varphi$. Substituting (5′) gives

$$n = n_0 + z\kappa^2\mathrm{e}^{-\kappa r}/4\pi r$$

(ii) Sufficiently far away from the origin there are many electrons in a region across which the potential energy varies by a very much smaller amount than the average kinetic energy. Under these circumstances one can estimate the number of electronic states by putting it equal to the volume of the phase space. Since at 0°K the electrons occupy the lowest possible states,

$$n(r) = 2 \cdot \frac{4\pi}{3}P(r)^3/h^3 \tag{6}$$

where the factor 2 has been introduced in order to take into account the two possible states of the electronic spin. $P(r)$ here means the maximum momentum the electrons have in the neighborhood of the point r. This quantity is determined through the condition (of equilibrium) that the maximum energy of the electrons (which is the Fermi potential at 0°K) is constant throughout:

$$\frac{1}{2m}P(r)^2 - e\varphi = \frac{1}{2m}P_\infty^2 \tag{7}$$

By use of the condition $n(\infty) = n_0$ and of (6), it follows that

$$n_0 = \frac{8\pi}{3h^3}P_\infty^3 \tag{8}$$

Eliminating $P(r)$ from (6) and (7) gives

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3}\left[P_\infty^2 + 2me\varphi(r)\right]^{\frac{3}{2}} \tag{9}$$

Expanding the right hand side of (9) in powers of $2me\varphi/P_\infty^2$, which may be assumed to be far smaller than 1 except in regions very near the origin, retaining terms up to the first order in φ and taking (8) into account, one obtains

$$n(r) = n_0 + \frac{me}{\pi\hbar^2}\left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\varphi \tag{9'}$$

Substituting this in (1) gives

$$\nabla^2\varphi = q^2\varphi, \quad q^2 = 4\frac{me^2}{\hbar^2}\left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{10}$$

The solution is, therefore, expression (5) or (5') with κ replaced by q. One can obtain the electronic distribution by just substituting this φ in (9′).

Note: From expression (5′) one can see that the point charge ze is screened by the electrons. The characteristic inverse length appearing there is called the screening constant. The factor κ of (4) is Debye's screening constant and q of (10) is Thomas-Fermi's screening constant. The fact is, however, that though the method described in (ii) is that of Thomas-Fermi, it was Mott who first derived (10). So one might better call q Mott's screening constant. He developed the analysis described in (ii) in order to understand the behavior of the electric field arounds an impurity atom which is substituted in a metal. If the host metal is a mono-valent one, such as Cu, Ag or Au and the substitute atom is a di-valent one, such as Zn, or a tri-valent one, such as Al, one has to use the values $z = 1$ or 2 respectively. The numerical value of $1/q$ in these examples is about 0.6Å. (See Mott and Jones, Theory of Metals and Alloys, 1936, p. 86.) It has been noticed by many authors that this Thomas-Fermi screening theory is not sufficient to account for the actual behavior of many alloys. It seems that the wave nature of metallic electrons can by no means be neglected.

19.

First, $W(X)$ has already been calculated in example 2 as

$$W(X) = \sum_{(X)} 1 = \left[\left(\frac{1}{2}N\right)!/\left\{\frac{1}{4}N(1+X)!\frac{1}{4}N(1-X)!\right\}\right]^2. \tag{1}$$

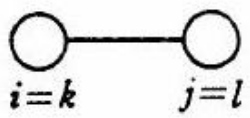
Next, the expansion of $\langle\exp(\beta A)\rangle$ is easily seen to be $\langle\exp(\beta A)\rangle = 1 + \beta\sum_{(ij)}\langle\sigma_i\sigma_j\rangle + \frac{1}{2}\beta^2 N\sum_{(ij)(kl)}\langle\sigma_i\sigma_j\sigma_k\sigma_l\rangle + \cdots$.

Now in order to evaluate the average, it is helpful to assume that $i, k, \ldots$ pertain to the sublattice a and $j, l, \ldots$ pertain to the sublattice b, which by no means makes any restriction. Then, σ_i and σ_j can vary independently, so that

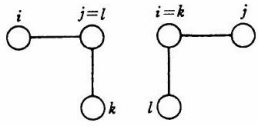
$$\langle\sigma_i\sigma_j\rangle = \langle\sigma_i\rangle\langle\sigma_j\rangle = X^2$$

There are three cases for the third term: (i) $i = k, j = l$, (ii) $i \neq k, j = l$ or $i = k, j \neq l$, and (iii) $i \neq k, j \neq l$. The number of terms for each of these cases is: (i) $Q = \frac{1}{2}Nz$, (ii) $Q(z-1)$, and for (iii), Q^2 minus (i) and (ii), namely, $Q^2 - Q - 2(z-1)Q = Q(Q-2z+1)$. The average values in the three

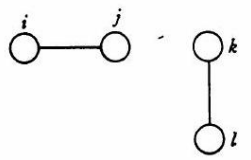
(i)



(ii)



(iii)



cases above are: (i) just 1, because $\sigma_i^2 = 1$, (ii) for a pair of spins i, k which are on the same sublattice

$$\begin{aligned}\langle\sigma_i\sigma_k\rangle &= \frac{\frac{1}{2}N_+\left(\frac{1}{2}N_+ - 1\right)}{\frac{1}{2}N\left(\frac{1}{2}N - 1\right)} + \frac{\frac{1}{2}N_-\left(\frac{1}{2}N_- - 1\right)}{\frac{1}{2}N\left(\frac{1}{2}N - 1\right)} - 2\frac{\frac{1}{2}N_+\frac{1}{2}N_-}{\frac{1}{2}N\left(\frac{1}{2}N - 1\right)} \\ &= X^2 - \frac{1 - X^2}{\frac{1}{2}N - 1} \simeq X^2 - \frac{2}{N}\left(1 - X^2\right) \equiv X^2 - \delta\end{aligned} \tag{3}$$

and the same for $\langle\sigma_1\sigma_l\rangle$, (iii) $\langle\sigma_i\sigma_j\sigma_k\sigma_l\rangle = \langle\sigma_i\sigma_k\rangle\langle\sigma_j\sigma_l\rangle$.
(3) is also applicable here. Thus the third term, evaluated exactly up to $\mathrm{O}(N)$ turns out to be
$\sum_{(ij)(kl)} \langle\sigma_i\sigma_j\sigma_k\sigma_l\rangle =$
$= Q + 2Q(z-1)\left(X^2 - \delta\right) + Q(Q - 2z + 1)\left(X^2 - \delta\right)^2$
$= Q + 2Q(z-1)X^2 + Q^2X^4 - 2Q^2X^2\delta - Q(2z-1)X^4 + \mathrm{O}(1)$
$= Q^2X^4 + Q\left\{1 + 2(z-1)X^2 - 2zX^2\left(1 - X^2\right) - (2z-1)X^4\right\} + \mathrm{O}(1)$
$= Q^2X^4 + Q\left(1 - X^2\right)^2$

Therefore the final result is
$Z(X) = W(X)\left\{1 + \beta\frac{1}{2}NzX^2 + \frac{1}{2}\beta^2\left(\frac{1}{2}NzX^2\right)^2 + \frac{1}{2}\beta^2\frac{1}{2}Nz\left(1 - X^2\right)^2 + \cdots\right\}$, from which it follows that

$$\begin{aligned}F \equiv -kT\log Z = -N&\left\{\frac{z}{4}vX^2 + \frac{zv^2}{16kT}\left(1 - X^2\right)^2 + \cdots\right\} \\ &+ NkT\left\{\frac{1}{2}(1+X)\log\frac{1}{2}(1+X) + \frac{1}{2}(1-X)\log\frac{1}{2}(1-X)\right\}.\end{aligned}$$

One determines the value of the degree of long-range order by means of the equation:

$$\frac{\partial F}{\partial X} = 0, \text{ thus } \frac{1}{2}\log\frac{1+X}{1-X} = X\left\{\frac{zv}{2kT} - \frac{zv^2}{4(kT)^2}\left(1 - X^2\right) + \cdots\right\}$$

Its limiting form as $X \to 0$ is

$$1 = \frac{zv}{2kT_\mathrm{C}} - \frac{zv^2}{4\left(kT_\mathrm{C}\right)^2} + \cdots$$

which determines the transition temperature, T_C. Its solution, when treated as an algebraic equation of second order in $(zv/2kT_\mathrm{C})$, gives

$$T_\mathrm{C} = \frac{v}{k}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{4}{z}}\right]^{-1}$$

(See Fowler and Guggenheim, Statistical Thermodynamics, p. 574; J. Kirkwood: J. Chem. Phys. 6 (1938).)

20.

Calculate first the partition function Z according to the given Hamiltonian:

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{Z}\left(H, H', T\right) = \\
&= \sum_{\sigma_0=\pm 1} \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_z=\pm 1} \exp\left[\frac{1}{kT}\left\{\mu_0 H\sigma_0 + \mu_0\left(H + H'\right)\sum \sigma_j + J\sum \sigma_0\sigma_j\right\}\right] \\
&\equiv \sum \exp\left[\alpha\sigma_0 + \left(\alpha + \alpha'\right)\sum \sigma_j + \beta\sum \sigma_0\sigma_j\right] \qquad (1)
\end{aligned}
$$

where the following abbreviations are made:

$$
\alpha = \frac{\mu_0 H}{kT}, \quad \alpha' = \frac{\mu_0 H'}{kT}, \quad \beta = \frac{J}{kT}. \qquad (2)
$$

Equation (1) can be divided into two parts according to $\sigma_0 = \pm 1$: namely,

$$
\begin{aligned}
Z &= Z_+ + Z_-, \\
Z_\pm &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_z=\pm 1} \exp\left\{\pm\alpha + \left(\alpha + \alpha' \pm \beta\right)\sum_j \sigma_j\right\} \\
&= \mathrm{e}^{\pm\alpha}\left[2\cosh\left(\alpha + \alpha' \pm \beta\right)\right]^2 \qquad (3)
\end{aligned}
$$

Then one can calculate the averages of the spins in the following way:

$$
\bar{\sigma}_0 = \left(Z_+ - Z_-\right)/Z \qquad (4)
$$

and

$$
\begin{aligned}
\bar{\sigma}_J &= \frac{1}{z}\sum_{j=1}^{z} \bar{\sigma}_J = \frac{1}{z}\frac{\partial Z}{\partial \alpha'}/Z \\
&= \left[Z_+ \tanh\left(\alpha + \alpha' + \beta\right) + Z_- \tanh\left(\alpha + \alpha' - \beta\right)\right]/Z \qquad (5)
\end{aligned}
$$

Equating (4) with (5) gives

$$
Z_+\left\{1 - \tanh\left(\alpha + \alpha' + \beta\right)\right\} = Z_-\left\{1 + \tanh\left(\alpha + \alpha' - \beta\right)\right\} \qquad (6)
$$

substitution of (3) into this expression finally gives

$$
\left[\frac{\cosh\left(\alpha + \alpha' + \beta\right)}{\cosh\left(\alpha + \alpha' - \beta\right)}\right]^{2-1} = \mathrm{e}^{2\alpha'} \qquad (7)
$$

This is the condition of self-consistency which determines α'. In order to find the Curie temperature, one uses equation (7) with $\alpha = 0 (H = 0)$, or,

$$
\frac{\cosh\left(\alpha' + \beta\right)}{\cosh\left(\alpha' - \beta\right)} = \mathrm{e}^{2\alpha'((z-1)} \quad \frac{\alpha'}{z-1} = \frac{1}{2}\log\frac{\cosh\left(\beta + \alpha'\right)}{\cosh\left(\beta - \alpha'\right)} \qquad (8)
$$

$\alpha' = 0$ is always a solution of this equation. In order to find out whether another solution $\alpha' \neq 0$ exists at small values, one expands the right hand side of equation (8):

$$
\begin{aligned}
\frac{\alpha'}{z-1} &= \frac{1}{2}\log\frac{\cosh\beta + \alpha'\sinh\beta + \frac{1}{2}\alpha'^2\cosh\beta + \cdots}{\cosh\beta - \alpha'\sinh\beta + \frac{1}{2}\alpha'^2\cosh\beta + \cdots} \\
&= \tanh\beta\left\{\alpha' - \frac{1}{3}\alpha'^3/\cosh^2\beta + \cdots\right\}
\end{aligned}
$$

Therefore, at temperatures lower than T_{C}, defined by

$$\tanh \beta_{\mathrm{C}} \equiv \tanh \frac{J}{kT_{\mathrm{C}}} = \frac{1}{z-1} \tag{9}$$

there exists a non-zero real solution α', which is defined by

$$\alpha'^2 = 3\frac{\cosh^3 \beta}{\sinh \beta}\left\{\tanh \beta - \frac{1}{z-1} + \cdots\right\} \tag{10}$$

Thus T_{C}, as defined by (9), is an approximate value of the Curic temperature.

Note: If $z \gg 1$, the solution of (9) reduces to $J/kT_{\mathrm{C}} \simeq (z-1)^{-1} \simeq z^{-1}$ and agrees with (5.10), which is the answer in the simplest molecular field approximation. Though $z = 1$ gives no solution for T_{C}, and $z = 2$ gives $T_{\mathrm{C}} = 0, T_{\mathrm{C}}$, as given by (9), is generally lower than that of (5.10) for the case $z > 2$, and is a better value. A discussion of this approximation, primarily in the case of alloys, is given by Fowler; Statistical Mechanics, p. 800; FowlerGuggenheim, Statistical Thermodynamics, p. 576; Bethe, Proc. Roy. Soc. A 150 (1935) 552.

21.

If in calculating the partition function, given as (1) in the solution of the preceding problem, one performs the summation over ± 1 of the variables $\sigma_2, ..., \sigma_z$ with the exception of σ_0 and σ_1, one obtains

$$Z = \sum_{\sigma_0=\pm 1}\sum_{\sigma_1=\pm 1} \exp\left\{\alpha\sigma_0 + (\alpha+\alpha')\,\sigma_1 + \beta\sigma_0\sigma_1\right\} \cdot \left[2\cosh\left(\alpha+\alpha'+\beta\sigma_0\right)\right]^{z-1}.$$

Dividing this into three parts according the pair of values of σ_0 and σ_1:

$$Z = Z_{++} + Z_{+-} + Z_{--} \tag{2}$$

one has

$$\bar{N}_{++} : \bar{N}_{+-} : \bar{N}_{--} = Z_{++} : Z_{+-} : Z_{--} \tag{3}$$

Performing this program explicitly and taking account of (7) in the previous solution, one obtains

$$\begin{gathered}
\bar{N}_{++} \propto \mathrm{e}^{2\alpha+\alpha'+\beta}\left[2\cosh\left(\alpha+\alpha'+\beta\right)\right]^{z-1} \\
\bar{N}_{+-} \propto \mathrm{e}^{-\alpha'-\beta}\left[2\cosh\left(\alpha+\alpha'+\beta\right)\right]^{z-1} + \mathrm{e}^{\alpha'-\beta}\left[2\cosh\left(\alpha+\alpha'-\beta\right)\right]^{z-1} = \\
= 2\mathrm{e}^{-\alpha'-\beta}\left[2\cosh\left(\alpha+\alpha'+\beta\right)\right]^{z-1} \\
\bar{N}_{--} \propto \mathrm{e}^{-2\alpha-3\alpha'+\beta}\left[2\cosh\left(\alpha+\alpha'+\beta\right)\right]^{z-1}
\end{gathered}$$

From these it follows immediately that

$$\frac{\bar{N}_+^2}{\bar{N}_{++}}\bar{N}_{--} = 4\mathrm{e}^{-4\beta} = 4\exp(-4J/kT)$$

Note: If one exchanges the two atoms between the two pairs $(++)$ and $(--)$ of atoms, one will obtain two $(+-)$ pairs as a result. One may regard this process as a sort of chemical reaction. Then the relation obtained here will represent an approximation to the equilibrium condition of the reaction (law of mass action). On the other hand, there are evidently the following relations between the quantities $\bar{N}_{++}, \bar{N}_{+-}$and $\bar{N}_{--}$:

$$2\bar{N}_{++} + \bar{N}_{+-} = z\bar{N}_+, \quad 2\bar{N}_{--} + \bar{N}_{+-} = z\bar{N}_-$$

With the use of these one can represent $\bar{N}_{++}$and $\bar{N}_{--}$in terms of $\bar{N}_+, \bar{N}_-$ and $\bar{N}_{+-}$and solve the relation above for $\bar{N}_{+-}$as a function of $\bar{N}_+$and $\bar{N}_-$. This is another interpretation of Bethe's approximation and was called the quasi-chemical method by Fowler and Guggenheim (c.f. Statistical Thermodynamics, p. 576).

22.

The equation derived in example 4 now becomes

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} g_s(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s) + \beta \frac{\sigma U\{s\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} g_s(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s) + \\ + \frac{\beta}{v} \int \frac{\partial \phi(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_{s+1})}{\partial \boldsymbol{r_i}} g_{s+1}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_{s+1}) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{s+1} = 0 \tag{1}$$

Substituting the expansion for g_s (in powers of v^{-1}) in the foregoing and putting the coefficient of each power equal to zero, one obtains

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} g_s^{(0)} + \beta \frac{\partial U\{s\}}{\partial \boldsymbol{r_i}} g_s^{(0)} = 0 \tag{2}$$

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} g_s^{(1)} + \beta \frac{\partial U\{s\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} g_s^{(1)} + \beta \int \frac{\partial \phi(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_{s+1})}{\partial \boldsymbol{r_i}} g_{s+1}^{(0)}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_{s+1}) \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{s+1} = 0 \tag{3}$$

and so on. Putting

$$g_s^{(0)} = C_s^{(0)}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s) \exp(-\beta U\{s\}) \tag{4}$$

and substituting it in (2) reduces the latter to $\partial C_s^0 / \partial \boldsymbol{r}_1 = 0$. Since $C_s^{(0)}$ has to be symmetric with respect to $\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_s, C_s^{(0)}$ = constant. In particular $C_1^{(0)} = 1$. The condition $|\boldsymbol{r}_{ij}| \to \infty$, which is given in the text of the problem is equivalent to

$$\lim g_s(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s) \to 1 \quad (|\boldsymbol{r}_{ij}| \to \infty) \tag{5}$$

This in turn requires, since $U\{s\} \to 0$ as all $|\boldsymbol{r}_{ij}| \to \infty$, that

$$C_s^{(0)}(\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_s) \to 1, \text{ as all } |\boldsymbol{r}_{ij}| \to \infty$$

From this and the constancy of $C_s^{(0)}$, derived above, it follow that $C_s^{(0)} = 1$ and hence (4) reduces to

$$g_s^{(0)} = \exp(-\beta U\{s\}) \tag{6}$$

Next, on substituting (6) in (3) one finds

$$\frac{\partial g_s^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \beta \frac{\partial U\{s\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} g_s^{(1)} + \beta \int \frac{\partial \phi(\boldsymbol{r}_{i,s+1})}{\partial \boldsymbol{r}_i} \exp(-\beta U\{s+1\}) \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{s+1} = 0 \tag{7}$$

One can transform the integrand in (7) in the following way: $\beta \left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r_i}} \phi(\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{i},s+1}) \right) \exp(-\beta U\{s+1\}) =$

$$= -\exp(-\beta U\{s\}) \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \exp\left\{ -\beta \sum_{j=1}^{s} \phi(\boldsymbol{r}_{j,s+1}) \right\}$$

$$= -\exp(-\beta U\{s\}) \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \prod_{j=1}^{s} \{1 + f(\boldsymbol{r}_{j,s+1})\}$$

where

$$f(r) = \mathrm{e}^{-\beta\phi(r)} - 1$$

Therefore, (7) can be written as

$$\frac{\partial g_s^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \beta \frac{\partial U\{s\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} \boldsymbol{g}_s^{(1)} = \mathrm{e}^{-\beta U\{s\}} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \int \prod_{j=1}^{s} \{1 + f(\boldsymbol{r}_{j,s+1})\} \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{s+1} \tag{8}$$

Examining the form of this equation, one again puts

$$g_s^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s) \equiv C_s^{(1)}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s) \, \mathrm{e}^{-\beta U(s\}} \tag{9}$$

and reduces (8) to an equation for $C_s^{(1)}$, which turns out to be

$$\frac{\partial C_s^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \int_1 \prod_{1 \leqq j \leqq s} \{1 + f(\boldsymbol{r}_{j,s+1})\} \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{s+1} \tag{10}$$

The solution of the foregoing is readily seen to be

$$C_s^{(1)} = \int \prod_{1 \leqq j \leqq s} \left\{ 1 + f(r_{j,s+1}) \grave{j} \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{s+1} + k_s \right. \tag{11}$$

where k_s is a constant. To determine the value of k_s we proceed in the following way: Let $r_{ij} \to \infty$ for all pairs $i, j (1 < i < j < s)$. Then, since $f(\boldsymbol{r}_{j,s+1})$ gets small rapidly as $|\boldsymbol{r}_{j,s+1}|$ increases, terms up to the first order in f remain in the expansion of the product in (11) and hence

$$g_s^{(1)} \to C_s^{(1)} \to \int \left\{ 1 + \sum_{j=1}^{s} f(r_{i,s+1}) \right\} \mathrm{d}r_{s+1} + k_s \tag{12}$$

However from (5) and (6) it is necessary that

$$g_s^{(1)} \to 0, \quad \text{as all} \quad |\boldsymbol{r}_{ij}| \to \infty$$

This, then determines the constant k_s. Thus we finally find that

$$g_s^{(1)} = \mathrm{e}^{-\beta U(s)} \int \left\{ \prod_{j=1}^{s} (1 + f(\boldsymbol{r}_{j,s+1})) - 1 - \sum_{j=1}^{s} f(\boldsymbol{r}_{j,s+1}) \right\} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_{s+1} \tag{13}$$

In particular, from (6) and (13)

$$g_2 = \mathrm{e}^{-\beta\phi(r_{12})} \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int f(r_{13}) \, f(r_{23}) \, \mathrm{d}r_3 + \cdots \right\} \tag{14}$$

Substituting the foregoing in

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{v} \left\{ 1 - \frac{\beta}{6v} \int r_{12} \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r_{12}} g(r_{12}) \, \mathrm{d}r_{12} \right\} \tag{15}$$

which was derived in problem 12, gives the virial expansion

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{v} \left\{ 1 - \frac{\beta_1}{2v} - \frac{2}{3} \frac{\beta_2}{v^2} - \cdots \right\} \tag{16}$$

where

$$\beta_1 = \frac{1}{3}\beta \int r_{12} \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r_{12}} \mathrm{e}^{-\beta\phi(r_{12})} \mathrm{d}r_{12} = -\frac{1}{3} \int r_{12} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r_{12}} \mathrm{e}^{-\beta\phi} \mathrm{d}r_{12}$$
$$= -\frac{1}{3} \int r_{12} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r_{12}} f\left(r_{12}\right) \mathrm{d}r_{12} = \int f\left(r_{12}\right) \mathrm{d}r_{12}$$
$$\beta_2 = \frac{1}{4}\beta \iint r_{12} \frac{\mathrm{d}\phi\left(r_{12}\right)}{\mathrm{d}r_{12}} \mathrm{e}^{-\beta\phi(r_{12})} f\left(r_{13}\right) f\left(r_{23}\right) \mathrm{d}r_{12}\ \mathrm{d}r_3$$
$$= \frac{1}{2} \iint f\left(r_{12}\right) f\left(r_{23}\right) f\left(r_{31}\right) \mathrm{d}r_2\ \mathrm{d}r_3$$

The transformation to the last line is achieved through an appropriate integration by parts, in much the same way as in the case of β_1.

8.5 Fluctuations And Kinetic Theories by Kubo

So far we have been mainly considering the averages of physical quantities. It is, however, also one of the principal objects of statistical mechanics to find the laws of fluctuations of observed values from the averages. If we go a step further beyond the statistical mechanics of equilibrium states, we are faced with non-equilibrium problems, that is to say, irreversible processes which involve deviations from equilibrium. These may be stationary or nonstationary, but in general depend on the time either explicitly or implicitly. Traditional methods for treating such problems are known as kinetic methods, and their prototype is found in the kinetic theory of gases. It would be beyond the scope of this book to go too far into these theories, but a few introductory problems are given in this chapter since a fundamental understanding of these subjects is desirable.

8.5.1 6.1. Fluctuations

Statistical mechanics can tell us the probability distribution law of microscopic states of a given system under certain prescribed conditions. For instance, it will be a micro-canonical distribution law if the energy is prescribed, a canonical distribution if the temperature is prescribed, and so on. Once such a distribution law is known, the distribution law for any physical quantity of the system may be calculated. Therefore, there is no new principle required in the calculation of fluctuations.

Thermodynamical theory of fluctuations: It should be noticed, however, that the probability of fluctuation of macroscopic quantities can be expressed in terms of thermodynamic variables. Let $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \ldots)$ be a set of such quantities whose equilibrium values are $\alpha^* = (\alpha_1^*, \alpha_2^*, \ldots)$. The probability $P\left(\alpha'\right)$ that a deviation from equilibrium, $\alpha' = (\alpha_1', \alpha_2', \ldots)$, is realized has been already given by (1.68) and (1.69) in Chapter 1. In particular, when these variables are those for a subsystem of a large system, this probability can be expressed as

$$P\left(\alpha'\right) = C \exp\left\{-W_{\min}\left(\alpha^*, \alpha'\right)/kT^*\right\} \tag{6.1}$$

where $W_{\min}\ \left(\alpha^*, \alpha'\right)$ is the minimum work required to bring the subsystem from an equilibrium state α^* to another state $\alpha^* + \alpha'$ under the interaction with the rest of the whole system (environment). T^* here is the equilibrium temperature. For the derivation see example 1. This kind of thermodynamic consideration is often very useful.

8.5.2 6.2. Collision Frequency

In kinetic theories of gases or electrons in solids. it is necessary to find the average frequency of collisions which a particular particle makes with other particles in the system or with obstacles

(the wall of the container, or impurities in a crystal). A few definitions are first introduced:

Duration time of collision means the time which the particle under consideration spends in the force range of the partner in the collision. The average of this time over all possible collisions is the average (duration) time of collision.

Free time of flight is the time between two successive collisions. Mean free flight time (average free flight time) is the average of the free flight time over all possible collisions. In ordinary kinetic treatment, it is always assumed that a collision takes place instantaneously and so the particles are free most of the time. That is, it should be possible to choose a time interval Δt satisfying the condition:

$$\text{mean free flight time} \gg \Delta t \gg \text{average collision time.} \tag{6.2}$$

Assumption for calculating the number of collisions (Stosszahlansatz): To calculate the number of collisions per unit time, the following assumption is usually introduced. Consider a scatterer (a partner in the collision) with which the particles are colliding. In order that a particle makes a collision of a certain type with this scatterer during a time interval Δt, it must have been

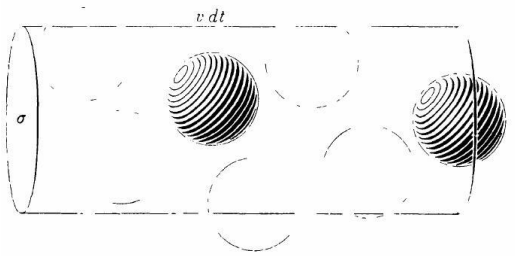


Fig. 6.1.

in a certain region of the space in the immediate neighborhood of the scatterer (see Fig. 6.1). Then it is assumed that

$$\begin{pmatrix} \text{number of} \\ \text{collisions} \\ \text{in } \Delta t \end{pmatrix} = \Delta V \cdot \begin{pmatrix} \text{probability that the} \\ \text{particles are found} \\ \text{in unit volume of space} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \text{the number} \\ \text{of scatterers} \end{pmatrix},$$

where the second factor on the right hand side means the distribution function given by (1.9).

For example, when there are s scatterers per unit volume, each having a cross section σ, the number of particles which collide per unit time with these scatterers with velocities in the interval between $\boldsymbol{v}$ and $\boldsymbol{v} + \mathrm{d}\boldsymbol{v}$ is given by

$$\frac{\mathrm{d}\mathfrak{N}}{\mathrm{d}t} = \sigma v \cdot n f(\boldsymbol{v}) \mathrm{d}v \cdot s \tag{6.4}$$

Here n is the particle number density, $f(v)$ is the velocity distribution function (normalized as $\int f(\boldsymbol{v})\mathrm{d}v = 1$). This can be seen from Figure 6.1 which shows a cylinder of volume $v\ \mathrm{d}t \times \sigma$.

The assumption of molecular chaos means that the collision frequency can be calculated by means of (6.2) as long as time intervals Δt which satisfy the condition (6.2) are considered. Upon this assumption it is possible to set up the Boltzmann equation (see the following section). In other words, the dynamic relations between successive collisions are easily lost in chaos because the scatterers are so numerous and randomly distributed in space.

8.5.3 6.3. Boltzmann Transport Equation

Viscous forces in a streaming gas are related to the transport of momentum of molecules, heat conduction to that of energy, and diffusion processes to that of mass. These phenomena and similar phenomena such as electric conduction are called transport phenomena. The viscosity coefficient, heat conductivity, diffusion constant and electric conductivity are generally called

the transport coefficients of these phenomena. One of the main objects of kinetic theories is the calculation of such transport coefficients from the microscopic motion of particles.

In kinetic theories one usually considers the distribution function of molecules in μ-space (see §1.2). It is convenient to define the distribution function f in such a way that $f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}\boldsymbol{p}$ represents the number of molecules which are in the volume element $\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ around the coordinate $\boldsymbol{x}$ and
which have momenta between $\boldsymbol{p}$ and $\boldsymbol{p} + \mathrm{d}\boldsymbol{p}$. The equation governing the temporal change of this distribution function is called the Boltzmann equation, which has the form

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + \boldsymbol{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} \tag{6.5}$$

where $\boldsymbol{x}$ is the coordinate, $\boldsymbol{p}$ the momentum, and $\boldsymbol{F}$ the external force acting on a particle.
Drift term: Equation (6.5) is written as

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{drift}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}}, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{drift}} \equiv -\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial x} - \boldsymbol{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} \tag{6.6}$$

$(\partial f/\partial t)_{\text{drift}}$ is called the drift term, which represents the rate of change of the distribution function f due to the motion of particles without collisions. Such motion causes the changes

$$\boldsymbol{x} \to \boldsymbol{x}' = \boldsymbol{x} + \boldsymbol{v}\mathrm{d}t, \quad \boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p}' = \boldsymbol{p} + \dot{\boldsymbol{p}}\mathrm{d}t = p + \boldsymbol{F}\mathrm{d}t$$

in a time interval $\mathrm{d}t$. This is a flow in μ-space. The change of f must satisfy the continuity condition

$$f\left(x', p', t + \mathrm{d}t\right) = f(x, p, t)$$

or

$$f(\boldsymbol{x} + \boldsymbol{v}\mathrm{d}t, \boldsymbol{p} + \boldsymbol{F}\mathrm{d}t, t + \mathrm{d}t) = f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t) \tag{6.7}$$

The second equation of (6.6) is easily obtained from (6.7).
Collision term: The right hand side of (6.5) represents the effect of collisions between the particles and the scatterers or between the particles themselves. In simple theories this term is obtained in a more or less intuitive manner by making the assumptions mentioned in the previous section. To give a few examples:
(1) Classical particles (for example, non-degenerate electrons) scattered by foreign particles (scatterers). Let $\sigma_\alpha\left(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}'\right)$ be the differential cross section of the scattering of a particle by one of the scatterers of the α-th kind. This means that the frequency of the process in which an incident particle with momentum p makes per unit time and per unit volume a collision with a scatterer of type α and is scattered with a momentum between $\boldsymbol{p}'$ and $p' + \mathrm{d}\boldsymbol{p}'$ is given by

$$s_\alpha \sigma_\alpha\left(p, p'\right) \mathrm{d}p' \cdot v(p) f(p) \tag{6.8}$$

s_α being the number density of the scatterers of type α. The collision term in this case can be written as

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} &= -\sum_\alpha s_\alpha \int \sigma_\alpha\left(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}'\right) \mathrm{d}\boldsymbol{p}' \cdot v(\boldsymbol{p}) f(\boldsymbol{p}) \\ &+ \sum s_\alpha \int \sigma_\alpha\left(\boldsymbol{p}', \boldsymbol{p}\right) v\left(\boldsymbol{p}'\right) f\left(\boldsymbol{p}'\right) \mathrm{d}\boldsymbol{p}'\end{aligned} \tag{6.9}$$

The first term on the right hand side means the rate of loss from the state p and the second term is the gain from other states with all possible p' s.
(2) Degenerate particles scattered by foreign scatterers. In this case the scattering probability (6.8) must be amended as

$$s_\alpha \sigma_\alpha \left(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}'\right) \mathrm{d}\boldsymbol{p}' v(\boldsymbol{p}) f(\boldsymbol{p}) \left\{1 - f\left(\boldsymbol{p}'\right)\right\} \tag{6.10}$$

By the Pauli principle, a scattering process ($\boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p}'$) can only take place when the state $\boldsymbol{p}'$ is vacant. This restriction makes collisions less frequent. This effect is taken into consideration by the last factor of (6.10). (If the electrons are non-degenerate, this factor is not important since $f \ll 1$.) Accordingly (6.9) is now modified as

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = & -\sum_\alpha s_\alpha \int \sigma_\alpha \left(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}'\right) v(\boldsymbol{p}) f(\boldsymbol{p}) \left\{1 - f\left(\boldsymbol{p}'\right)\right\} \mathrm{d}\boldsymbol{p}' \\ & + \sum_\alpha s_\alpha \int \sigma_\alpha \left(\boldsymbol{p}', \boldsymbol{p}\right) v\left(\boldsymbol{p}'\right) f\left(\boldsymbol{p}'\right) \left\{1 - f(\boldsymbol{p})\right\} \mathrm{d}\boldsymbol{p}'\end{aligned} \tag{6.11}$$

(3) Collisions between the particles themselves (classical). In this case, let $\Phi\left(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2; \boldsymbol{p}_1', \boldsymbol{p}_2'\right)$ be the probability density describing the process in which two particles with momenta $\boldsymbol{p}_1$ and $\boldsymbol{p}_2$ collide and make transitions to the momenta $\boldsymbol{p}_1'$ and $\boldsymbol{p}_2'$. Then the collision term may be written as

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = & -\iiint \Phi\left(p, p_2; p_1', p_2'\right) f(p) f\left(p_2\right) \mathrm{d}p_2 \ \mathrm{d}p_1' \mathrm{d}p_2' \\ & + \iiint \Phi\left(p_1', p_2'; p, p_2\right) f\left(p_1'\right) f\left(p_2'\right) \mathrm{d}p_1' \mathrm{d}p_2' \mathrm{d}p_2\end{aligned} \tag{6.12}$$

The collision term of the Boltzmann equation is now written simply as

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} \equiv \Gamma[f] \tag{6.13}$$

where $\Gamma[f]$ indicates the action of an integral operator, which may be linear or non-linear on the function f. As long as no creation or annihilation occurs by collision processes, the particle number does not change, so that we must have

$$\int \Gamma[f] \mathrm{d}\boldsymbol{p} = 0 \tag{6.14}$$

Also, if f_e is the equilibrium distribution we must have

$$\Gamma\left[f_\mathrm{e}\right] \equiv 0 \tag{6.15}$$

because the collision process is, in fact, a microscopic mechanism to bring the particles into equilibrium.

The general problem of a kinetic theory which uses a Boltzmann equation is to solve (6.5) for a given collision mechanism, and for a given external force $\boldsymbol{F}$ under certain initial and boundary conditions. This equation is generally an integro-differential equation and is usually non-linear except for some fortunate cases like (6.9). Therefore, a rigorous solution is very difficult to obtain. However, linearization is possible if the deviation from the equilibrium state is small, because then one may put

$$f = f_{\mathrm{e}} + g \tag{6.16}$$

and assume that the deviation g is sufficiently small. By this procedure a Boltzmann equation becomes a linear integro-differential equation.

Furthermore, the collision term is often replaced by a simple approximation

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = -\frac{f - f_{\mathrm{e}}}{\tau} \equiv -g/\tau \tag{6.17}$$

which means that the deviation of the distribution function from equilibrium decays simply in time due to collision processes. Here, τ is sometimes assumed simply as a constant or more generally a function of $\boldsymbol{p}$. It measures the rate of recovery from a non-equilibrium state and so is often called the relaxation time. It is approximately of the same order as the mean free flight time, but it is not exactly equal to it. This simplification is not rigorous but is useful to obtain a qualitative understanding of many problems.

8.5.4 Examples

1

Show that, if in (1.68) the (semi-) macroscopic variable α characterizes the state of a small subsystem I of the system under consideration, the probability distribution governing its fluctuation can be written in the form

$$P(\alpha') = C \exp\left\{-\frac{W_{\min}(\alpha^*, \alpha')}{k} T^*\right\}$$

where $W_{\min}(\alpha^*, \alpha')$ stands for the minimum work required to transfer the subsystem I from the equilibrium state α^* to the state $\alpha^* + \alpha'$ under action of the remaining part II of the system, and T^* is the equilibrium temperature, i.e. the temperature of the subsystem II.

Solution

Equation (1.68) is valid for the composite system I + II. Let the total system $I + I$ be transferred from the state A^* into a state $A^* + A'$, when the subsystem I is transferred from the state α^* to the state $\alpha^* + \alpha'$, external work being done. Then, since whenever work is done in a quasistatic (or reversible) way it becomes a minimum, we obtain

$$W_{\min}(\alpha^*, \alpha') = \int_{\mathrm{A}^*}^{\mathrm{A}^*+\mathrm{A}'} (\mathrm{d}U - T\ \mathrm{d}S) \tag{1}$$

where U and S denote the internal energy and the entropy of the composite system I + II respectively, and T is the temperature at each intermediate stage of the process. Since α is the change in a sufficiently small subsystem I, we may regard A′ as a very small deviation for the total system I + II, and therefore approximate T by the value T^* at the state A^*. When we discuss the fluctuation, the composite system is considered to be isolated, so that the internal energy at the state $\mathrm{A}^* + \mathrm{A}'$ must be equal to the value E in the state A^*. In this case, equation (1) may be written as

$$W_{\min}(\alpha^*, \alpha') = -T^* \{S(E, N, V, \alpha^* + \alpha') - S(E, N, V, \alpha^*)\} \tag{2}$$

Substituting this into (1.68), we obtain the required expression.

2.

For a rarefied gas obeying the Maxwellian velocity distribution law, find the mean free flight time, i.e. the mean time between two successive collisions suffered by one particular molecule, regarding the molecule as an elastic sphere of radius a. Find the mean free path, i.e. the mean distance traversed by a molecule during the mean free flight time.

Using the resulting formulae, calculate the respective values at standard conditions ($0°\mathrm{C}, 1$ atm) for N_2 gas (using $a = 1.90\text{Å}$).

Solution

In order to clarify our calculations, let us assume a mixture of a gas composed of molecules with mass m_1 and another gas composed of molecules with mass m_2, and consider a collision between molecules m_1 and m_2. Let us denote their radii by a_1 and a_2, and their velocities by $\boldsymbol{v}_1$ and $\boldsymbol{v}_2$, respectively. Then
the velocity of their center of mass $\boldsymbol{V}$ and the relative velocity $\boldsymbol{u}$ are given by

$$V = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}, \quad u = v_2 - v_1 \tag{1}$$

Collisions of the type shown in Figure 6.2 occur

$$f_1 \, \mathrm{d}v_1 f_2 \, \mathrm{d}v_2 \cdot \pi \left(a_1 + a_2\right)^2 \left\{\sin^2(\theta + \mathrm{d}\theta) - \sin^2\theta\right\} u \tag{2}$$

times per unit time and per unit volume of the gas. Here, f_1 and f_2 are the Maxwellian distribution function, i.e. expression (1.100) multiplied by the number density of molecules. From (1) we get

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = \left(m_1 + m_2\right) \boldsymbol{V}^2 + \mu u^2, \left(\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}\right) \tag{3}$$

$$\mathrm{d}v_1 \, \mathrm{d}v_2 = \left|\frac{\partial\left(v_1, v_2\right)}{\partial(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{u})}\right| \mathrm{d}\boldsymbol{V} \, \mathrm{d}\boldsymbol{u} = \mathrm{d}\boldsymbol{V} \, \mathrm{d}\boldsymbol{u} \tag{4}$$

and by making use of these relations, we can integrate expression (2) over all possible orientations of the line $\left(0 < \theta < \frac{1}{2}\pi\right)$ to obtain

$$\begin{aligned} N_{12} &= \iint \mathrm{d}V \, \mathrm{d}u n_1 n_2 \frac{\left(m_1 m_2\right)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi kT)^3} \\ &\quad \times \exp\left\{-\frac{\left(m_1 + m_2\right) V^2 + \mu u^2}{2kT}\right\} \\ &\quad \times \pi \left(a_1 + a_2\right)^2 u \int_0^{\frac{2}{2}} 2 \sin\theta \cos\theta \, \mathrm{d}\theta \\ &= n_1 n_2 \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} 4\pi u^2 \, \mathrm{d}u \mathrm{e}^{-\mu u^2/2kT} \pi \left(a_1 + a_2\right)^2 u \\ &= 2 n_1 n_2 \left(a_1 + a_2\right)^2 \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu}} \end{aligned} \tag{5}$$

This gives the mean number of $m_1 - m_2$ collisions occurring per unit time and per unit volume of the gas. The mean number of collisions involving one particular molecule is given by

(5) divided by n_1. Since that number of collisions occurs per unit time, the mean time interval between collisions becomes

$$\tau = \left\{ 4n\pi d^2 \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \right\}^{-1} = \frac{1}{4n\sigma} \sqrt{\frac{\pi m}{kT}} \tag{6}$$

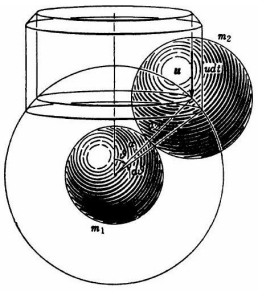


Fig. 6.2.



Fig. 6.3. N_2 molecule.

where we have put $m_1 = m_2 = m, n_1 = n_2 = n$, and $a_1 = a_2 = \frac{1}{2}d$, while $\sigma = \pi d^2$ is just the cross-section. The distance traversed by the molecule during this time interval may be estimated as

$$l = \tau \bar{v} = \tau \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{n\sigma\sqrt{2}} \tag{7}$$

The number density can be determined from the equation of state for the ideal gas $p = nkT$. At $p = 1$ atm $= 1.013 \times 16^6$ dynes cm^{-2} and $T = 273$°K, we obtain $n = 2.69 \times 10^{19}$ cm^{-3}. The cross-section $\sigma = \pi d^2 = 4\pi a^2$ becomes 45.4×10^{-16} cm^2, if we take $a = 1.90 \times 10^{-8}$ cm. The mass of the N_2-molecule is given by $m = 28.0 \times 1.660 \times 10^{-24} = 46.5 \times 10^{-24}$ g, where 28.0 is the molecular weight. Thus we get $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m} = 453$ msec^{-1}.

From (7) we obtain, first, $l = 5.79 \times 10^{-6} = 5.8 \times 10^{-6}$ cm. The mean free flight time τ is given by dividing this value by $\bar{v}$, and is $\tau = 1.29 \times 10^{-10}$sec.

Note 1: In equation (7), which is called Maxwell's equation, it is not obvious from the above context that we should use for $\bar{v}$ the mean velocity.

Note 2: The mean distance between two molecules in the gas $1/n^4$ is $\frac{1}{3} \times 10^{-6}$ cm at 0°C and 1 atm. Notice that the value of l obtained above is more than 17 times this mean distance.

Note 3: As the value of the radius of the N_2 molecule we have used $a = 1.90$Å, which is the average of the values estimated from experimental values of the coefficients of viscosity, of thermal conduction, and of diffusion. The actual shape of the molecule, e.g., as pictured by using the van der Waals radius of atoms (1.5Å for N) and the nuclear distance (1.09Å for N_2), is different from the sphere considered above, which is called the kinetic theory shell.

3.

Estimate the value of thermal conductivity of the electron gas in a metal based on the following assumptions:

a. all electrons move with the same speed v;

b. each electron is scattered isotropically (by impurities contained in the metal, say) at every time interval τ, which is assumed to be the same for all electrons;

c. after scattering, each electron has just the energy value equal to the internal energy (per electron) of the electron gas u at the point where the scattering occurred.

Solution

Let us suppose a weak temperature gradient in the direction of the z-axis: the variation of temperature $T(z)$ over a distance of the order of mean free path $l = \tau v$ is assumed to be small compared with the value of T itself. The internal energy u depends on the coordinate z through the temperature T: in this sense we write it as a function $u(z)$.

The heat flux q is defined as the energy transferred per unit time through unit area on the plane $z = 0$, and the heat conductivity λ by the relation

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \tag{1}$$

Since an electron passing through the plane $z = 0$ should move freely during a time of the order of the mean free flight time τ, let us assume, for the sake of obtaining an estimate that each electron moves freely during exactly the time τ before reaching the plane $z = 0$.

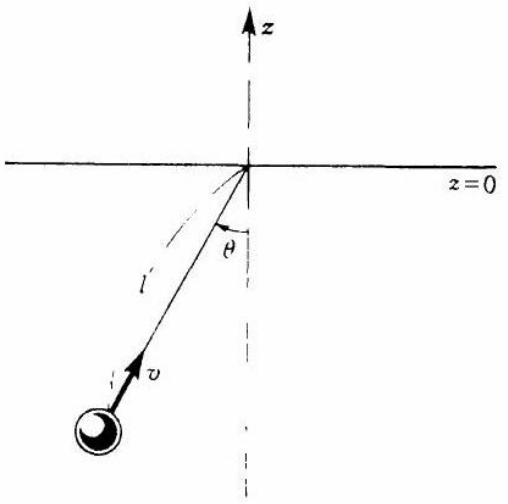


Fig. 6.4.

An electron whose path makes an angle θ with the $-z$ axis should transfer internal energy of the amount $u(-l\cos\theta)$ by virture of the assumption c. Since the temperature gradient is assumed to be weak, we may put

$$u(-l\cos\theta) \fallingdotseq u(0) - l\cos\theta \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{z=0} \tag{2}$$

According to assumption b, the probability of finding an electron path making an angle within the interval $(\theta, \theta + \mathrm{d}\theta)$ with the $-z$ axis is given by $2\pi \sin\theta \, \mathrm{d}\theta/4\pi$, and hence the number of electrons passing through a unit area on the plane $z = 0$ per unit time at such an angle is given by

$$nv\cos\theta \cdot \frac{1}{2}\sin\theta \, \mathrm{d}\theta \tag{3}$$

n being the number density of electrons. Thus, integrating over θ from 0 to π, we obtain the net flow of energy through the plane $z = 0$, i.e. the heat flux:

$$q = -\frac{1}{2}nvl\frac{\partial u}{\partial z}\int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta \, \mathrm{d}\theta = -\frac{1}{3}nvl\frac{\partial u}{\partial z} \tag{4}$$

Since $\partial u/\partial z = (\partial u/\partial T)\partial T/\partial z$, and since $\partial u/\partial T$ is the heat capacity per electron and becomes the heat capacity per unit volume if multiplied by n, we obtain, on comparing (4) with (1),

$$\lambda = \frac{1}{3}\mathrm{Cvl}. \tag{5}$$

Note: The condition of zero electric current is necessary, and is, in fact, mathematically satisfied by our model, as is seen by integrating (3) from 0 to π. However, for this condition to be satisfied, the pressure p must be uniform, and since the temperature T is a function of z, the number density n must be also a function of z. The internal energy u is, in general, a function of n and T, so that the kind of heat capacity entering in the derivative $\partial u/\partial z$ is not obvious in the above context.

The model used in the problem is, however, a fairly good approximation for a strongly degenerate electron gas.

4.

Find the electric conductivity of a homogeneous metal at temperature T by assuming the Boltzmann equation for strongly degenerate conduction electrons in the form

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial x} - e\boldsymbol{E}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

where $-e$ denotes the electric charge of an electron, and p the momentum. The equilibrium distribution function f_0 is given by the Fermi function $f_0(\varepsilon), \varepsilon = \varepsilon(\boldsymbol{p})$ being the energy of an electron. The electric field $\boldsymbol{E}$ is assumed to be uniform, and the relaxation time τ to be a function of T and ε only (i.e. depending on p through ε).

In particular, calculate the conductivity when $\varepsilon(\boldsymbol{p})$ is a quadratic form $p^2/(2m^*), m^*$ being the effective mass.

Solution

It is sufficient to find the current density in the form of a term proportional to the electric field. Under the assumptions of steadiness and uniformity, the Boltzmann equation reduces to

$$-e\boldsymbol{E}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{1}$$

In order to determine an expression correct to first order in $\boldsymbol{E}$, the distribution function f on the right-hand side may be replaced by the zeroth approximation f_0, i.e. the solution in the case of $\boldsymbol{E} = 0$. Noticing that f_0 is a function of ε, one obtains

$$f = f_0 + \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\tau e v\cdot\boldsymbol{E} \quad (\partial\varepsilon/\partial\boldsymbol{p} = \boldsymbol{v} = \text{ velocity }) \tag{2}$$

The current density is obtained by multiplying (2) by $-ev$ and integrating over all values of the momentum:

$$j = -e\int \mathfrak{v} f\frac{2\,\mathrm{d}p}{h^3} = e^2\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)\tau\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}\cdot E\frac{2\,\mathrm{d}p}{h^3} \tag{3}$$

Here $\mathrm{d}p$ stands for $\mathrm{d}p_x\ \mathrm{d}p_y\ \mathrm{d}p_z$, and the factor 2 accounts for the weight due to the electron spin. Thus the components of the electric conductivity tensor become

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \int \tau v_\alpha v_\beta \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \frac{2\ \mathrm{d}p}{h^3} = e^2 \int \tau \overline{v_\alpha v_\beta} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon, \quad (\alpha, \beta = x, y, z)$$

where $D(\varepsilon)$ denotes the state density of the conduction band, and $\overline{v_\alpha v_\beta}$ the average of $v_\alpha v_\beta$ taken over the energy surface ε.

If the electron system is strongly degenerate,$-\partial f_0/\partial\varepsilon$ has a sharp maximum at $\varepsilon = \mu$ (μ being the chemical potential), so that (4) may be approximated as

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \tau(\mu) \overline{v_\alpha v_\beta}^{\mathrm{F}} D(\mu) \tag{5}$$

where $\overline{v_\alpha v_\beta}^{\mathrm{F}}$ stands for the value of $\overline{v_\alpha v_\beta}$ on the Fermi surface $\varepsilon = \mu$.

In the case of a spherical energy surface $\varepsilon(p) = p^2/2m^*$, one has $v = p/m^*, \overline{v_\alpha v_\beta} = \delta_{\alpha\beta} 2\varepsilon/3m^*$ and $D(\varepsilon) = \sqrt{2\varepsilon} m^{*3}/\pi^2\hbar^3$. Thus

$$\sigma = \frac{1}{3} e^2 \tau(\mu) \frac{(2m^*\mu)^{\frac{1}{2}}}{m^*\pi^2\hbar^3} = \frac{ne^2}{m^*}\tau(\mu) \tag{6}$$

Here $n = (2m^*\mu)^{\frac{3}{2}}/3\pi^2\hbar^3$ is the number density of the electrons.

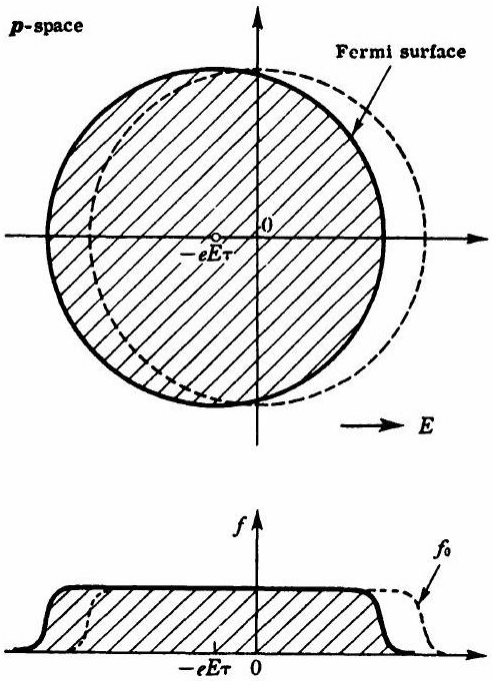


Fig. 6.5.

Note: According to (2), one sees that the electric current is produced by a shift of the center of the Fermi distribution. This is most clearly seen in the case of $\varepsilon(p) = p^2/2m^*$:

$$f \fallingdotseq f_0(\varepsilon + \tau e v \cdot E) \fallingdotseq f_0\left(\frac{1}{2m^*}|p + \tau e E|^2\right) \tag{7}$$

Here $-eE\tau$ gives the shift of the center.

Divertissement

13

Onsager's reciprocity relations and the thermodynamics of irreversible processes. Many physical phenomena show a certain symmetry which is often called the reciprocity. When a

signal is sent out from a point **A** and received at another point B, i is just as equally receivable as a signal sent in the reverse way. The transmission of signals is reciprocal. In irreversible processes, which we here suppose to be stationary, for the sake
of simplicity, we usually are dealing with various kinds of flow such as heat current, electric current, particle flow and so forth. These currents are driven by forces which are produced by the general tendency of nature to recover equilibrium once a system is shifted from it. So far as the state of a system is not too far from equilibrium we may assume linear relations between flows and forces; namely

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k$$

where $J_i (i = 1, 2, ...)$ denote flows of various sorts and the X_i 's are forces, X_i being the force conjugate to J_i. The coefficients L_{ik} are called kinetic coefficients, examples of which are heat conductivity, diffusion constant, electric conductivity and so on. Generally speaking, the off-diagonal elements of the matrix (L_{ik}) will not vanish; they are responsible for cross effects. It had been long recognized empirically that reciprocal relations such as $L_{ik} = L_{ki}$ exist. For example, the tensor of heat conductivity in an anisotropic crystal is symmetric. Why is this so? This reciprocity looks somewhat different from the above mentioned example of signal transmission, which is due to the dynamical laws of electromagnetic waves or sound waves. (To be more exact, the reciprocity of signal transmissions is also a case of Onsager's reciprocity.) The reciprocity of kinetic coefficients is not a direct consequence of such dynamical laws. L. Onsager raised this question and gave the answer to it. His proof, appearing in 1931 (Phys. Rev. 37, 405; 38, 2265), was based upon the analysis of fluctuation processes and the reversibility of dynamical laws governing the microscopic processes behind observable macroscopic phenomena.

The fundamental importance of Onsager's reciprocity law has only fully recognized more recently. During and after World War II, the so-called quasi-thermodynamics or thermodynamics of irreversible processes was developed mainly in Europe. This is a phenomenological approach to non-equilibrium phenomena which aims at establishing internal relations between irreversible processes under different but related conditions. The usefulness of this approach would be very much restricted if we did not have Onsager's reciprocity relations which form in fact, the most essential basis of the whole theory. For the subject of quasi-thermodynamics we refer to the following books: S. R. de Groot, Thermodynamics of Irreversible Processes (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1952); I. Prigogine, Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes (Thomas, Springfield, Ill., 1955); R. Becker, Theorie der Wrme (Springer, 1955) Chapter VII; S. R. de Groot and P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1962).

It must also be mentioned that Onsager's reciprocity law has a deep connection with the so-called dissipation-fluctuation theorem and the recent development of statistical-mechanics of irreversible processes (see Divertissement 14).

8.5.5 Problems

1 General formulas for fluctuations

One may use the result of example 1 to discuss fluctuations of thermodynamical variables (α) characterizing a subsystem containing a certain amount of mass (certain number of molecules) of a homogeneous large system.
(i) Show that the probability of finding a departure α' of α from its equilibrium value α^* may generally be written in the form

$$P(\alpha') = C \exp\left[\frac{1}{2kT^*}(\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S)\right]$$

T^* being the equilibrium temperature, provided that α' is not very large and the probability may be regarded as Gaussian.

Hint: Use the equation for the minimum work,

$$W_{\min} = \Delta U - T^* \Delta S + p^* \Delta V$$

for a process in which the changes $\Delta U, \Delta S$ and ΔV are given, T^* and p^* being the equilibrium temperature and pressure. Then, expand ΔU up to the second order terms in ΔS and ΔV. See volume 1, (2.24) and (3.32b).
(ii) Take especially V and T as α, and find $\overline{\Delta V^2}, \overline{\Delta V \Delta T}$ and $\overline{\Delta T^2}$
(iii) Find Δp.

2. General formulas for fluctuations

The probability distribution of energy E and volume V of the subsystem considered in the previous problem may be regarded as the $T - p$ distribution given in §1.13 if the remaining part of the total system is treated as an environment of constant temperature T^* and constant pressure p^* (for the subsystem. Based on this, derive the probability distribution discussed in (i) of the previous problem, and find $\overline{\Delta E^2}, \overline{\Delta V^2}$ and $\overline{\Delta E \Delta V}$.

3. Fluctuation in a two-component solution

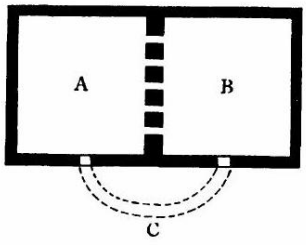
Discuss the fluctuation in the number of solute molecules N_1 contained in a small part of a two-component solution which contains a constant number of solvent molecules N_0. Applying the result to a dilute solution, derive the relation between the fluctuation in N_1 and the osmotic pressure. The temperature may be treated as constant, and its fluctuation may be neglected. (Hint: Extend the solution to problem 1 to include a change in N_1, or, which amounts to the same thing, use the $T - \mu$ distribution.)

4. Gas in two compartments

Show that in a stationary state, the pressures p_{A} and p_{B} of an very dilute ideal gas kept in two compartments A and B separated by a porous wall satisfy the relation

$$\frac{p_{\mathrm{A}}}{p_{\mathrm{B}}} = \sqrt{\frac{T_{\mathrm{A}}}{T_{\mathrm{B}}}}$$

when the temperatures of those two compartments are held at T_{A} and T_{B} respectively. Discuss what happens if the two compartments are connected by a tube **C**, as shown in the figure.



(Hint: consider the balance in the gas flowing through small holes in the porous wall.)

5. Viscosity of a rarefied gas

Estimate the coefficient of viscosity of a rarefied gas based on the following assumptions:

a. all the molecules are in thermal motion with the same constant speed;

b. each molecule is isotropically scattered as a result of encounters with other molecules, and this occurs regularly at time intervals τ;

c. the average speed of a molecule immediately after an encounter is equal to the flow velocity V of the gas at the point of encounter. (Hint: the velocity of a molecule is the vector sum of the flow velocity and the velocity of thermal agitation. The origin of viscous force is the momentum transfer between layers with different flow velocities. Calculate the momentum transfer using the method of example 3.)

6. Friction of rotating mirror

Show that a mirror, much smaller in size than the mean free path of a molecule, suspended by means of a very thin wire in a rarefied gas of temperature T and pressure p, and rotating with an angular velocity ω, experiences a couple equal to $-\zeta\omega$, where the friction constant ζ is given by:

$$\check{\zeta} = \frac{2m\bar{v}pI}{\sigma kT}.$$

Here, $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$, I is the moment of inertia, σ is the mass per unit area of the mirror, and m is the mass of a gas molecule.

7. Electric conductivity

Find the electric conductivity of a metal by calculating the average velocity of an electron on the assumption that each electron is scattered isotropically (e.g. by impurities in the metal) at constant time intervals τ.

8. Electric conductivity of a semiconductor

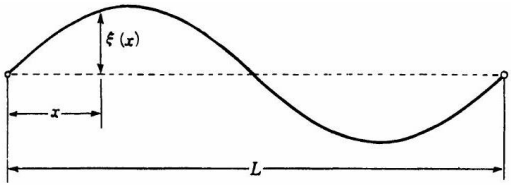
For non-degenerate electrons in a semiconductor, f_0 appearing in the Boltzmann equation given in example 4 may be put equal to the Maxwell-Boltzmann distribution. Calculate the electric conductivity by assuming $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = p^2/2m^*$ and $\tau = A|v|^8 (A > 0$ and $s > -7$ are constants).

9. Electric conductivity in magnetic field

Calculate the electric conductivity tensor of a homogeneous metal under action of a uniform static magnetic field $\boldsymbol{H}$, assuming a Boltzmann equation of the type treated in example 4 and the quadratic law $\varepsilon(p) = p^2/2$ m$^*, m^*$ being the effective mass.

10. Fluctuations in a string

Find the average fluctuation of the deviation of each point of a string stretched between two fixed pins with constant stress, by assuming that the deviation is small compared with the length of string.



(Hint: expand the deviation $\xi(x)$ into a Fourier series, and regard the expansion coefficients $A_1, A_2, \ldots$ as the coordinates describing the deviation.)

11.

Show that, for the number of molecules N_A contained in a macroscopic region V_A within a liquid, the relation

$$\left\langle (N_A - \langle N_A \rangle)^2 \right\rangle = \langle N_A \rangle \left\{ 1 + n \int \{g(R) - 1\} \mathrm{d}\boldsymbol{R} \right\}$$

holds, where n stands for the (average) number density of molecules, and $g(R)$ is the radial distribution function defined in equation (5.36). Furthermore, show that

$$n \int \{g(R) - 1\} \mathrm{d}R = nkT\kappa_T - 1 \quad (\kappa_T = \text{ isothermal compressibility })$$

12

The probability that a particle moving along the x-axis, in such a way that it is displaced by either $+a$ or $-a$ with equal probability during each time interval τ, reaches a point ya at a time $t = n\tau$ after it starts from a point xa, satisfies the Smoluchowski equation

$$P_n(x|y) = \sum_{z=-\infty}^{\infty} P_{n-1}(x|z) P_1(z|y), \quad n \geqq 1$$

where

$$P_1(x|y) = \frac{1}{2}\delta_{y,x-1} + \frac{1}{2}\delta_{y,x+1}, \quad P_0(x|y) = \delta_{x,y}$$

Find $P_n(x|y)$ by solving the Smoluchowski equation. In particular, discuss the asymptotic form of the solution when n is very large.

(Hint: put

$$\sum_{y=-\infty}^{\infty} P_n(x|y)\xi^y = Q_n(\xi)$$

and solve the equation for Q_n, and then determine the $P_n(x|y)$ as the expansion coefficients of Q_n in powers of ξ.)

13.

A velocity component v of a microscopic particle (e.g. colloidal particle) of mass m suspended in a liquid of temperature T satisfies the equation of motion

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = -\zeta v + F(t)$$

where ζ denotes the friction constant, and $F(t)$ the fluctuating part of the force exerted by liquid molecules on the particle. Assuming that the fluctuating force is a stochastic variable and that its average and correlation function are given by

$$\overline{F(t)} = 0, \quad \overline{F(t)F\,(t')} = 2\zeta kT\delta\,(t - t')$$

respectively, find the average and the correlation function of the velocity component v of the particle. Furthermore, calculate the mean-square displacement of the particle for a sufficiently

long time interval ($t \gg m/\zeta$). (Hint: solve the given differential equation and express v in terms of F.)

Note: The above-mentioned equation of motion for a microscopic particle is called the Langevin equation, and the thermal motion of such a microscopic particle is called Brownian motion.

14.

Calculate the heat conductivity of a metal by assuming the Boltzmann equation treated in example 4, in which the electric field vanishes and instead a uniform stationary temperature gradient is introduced. Consider the case of the quadratic law $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/2m^*$ (m^* being an effective mass) and $\tau = Av^s (A > 0$ and $s > -7$ are constants).

15

Find the resistive force suffered by a sphere, which moves at constant velocity in a rarefied gas in equilibrium at temperature T and which has a radius large compared with the radius of the gas molecules but small compared with the mean free path of the gas molecules. Assume that the collisions between the sphere and the gas molecules are completely elastic (the surface of the sphere is smooth).

16

The temporal variation of the orientational distribution function $f(\theta, \varphi, t)$ of electric dipoles of molecules with effective radius a and permanent dipole moment μ suspended in a liquid of viscosity coefficient η under action of an electric field $E(t)$ is governed by the equation

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{B}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left\{\sin\theta\left(\frac{\partial f}{\partial\theta} + \frac{\mu E(t)\sin\theta}{kT}f\right)\right\} + \frac{B}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}$$

where the polar angle (θ, φ) describes an orientation referred to the electric field as the polar axis, and the orientation diffusion coefficient B is given by $kT/8\pi\eta a^3, T$ being the temperature of the liquid. Find the complex dielectric constant based on the assumption $|\mu E(t)| \ll kT$. (Hint: the complex dielectric constant $\varepsilon(x)$ is defined as the Fourier transform of the relaxation function $\varphi(t)$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \varphi(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\,\mathrm{d}t$$

provided that the electric displacement $D(t)$ is given as a linear equation of the electric field $E(t)$ (assumed to vanish at the infinite past) in the form

$$D(t) = \varepsilon_\infty E(t) + \int_{-\infty}^{t} \varphi\left(t - t'\right) E\left(t'\right)\mathrm{d}t'$$

Solve the given equation for f, and calculate the electric polarization).

17.

Derive expressions for the viscosity coefficients (bulk and shear) and the thermal conductivity of a rarefied gas, for which the Boltzmann equation has the form

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

where f_0 stands for the local equilibrium distribution, i.e. the Maxwellian distribution corresponding to the local number density $n(\boldsymbol{x})$ and the local temperature $T(x)$ and extending around the local flow velocity $V(x)$. Here $x = (x, y, z)$ denotes the radius vector, and $v = (v_x, v_y, v_z)$ the velocity vector. The relaxation time τ is assumed to be a function of $|v - V|$. Calculate these expressions in the case of $\tau = A|v - V|^s (A > 0$ and $s > -9$ are constants).

18.

The motion of an electron belonging to a molecule in a rarefied gas may, in some cases, be replaced by that of a harmonic oscillator: it is determined by

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{p}{m}, \quad \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -m\omega_0^2 x - eE(t)$$

where $\boldsymbol{x}$ and $\boldsymbol{p}$ denote the radius vector and the momentum of the electron within the molecule respectively, m the mass, $-e$ the electric charge, ω_0 the characteristic angular frequency, and $E(t)$ an external electric field. Show that the average $\bar{f}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$ of the electron distribution function $f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$, taken over all possible values of the time and of the position at which collisions occur, obeys the equation

$$\frac{\partial f^{\bar{f}}}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}}{m} \cdot \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \boldsymbol{x}} + \left\{-m\omega_0^2 x - eE(t)\right\} \cdot \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \boldsymbol{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

by assuming that collisions between molecules occur with a mean free flight time τ, and that the electron distribution function immediately after a collision reduces to a given distribution function $f_0(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$.

19.

Assume that the collision term in the Boltzmann equation of an electron system is of the form (6.9), and that the operator D is defined by

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} \equiv -Df = -f(\boldsymbol{v}) \int W(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')\, \mathrm{d}\boldsymbol{v}' + \int W(\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v})\, f(\boldsymbol{v}')\, \mathrm{d}\boldsymbol{v}'$$

where $W(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')\, \mathrm{d}\boldsymbol{v}'$ denotes the transition rate of electrons with velocity $\boldsymbol{v}$ into a state with velocity in the interval between $\boldsymbol{v}'$ and $\boldsymbol{v}' + \mathrm{d}\boldsymbol{v}'$ (for simplicity, the collisions are assumed to be elastic). Solve the time-dependent Boltzmann equation up through a term linear in $\boldsymbol{E}$, with the initial condition that $\boldsymbol{E}$ vanishes at $t = -\infty$ and that the electron distribution is the equilibrium distribution f_0, and show that the electric current density at a time t is generally given in the form

$$j_i(t) = \sum_l \int_{-\infty}^{l} E_l(t')\, \mathrm{d}t' \Phi_{ll}(t - t') \quad (i, l = x, y, z)$$

with

$$\Phi_{ll}(t) = \frac{\langle j_i(t) j_l(0) \rangle}{kT}$$

Here $\langle j_i(t) j_l(0) \rangle$ is the correlation function of the electric current, which occurs as a fluctuation in an electron system at equilibrium. Based on this result, express the static and dynamical electric conductivities in terms of the correlation function.

8.5.6 Solutions

1

(i) Let $\Delta U, \Delta S$ and ΔV be changes in U, S and V, respectively, which follow α', a change in α. The minimum work required is given as

$$W_{\min} = \Delta U - T^* \Delta S + p^* \Delta V \tag{1}$$

Here T^* and p^* are the equilibrium temperature and pressure, respectively. We expand ΔU in powers of ΔS and ΔV, to obtain

$$\Delta U = T^* \Delta S - p^* \Delta V + \\ + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^* (\Delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^* \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)^* (\Delta V)^2 \right\} \tag{2}$$

where quantities marked with an asterisk(*) represent their equilibrium values. Inserting the equations

$$\Delta T = \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)^* \Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)^* \Delta V$$
$$-\Delta p = \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^* \Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)^* \Delta V$$

into (2), we obtain

$$W_{\min} = \frac{1}{2} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V) \tag{3}$$

Substitution of this equation into the equation in example 1 yields $P(\alpha') = C \exp\left[\frac{1}{2kT^*} \{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S\}\right], (C = \text{normalization constant})$.

(ii) To obtain the answer, we need to express the right hand side of (3) as a quadratic form in ΔT and ΔV. If we substitute the relations

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^* \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^* \Delta T, \quad \Delta S = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^* \Delta V + \frac{C_V^*}{T^*} \Delta T$$

(where we have used both Maxwell's relation $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ and $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$) into (3), we find that the term proportional to $\Delta V \Delta T$ vanishes and we obtain

$$P(\Delta V, \Delta T) = C \exp\left[\frac{1}{2kT^*} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^* (\Delta V)^2 - \frac{C_V^*}{2kT^{*2}} (\Delta T)^2 \right] \tag{6}$$

From (6), it is apparent that ΔV and ΔT are independent of each other (hence $\overline{\Delta V \Delta T} = 0$), and we have

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT^* \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T^* = -kT^* V \kappa_T \tag{7a}$$

($\kappa_T =$ isothermal compressibility)

$$\overline{(\Delta T)^2} = kT^{*2}/C_V^* \tag{7b}$$

(iii) Calculation becomes tedious or easy according to which is chosen as an independent variable besides p. If we take p and S as independent variables, expressing ΔV and ΔT in terms

of Δp and ΔS, as in (5), and inserting them into (3), we find that the term proportional to $\Delta p \Delta S$ fortunately cancels [with the aid of Maxwell's relation $(\partial V/\partial S)_p = (\partial T/\partial p)_S$, which can be obtained from the derivatives of enthalpy $H, (\partial H/\partial S)_p = T$ and $(\partial H/\partial p)_S = V$]. Finally, (4) takes the form

$$P(\Delta p, \Delta S) = C' \exp\left\{ \frac{1}{2kT^*} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)^* (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p^*} (\Delta S)^2 \right\} \tag{8}$$

Therefore, we have

$$\overline{(\Delta p)^2} = -kT^* \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)^* = \frac{kT^*}{V^* \kappa_S},$$

where κ_S is adiabatic compressibility.

Note: Instead of p and S, we may take p and T (or p and V) as independent variables. In this case, however, the term proportional to $\Delta p \Delta T$(or $\Delta p \Delta V$) does not cancel out.

2.

Let the density of states be denoted by $\Omega(E, V)$. Then the entropy is expressed as $S = k \log \Omega(E, V)$. According to (1.76), the probability distribution of E and V is given as

$$\begin{aligned} P(E, V) &= C \exp\left[-\frac{1}{kT^*} (E + p^* V) \right] \Omega(E, V) = \\ &= C \exp\left[-\frac{1}{kT^*} (E + p^* V - T^* S) \right] \end{aligned} \tag{1}$$

The equilibrium values of E and V, E^* and V^*, respectively, are determined from the requirement that the argument of the exponential function should be maximum, i.e.,

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T^*}, \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{p^*}{T^*} \tag{2}$$

Putting $E = E^* + \Delta E$ and $V = V^* + \Delta V$, and retaining terms quadratic in ΔE and ΔV, we have for (1)

$P(\Delta E, \Delta V) = C' \exp\left[\frac{1}{2k} \left\{ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)^* \Delta E^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \right)^* \Delta E \Delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)^* \Delta V^2 \right\} \right]$.

As in the last problem, by virture of the equations $T^{-1} = \partial S/\partial E$ and $p/T = \partial S/\partial V$, the argument of the exponential function can be transformed as

$$\begin{aligned} \Delta E \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + \Delta V \Delta \left(\frac{p}{T} \right) &= \frac{1}{T^*} \left\{ \Delta p \Delta V - \frac{p^*}{T^*} \Delta T \Delta V - \frac{1}{T^*} \Delta T \Delta E \right\} \\ &= \frac{1}{T^*} \{ \Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S \} \end{aligned} \tag{4}$$

Next, the covariance matrix for the normal distribution (3) of ΔE and ΔV is given as

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix} \overline{\Delta E^2} & \overline{\Delta E \Delta V} \\ \overline{\Delta \Delta E} & \overline{\Delta V^2} \end{pmatrix} = \\ &= k \begin{pmatrix} -\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} & -\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} \\ -\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial E} & -\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix}^{-1} = k \begin{pmatrix} -\frac{\partial \theta}{\partial E} & -\frac{\partial \theta}{\partial V} \\ -\frac{\partial \pi}{\partial E} & -\frac{\partial \pi}{\partial V} \end{pmatrix}^{-1}, \end{aligned} \tag{5}$$

the proof of which will be found in the note for this solution. In the above, we have put $\theta = 1/T$ and $\pi = p/T$. Hereafter, we shall omit asterisks (*) and simply write the equilibrium values as p, T, and so on. With the help of a formula for the Jacobian, (5) can be transformed as follows (note that $\partial\theta/\partial V = \partial\pi/\partial E$):

$$\text{the right hand side of (5)} = \frac{k}{\frac{\partial(\theta,\pi)}{\partial(E,V)}} \begin{pmatrix} -\frac{\partial\pi}{\partial V} & \frac{\partial\theta}{\partial V} \\ \frac{\partial\theta}{\partial V} & -\frac{\partial\theta}{\partial E} \end{pmatrix} =$$

$$= k\frac{\partial(E,V)}{\partial(\theta,\pi)} \begin{pmatrix} -\frac{\partial\pi}{\partial V} & \frac{\partial\theta}{\partial V} \\ \frac{\partial\theta}{\partial V} & -\frac{\partial\theta}{\partial E} \end{pmatrix} = k \begin{pmatrix} -\left(\frac{\partial E}{\partial\theta}\right)_\pi & -\left(\frac{\partial E}{\partial\pi}\right)_\theta \\ -\left(\frac{\partial V}{\partial\theta}\right)_\pi & -\left(\frac{\partial V}{\partial\pi}\right)_\theta \end{pmatrix} \tag{6}$$

(note that $(\partial E/\partial\pi)_\theta = (\partial V/\partial\theta)_\pi$). In the last step, we have used relations such as

$$\frac{\partial(E,V)}{\partial(\theta,\pi)}\left(\frac{\partial\pi}{\partial V}\right)_E = \frac{\partial(E,V)}{\partial(\theta,\pi)}\frac{\partial(\pi,E)}{\partial(V,E)} = \frac{\partial(E,\pi)}{\partial(\theta,\pi)} = \left(\frac{\partial E}{\partial\theta}\right)_\pi$$

From (6), we immediately obtain

$$\overline{\Delta V^2} = -k\left(\frac{\partial V}{\partial(p/T)}\right)_T = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{7}$$

$$\overline{\Delta E\Delta V} = -k\left(\frac{\partial E}{\partial\pi}\right)_\theta = -kT\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = kT\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

$$= kT\left\{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right\} \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = kT\left\{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\} \tag{8}$$

Also, $\overline{\Delta E^2}$ is obtained and rewritten as follows:

$$\overline{\Delta E^2} = -k\left(\frac{\partial E}{\partial\theta}\right)_\pi = k\left(\frac{\partial\pi}{\partial\theta}\right)_E \Big/ \left(\frac{\partial\pi}{\partial E}\right)_\theta$$

$$= kT\left\{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E\right\} \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_T = kT\left\{p\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right\}$$

If, in the above, we use the relation

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial(E,p)}{\partial(T,V)} \Big/ \frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

and the identity for $(\partial E/\partial p)_T$ which has been used in the calculation of (8), we have

$$\overline{\Delta E^2} = kT\left\{TC_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\} \tag{9}$$

where $(\partial E/\partial V)_T$ is given, of course, by (3.21b).

Note: Covariance matrix for n-dimensional normal distribution: For a two-dimensional normal distribution, by virtue of the formula

$$\iint \exp\left[-\frac{1}{2}\left(ax^2 + 2bxy + cy^2\right)\right] \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y = \frac{2\pi}{\sqrt{ac - b^2}}$$

(which is obtained by rewriting the argument of the exponential function as $ax^2 + 2bxy + cy^2 = a[x + (b/a)y]^2 + [c - (b/a)]y^2$ and by integrating with respect to x first, and to y next),

we can easily evaluate $\langle x^2 \rangle, \langle xy \rangle$ and
$\langle y^2 \rangle$ (by taking the logarithmic derivatives of the above formula with respect to a, b and c, respectively), i.e.,

$$\begin{pmatrix} \langle x^2 \rangle & \langle xy \rangle \\ \langle xy \rangle & \langle y^2 \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{ac - b^2} \begin{pmatrix} c & -b \\ -b & a \end{pmatrix} \tag{10}$$

More generally, for the n-dimensional normal distribution

$$P(x_1, \cdots, x_n) = C \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_i \sum_j a_{jk} x_j x_k \right] \tag{11}$$

the matrix consisting of the mean values $\langle x_i x_k \rangle$ as its elements is called the covariance matrix. To obtain this matrix, it is convenient to introduce the characteristic function:

$$\begin{aligned} G(\xi_1, \cdots, \xi_n) &\equiv \left\langle \exp\left(\mathrm{i} \sum_{j=1}^{n} \xi_j x_j \right) \right\rangle \\ &= C \int \cdots \int \exp\left\{ -\frac{1}{2} \sum_j^n \sum_k^n a_{jk} x_j x_k + \mathrm{i} \sum_j^n \xi_j x_j \right\} \mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}x_n \end{aligned} \tag{12}$$

The integral in (12) is the same as given in (1) of the solution for problem 30, Chapter 2, i.e.,

$$G = C \cdot \frac{(2\Delta)^{\frac{1}{2}n}}{[\det A]^{\frac{1}{2}}} \exp\left[-\frac{1}{2} \sum A_{jk}^{-1} \xi_j \xi_k \right]$$

If we set $\xi_1 = \ldots = \xi_n = 0$, obviously we have $G = 1$ from (12). Hence the normalization constant C cancels the factor in front of the exponential function. Therefore, we get

$$G(\xi_1, \cdots, \xi_n) = \exp\left[-\frac{1}{2} \sum A_{jk}^{-1} \xi_j \xi_k \right] \tag{13}$$

where ${A_{jk}}^{-1}$ is the jk element of A^{-1}, the inverse matrix to the matrix $(a_{jk}) = A$. Differentiation of (12) with respect to ξ yields

$$\langle x_j x_k \rangle = \frac{1}{\mathrm{i}^2} \left(\frac{\partial^2 G}{\hat{\sigma}_{\zeta_j} \partial \xi_k} \right)_{\xi_1 = \cdots = \xi_n = 0}$$

whence $\langle x_j x_k \rangle = A_{jk}^{-1}$, i.e.

$$(\langle x_j x_h \rangle) = A^{-1} \tag{14}$$

3

In problem 1, the change in the number of molecules was not considered. If this is taken into account, the minimum work required is given as

$$W_{\min} = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V - \mu_1 \Delta N_1 \tag{1}$$

where μ_1 and N_1 are the chemical potential and the number of solute molecules. A transformation just like that in problem 1 yields

$$W_{\min} = \frac{1}{2} \left(\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \Delta \mu_1 \Delta N_1 \right) \tag{2}$$

Assuming $\Delta T = 0$, and rewriting (3) in terms of Δp and ΔN_1, we find that the term proportional to $\Delta p \Delta N$ vanishes on account of Maxwell's relation $(\partial V/\partial N_1)_{T,p} \equiv (\partial \mu_1/\partial p)_{T,N_1}$ (which can be deduced from $V = (\partial G/\partial p)_{T,N}$ and $\mu_1 = (\partial G/\partial N_1)_{T,p}\Big)$ and that (2) becomes

$$W_{\min} = \frac{1}{2} \left\{ - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} (\Delta p)^2 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T,p} (\Delta N_1)^2 \right\} \tag{3}$$

Hence a normal distribution for ΔN_1

$$P\left(\Delta N_1\right) = C \exp \left[-\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T,p} \left(\Delta N_1\right)^2 \right] \tag{4}$$

is obtained. [We can proceed in the same way as in problem 2 by considering the system in contact with the environment with constant p and u, and by taking the canonical distribution $\exp\left[-(1/kT)\left\{F(T,V) + pV - \mu_1 N_1\right\}\right]$. In this way, (2) above and also (4) can easily be derived.] From (4), we get

$$\overline{\left(\Delta N_1\right)^2} = kT / \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T,p} \tag{5}$$

On the other hand, the Gibbs-Duhem relation, $\sum \mu_j \, \mathrm{d}\mu_j = 0$, tells us that

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} &= -\frac{N_0}{N_1} \frac{\partial \mu_0}{\partial N_1} = -\frac{N_0}{N_1} \frac{\partial}{\partial N_1} \left(kT \log a_0 \right) \\ &= \frac{N_0}{N_1} \frac{\bar{V}_0}{N_\mathrm{A}} \frac{\partial \pi}{\partial N_1} \simeq \frac{\bar{V}_0}{N_\mathrm{A} N_0 x} \frac{\partial \pi}{\partial x} \end{aligned} \tag{6}$$

where N_A = the Avogadro number, $\bar{V}_0$ = the molar volume of solvent, x = mol fraction $\simeq N_1/N_0$, and π = osmotic pressure. In the above, a_0 is the activity of the solvent defined by the equation

$$\mu_0 = \mu_0^0 + kT \log a_0$$

where μ_0^0 is the chemical potential of a solvent molecule in its pure state (see (4.42), Vol. 1). Note that the osmotic pressure π is related to this activity by the equation

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_0} \log a$$

(see example 6, Chapter 4, Vol. 1). Substituting (6) into (5), we finally obtain

$$\overline{\left(\Delta N_1\right)^2} = RTN_0 x / \left(\bar{V}_0 \frac{\partial \pi}{\partial x} \right) \tag{7}$$

Note: Experiment on the Scattering of Light: When there exists a fluctuation in the concentration of a solution, the refractive index also fluctuates and gives rise to a scattering of light. This scattering is observed as turbidity. Let the refractive index be v, which is given as $v = v_0 + \Delta v$ and

$$\Delta v = \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x = \frac{1}{N_0} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_0 \Delta N_1$$

Then $(\overline{\Delta v})^2$ can be evaluated with the aid of (7) as

$$(\Delta v)^2 = \frac{1}{N_0^2}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_0^2 \overline{(\Delta N_1)^2} = \frac{RT}{N_0}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_0^2 x \Big/ \left(\bar{V}_0 \frac{\partial \pi}{\partial x}\right)$$
$$\simeq \frac{1}{V}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_0^2 M_0 RTx \Big/ \left(\rho N_A \bar{V}_0 \frac{\partial \pi}{\partial x}\right) \tag{8}$$

Here, V is the volume of the part under consideration, ρ the density, and M_0 the molecular weight of the solvent. The turbidity, τ, is defined as a quantity representing the strength of scattering and is proportional to $V\overline{(\Delta v)^2}$. Therefore, measurements of τ and $\partial v/\partial x$ as a function of the concentration give us $\partial \pi/\partial x$. When π is expressed in terms of the weight concentration $c\left(\simeq M_1 x/\bar{V}_0\right.$, $M_1 =$ the molecular weight of solute), the molecular weight M_1 is obtained from the relation

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} = \frac{RT}{M_1} + \alpha c + \beta c^2 + \cdots \quad (\alpha \text{ and } \beta \text{ being constants })$$

These measurements afford an important method for obtaining molecular weight, especially for polymer solutions [c.f. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953)].

4.

The number of molecules incident per unit time upon a hole with cross section S is given, according to the Maxwellian velocity distribution law, as follows: If the direction of the outward normal of S is chosen as that of the x-axis, the velocity components of molecules are denoted by (v_x, v_y, v_z), and the mass is m:

$$J = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_y\, \mathrm{d}v_z \int_0^{\infty} \mathrm{d}v_x \exp\left\{-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\right\} v_x S$$
$$= Sn\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} v_x \mathrm{e}^{-mv_x^2/(2kT)} \mathrm{d}v_x = Sn\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \tag{1}$$

where n is the number density of gas molecules and T is the absolute temperature. Since the pressure of an ideal gas is given by $p = nkT$, (1) can be transformed into the following form:

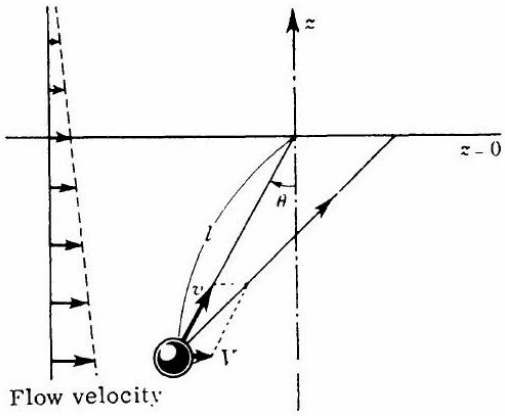
$$J = S - \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \propto \frac{p}{\sqrt{T}}. \tag{2}$$

Now the first part of the problem is answered, if we consider that in a stationary state the flow per unit time through a tiny hole on the wall from A to B is equal to that from B to A, which is expressed by the condition $p_\mathrm{A}/\sqrt{T_\mathrm{A}} = p_\mathrm{B}/\sqrt{T_\mathrm{B}}$. The answer to the second part is as follows: When $p_\mathrm{A} = p_\mathrm{B}$, the flow across the wall from A to B becomes smaller or larger than that from B to A, according as $T_\mathrm{A} > T_\mathrm{B}$ or $T_\mathrm{A} < T_\mathrm{B}$. Thus, a stationary flow through the tube C is set up from A to B, or from B to A. (This is analogous to thermoelectricity.)

Note: In reality, the above theory applies only when the collision between molecules is not essential, i.e., when the gas is so rarefied that the dimensions of the holes are comparable with the mean free path of molecules. When a gas is in such a state of dilution, it is said to be in a

Knudsen region.

5. We can proceed just as in example 3. Assume that the flow is parallel to the



x-axis and that the flow velocity V is a function of the z coordinate only. The velocity gradient is assumed to be so weak that it changes only slightly as z changes by a distance of the order of mean free path $l = v\tau$. To facilitate calculation, a molecule which passes through the plane $z = 0$ is assumed to arrive at the plane $z = 0$ after a time of flight τ. If the angle θ is measured as in the figure, the mean velocity of the molecules is given, according to assumption c as:

$$V(-l\cos\theta) \fallingdotseq V(0) - l\cos\theta\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{z=0} \tag{1}$$

The number of molecules which pass through unit area on the plane $z = 0$ per unit time is given by (3) in the solution to example 3. The momentum transfered per unit time from the side $z < 0$ to the side $z > 0$ through unit area on the plane $z = 0$ becomes:

$$-\frac{1}{2}mnvl\frac{\partial V}{\partial z}\int_0^\pi \cos^2\theta\sin\theta\ \mathrm{d}\theta = -\frac{1}{3}mnvl\frac{\partial V}{\partial z} \tag{2}$$

where m is the molecular mass. This quantity is equal to the force acting along the x-direction in the plane normal to the z-axis, p_{xz} (the xz-component of the pressure tensor). The viscosity coefficient is defined as the ratio of this quantity to the velocity gradient, i.e.,

$$P_{xz} = -\eta\frac{\partial V}{\partial z} \tag{3}$$

Hence we have

$$\eta = \frac{1}{3}\rho vl \tag{4}$$

$\rho = mn$ being the density of the gas.

Note: The calculation in example 3 is valid also for a rarefied gas. If we notice that the heat capacity per unit volume, C, divided by the density ρ, is equal to the specific heat c, the ratio of the heat conductivity to ηc can be seen to be

$$\lambda/\eta c = 1 \tag{5}$$

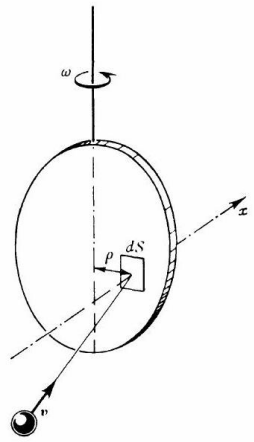
Measured ratios give values of about 2, which shows that the above argument is essentially valid, though a factor of the order of one is uncertain on account of the crude approximations used.

6.

Let us take an infinitesimal portion $\mathrm{d}S$ of the mirror. If the distance from the axis of rotation of the mirror is denoted by ρ, and the rotation velocity of the
mirror by $\omega, \mathrm{d}S$ moves with a velocity $\rho\omega$ in the normal direction, which is taken as the x-axis. We need to calculate the average torque exerted upon the mirror when ω is given. Since, presumably, the gas is in thermal equilibrium and is sufficiently rarefied, the Maxwellian velocity distribution law can be assumed to apply. The number of molecules striking $\mathrm{d}S$ on the $-x$ side per unit time with velocity v is

$$n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{-mv^2/(2kT)} \mathrm{d}v_x \, \mathrm{d}v_y \, \mathrm{d}v_z \cdot (v_x - \mu\omega) \, \mathrm{d}S \tag{1}$$

n being the number density of the molecules. If we assume that the collisions are perfectly elastic and that the mirror is sufficiently heavy, the molecule gives



a momentum $2m\,(v_x - \rho\omega)$ to the mirror on impact. Hence, multiplying (1) by $2m\,(v_x - \rho\omega)\,\rho$, we have the torque exerted by the group of molecules with velocity $\boldsymbol{v}$. Summing up contributions from molecules over the velocity region in which molecules collide with $\mathrm{d}S$ on the $-x$ side, i.e., $v_x > \rho\omega$, we obtain the torque exerted by the molecules hitting $\mathrm{d}S$ on the side of $-x$:
$\mathrm{d}M_- = \mathrm{d}S \cdot n \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 2m\rho \int_{\rho\omega}^{\infty} \mathrm{d}v_x \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_y \, \mathrm{d}v_z \left(v_x - \rho(\omega)^2 \mathrm{e}^{-mv^2/(2kT)}\right.$.
Now, we consider the case when ω is small and carry out the calculation retaining terms up to first order in ω. We use the approximation $(v_x - \rho\omega)^2 \simeq v_x^2 - 2v_x\rho\omega$ and replace the lower limit of integration by 0 for simplicity,
noting that the error involved is only $\mathrm{O}\,(\omega^2)$. Thus, we easily arrive at the expression

$$\mathrm{d}M_- = p \, \mathrm{d}S \cdot \rho - nm\bar{v}\rho\omega \, \mathrm{d}S \cdot \rho \tag{3}$$

Here we have used the equation $p = nkT$. Similarly, we obtain the torque exerted by the molecules hitting $\mathrm{d}S$ on the $+x$ side as

$$\mathrm{d}M_+ = -p \, \mathrm{d}S \cdot \rho - nm\bar{v}\rho\omega \, \mathrm{d}S \cdot \rho \tag{4}$$

Adding (3) and (4), and collecting contributions from all $\mathrm{d}S$, we have the average torque acting on the mirror when ω is given:

$$\overline{M(t)}^{\omega} = \int (\mathrm{d}M_- + \mathrm{d}M_+) = -2nm\bar{v} \int \rho^2 \, \mathrm{d}S \cdot \omega = -2nm\bar{v}(I/\sigma)\omega$$

or

$$\overline{M(t)^{\omega}} = -\zeta\omega \tag{5}$$

7

If a uniform electric field $\boldsymbol{E}$ is applied along the x-axis, a force $-\boldsymbol{e}$ is exerted upon the electrons, which undergo an acceleration $-eE/m$. Although the electrons are in thermal motion, their mean velocity is zero in the absence of the electric field. The effect of the electric field is to raise the mean velocity of electrons by virtue of the acceleration $-eE/m$. Since the mean velocity of the electrons just after each collision is zero, according to the assumption, the mean velocity increases in proportion to time and reaches $-e\boldsymbol{E}\tau/m$ after the electrons have been accelerated for a time τ. Then the electrons are scattered again and the mean velocity becomes zero. Therefore, if averaged over time (since each electron is scattered at a different time), the mean velocity of the electron system is of the order $\bar{v}_x = -e\boldsymbol{E}\tau/2m$. Since each electron carries an electric charge $-e$, the current density is given as

$$j_x = -en\bar{v}_x = \frac{ne^2}{2m}\tau E \tag{1}$$

where n is the number density of electrons. The electric conductivity is defined by the relation $j_x = \sigma\boldsymbol{E}$, and its approximate value is given by

$$\sigma = \frac{ne^2}{2m}\tau \tag{2}$$

Note: The above is a theory due to Drude. Compare it with the result of example 4. If the assumption is made that the scattering occurs randomly at a mean free flight time interval τ instead of the assumption of scattering at
constant time intervals, it is to be noted that according to (2) in the solution to problem 18, the mean velocity becomes

$$-\int_0^\infty \frac{eE}{m} t\mathrm{e}^{-t/\tau}\mathrm{d}t/\tau = -\frac{eE}{m}\tau$$

8

Considerations leading to (4) in the solution to example 4 equally apply when f_0 is the Maxwell-Boltzmann distribution. For the Maxwell-Boltzmann distribution, the identity

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{kT} f_0 \quad \left(f_0 = \mathrm{e}^{(\mu-\varepsilon)/kT}\right) \tag{1}$$

holds, and we see that the electric conductivity is

$$\sigma = \frac{e^2}{3kT}\int \overline{\tau \boldsymbol{v}^2} f_0(\varepsilon) D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{2}$$

In the case where $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/2m^*$, and $\tau = A|\boldsymbol{v}|^s$, we obtain $D(\varepsilon) = \sqrt{2\varepsilon}m^{*\frac{3}{2}}/\pi^2\hbar^3$ and $|\boldsymbol{v}| = \sqrt{2\varepsilon/m^*}$, so that the conductivity becomes

$$\sigma = \frac{e^2}{3kT}\int_0^\infty A\left(\frac{2\varepsilon}{m^*}\right)^{\frac{1}{2}s} \mathrm{e}^{(\mu-\varepsilon)/kT}\frac{(2\varepsilon m^*)^{\frac{2}{2}}}{m^*\pi^2\hbar^3}\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{3}$$

If we put $\varepsilon/kT = x$, the integral is seen to be expressed in terms of the gamma function:

$$\sigma = \frac{e^2}{m^*}A\left(\frac{2kT}{m^*}\right)^{\frac{1}{2}s}\frac{(2kTm^*)^{\frac{2}{2}}}{3\pi^2h^3}\mathrm{e}^{\mu/kT}\Gamma\left(\frac{s+5}{2}\right) \tag{4}$$

Since the number density of electrons is given by

$$n = \int_0^\infty f_0(\varepsilon) D(\varepsilon) \mathrm{d}\varepsilon = \frac{(kTm}{\pi^{\frac{3}{2}}}\Big)^{\frac{2}{2}} \mathrm{e}^{\mu/kT} \tag{5}$$

(4) may be expressed in the following form:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} A \left(\frac{2kT}{m^*}\right)^{\frac{1}{t_s}} \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{s+5}{2}\right) \tag{6}$$

When $\tau = \text{const.}$, $s = 0$, it becomes

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \frac{\tau}{\sqrt{2}} \tag{7}$$

and when the mean free path $l = \tau v = \text{const.}$, i.e., $s = -1$, we have

$$\sigma = \frac{ne^2 l 4\sqrt{2}}{m^* \bar{v} 3\pi}$$

where $\bar{v} = \sqrt{8\mathrm{k}T/\pi m^*}$ is the mean speed of the electrons.

9.

When both a uniform electric field $\boldsymbol{E}$ and a uniform magnetic field $\boldsymbol{H}$ are applied, the Boltzmann equation for the stationary state takes the form:

$$-e\left(\boldsymbol{E} + \frac{\boldsymbol{v}}{c} \times \boldsymbol{H}\right) \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{1}$$

Here, c is the velocity of light. Since only the first order term in the electric field is to be considered, f in the coefficient of $\boldsymbol{E}$ may be approximated by f_0. Noting that the coefficient of $\boldsymbol{H}$ vanishes if f_0 is substituted for f (hence f_0 is the solution when $\boldsymbol{E} = 0$), we are led to the equation

$$-e\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{E} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} - \frac{e}{c}(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{H}) \cdot \frac{\partial (f - f_0)}{\partial \boldsymbol{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{2}$$

In the case where $\varepsilon(p) = p^2/2m^*$, we have $p = m^* v$ and the above equation is solved if the solution is assumed to be of the form

$$f = f_0 - v \cdot c(\varepsilon) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tag{3}$$

From (2), it is seen that the unknown vector $c(\varepsilon)$ satisfies the equation

$$-ev \cdot E + \frac{e}{m^* c}(v \times H) \cdot c = \frac{v \cdot c}{\tau} \tag{4}$$

Noting that $(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{H}) \cdot \boldsymbol{c} = (\boldsymbol{H} \times \boldsymbol{c}) \cdot \boldsymbol{v}$, and comparing the coefficients of $\boldsymbol{v}$, we obtain

$$-eE + \omega \times c = c/\tau \tag{5}$$

where $\omega = e\boldsymbol{H}/m^*\mathrm{c}$ is a vector having the direction of the magnetic field and the magnitude $\omega = \mathrm{eH/m^*c}$. To solve (5), we first take the scalar product of (5) and ω. Making use of the relation $\omega \cdot (\omega \times c) = 0$, we deduce that

$$\omega \cdot c = -e\tau\omega \cdot E \tag{6}$$

Next we construct the vector product of (5) and $\boldsymbol{\omega}$. If we note that $\omega \times (\omega \times c) = (\omega \cdot c)\omega - \omega^2 c, *$ another relation is obtained:

$$\omega \times \boldsymbol{c} = -e\tau\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{E} + \tau(\boldsymbol{\omega} \cdot c)\boldsymbol{\omega} - \tau\omega^2\boldsymbol{c} \tag{7}$$

Eliminating $\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{c}$ and $\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{c}$ from (5), (6) and (7), we get an equation for $\boldsymbol{c}$:

$$\left(1 + \omega^2\tau^2\right)\boldsymbol{c} = -e\tau\left\{\boldsymbol{E} + \tau^2(\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{E})\boldsymbol{\omega} + \tau\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{E}\right\} \tag{8}$$

thus

$$f = f_0 + \frac{e\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\left\{\boldsymbol{v} + \tau^2(\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{\omega})\boldsymbol{\omega} + \tau(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{\omega})\right\} \cdot \boldsymbol{E}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tag{9}$$

The current density is given as

$$\begin{aligned} j &= -e\int vf\frac{2\ \mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\hbar^3} \\ &= e^2\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\left\{\boldsymbol{v} + \tau^2(\boldsymbol{v} \cdot \omega)v\omega + \tau\boldsymbol{v}(\boldsymbol{v} \times \omega)\right\} \cdot E\frac{2\ \mathrm{d}\boldsymbol{p}}{h^3} \end{aligned} \tag{10}$$

Noting the spherical symmetry of $\varepsilon(\boldsymbol{p})$, we obtain for the components of the electric conductivity tensor

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= e^2\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\frac{v^2}{3}\left\{\delta_{\alpha\beta} + \tau^2\omega_\alpha\omega_\beta \pm (1 - \delta_{\alpha\beta})\,\tau\omega_\gamma\right\}\frac{2\ \mathrm{d}\boldsymbol{p}}{h^3} \\ &= \frac{ne^2}{m^*}\frac{\tau(\mu)}{1 + \omega^2\tau^2(\mu)}\left\{\delta_{\alpha\beta} + \tau^2(\mu)\omega_\alpha\omega_\beta \pm (1 - \delta_{\alpha\beta})\,\tau(\mu)\omega_\gamma\right\} \end{aligned} \tag{11}$$

In the above, the double sign in front of the last term in the brackets should be understood to represent + or - according as $\alpha\beta\gamma$ is an odd or even permutation of xyz, respectively. Though the above expression is of the most general form, the direction of the magnetic field can conveniently be chosen as the z-axis without loss of generality, because $\varepsilon(\boldsymbol{p})$ is spherically symmetric. Referred to this coordinate system, the electric conductivity is expressed as follows:

$$\left.\begin{array}{ll} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{ne^2}{m^*}\frac{\tau(\mu)}{1+\omega^2\tau^2(\mu)}, & \sigma_{zz} = \frac{ne^2}{m^*}\tau(\mu), \\ \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \frac{ne^2}{m^*}\frac{\omega\tau^2(\mu)}{1+\omega^2\tau^2(\mu)}, & \sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0 \end{array}\right\} \tag{12}$$

10

If $\xi(x)$ denotes the deviation at a point distant by x from one end of the string, $\xi = 0$ at both ends of the string, i.e., at $x = 0$ and L, and $\xi(x)$ can be expressed by a Fourier series of the following form:

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(n\pi\frac{x}{L}\right) \tag{1}$$

When the string has the shape represented by $\xi(x)$ and the stress on the string is F, the elastic energy is, in case the deviation is small, equal to

$$\begin{aligned}\Phi &= \frac{1}{2}F\int_0^L \left(\frac{\partial\xi}{\partial x}\right)^2 \mathrm{d}x \\ &= \frac{1}{2}F\sum_{n,n'=1}^{\infty} A_n A_{n'} \frac{n\pi}{L}\frac{n'\pi}{L}\frac{2}{L}\int_0^L \cos\left(n\pi\frac{x}{L}\right)\cos\left(n'\pi\frac{x}{L}\right)\mathrm{d}x \\ &= \frac{1}{2}F\sum_{n=1}^{\infty} A_n^2\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \end{aligned} \tag{2}$$

The shape of the string is specified by the coefficients $(A_1, A_2, \ldots)$, and the potential energy is given by (2) when these coefficients take on particular values $(A_1, A_2, \ldots)$. Therefore, the fluctuations of the coordinates at absolute temperature T are

$$\begin{aligned}\overline{A_n A_{n'}} &= \int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}A_1\ \mathrm{d}A_2\cdots \mathrm{e}^{-\Phi/kT} A_n A_{n'} \Big/ \int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}A_1\ \mathrm{d}A_2\cdots \mathrm{e}^{-\Phi/kT} \\ &= \delta_{n,n'}\frac{kT}{F}\Big/\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \end{aligned} \tag{3}$$

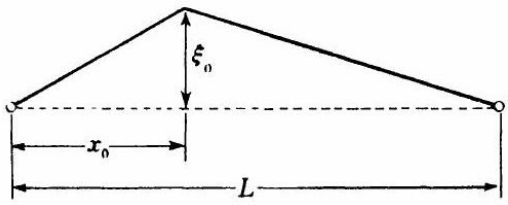
According to (1), we have

$$\begin{aligned}\overline{\xi^2(x)} &= \sum_{n,n'=1}^{\infty} \overline{A_n A_{n'}}\frac{2}{L}\sin\left(n\pi\frac{x}{L}\right)\sin\left(n'\pi\frac{x}{L}\right) \\ &= \frac{kT}{FL}2\sum_{n=1}^{\infty}\sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\Big/\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = \frac{kT}{FL}x(L-x) \end{aligned} \tag{4}$$

Alternative solution to 10

If the shape of the string, $\xi(x)$, is taken as in the figure to be a triangle for which $\xi = \xi_0$ at $x = x_0$, the deviation is given by

$$\xi(x) = \begin{cases} \xi_0 x/x_0, & x < x_0 \\ \xi_0(L-x)/\left(L-x_0\right), & x > x_0 \end{cases}$$



and according to (2) the elastic energy can immediately be written as

$$\begin{aligned}\Phi &= \frac{F}{2}\left\{x_0\left(\frac{\xi_0}{x_0}\right)^2 + (L-x_0)\left(\frac{\xi_0}{L-x_0}\right)^2\right\} \\ &= \frac{F}{2}\xi_0^2\left\{\frac{1}{x_0}+\frac{1}{L-x_0}\right\} \end{aligned} \tag{5}$$

Regarding this as the potential energy for the coordinate ξ_0, we can determine the fluctuation of ξ_0 as

$$\overline{\xi_0^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \xi_0^2 \mathrm{e}^{-\Phi/kT}\, \mathrm{d}\xi_0 / \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\Phi/kT}\, \mathrm{d}\xi_0 = \frac{kT}{FL} x_0 \left(L - x_0\right) \tag{6}$$

which is the same as (2) if we substitute there $x = x_0$. Generally, in order to obtain the fluctuation of a deviation ξ_0 at $x = x_0$ according to example 1, we determine the equilibrium shape of the string $\xi(x)$ under the condition $\xi = \xi_0$ at $x = x_0$, and calculate the minimum work $W_{\min} = \Phi$ required to form this equilibrium shape. In the present problem, the minimum work is

$$W_{\min} = F\left(\sqrt{x_0^2 + \xi_0^2} - x_0\right) + F\left\{\sqrt{(L - x_0)^2 + \xi_0^2} - (L - x_0)\right\} \tag{7}$$

which agrees with (5) when ξ_0 is small compared with x_0 and $L - x_0$.
Note: In the same way as above, we can calculate the correlation of the deviations at two points from (1) and (3) with the help of the formula for Fourier series. Calculation gives the result

$$\overline{\xi(x)\xi\left(x'\right)} = \frac{kT}{FL} G\left(x, x'\right), \quad G\left(x, x'\right) = \begin{cases} x\left(L - x'\right), & x \leqq x' \\ x'(L - x), & x \geqq x'. \end{cases}$$

Here, the function $G\left(x, x'\right)$ is equal to what is called Green's function for an eigenvalue equation $u''(x) = -\lambda u$, with $u(0) = u(L) = 0$. Since Φ is an integral form quadratic in $\xi(x)$, the calculation of $\overline{\xi(x)\xi\left(x'\right)}$ is equivalent to calculating the inverse to this integral kernel. (See note for problem 2. There, the treatment is limited to a matrix of finite dimensions: however, extension to the continuous case can easily be made by analogy.) This is nothing but Green's function (8). With regard to Green's function applied to quantum statistics, see, for example, D. J. Thouless, The Quantum Mechanics of ManyBody Systems (Academic Press, New York, 1961) p. 59.

11

Let us introduce a function which has the following property:

$$m(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} 1, & \text{if } \boldsymbol{r} \text{ lies within the region } V_{\mathrm{A}} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}$$

This function can be used to express the number of particles contained in V_{A} as $N_{\mathrm{A}} = \sum_{i=1}^{N} m\left(r_i\right)$. Hence

$$\begin{aligned} \langle N_{\mathrm{A}} \rangle &= \sum_{i=1}^{N} \int \cdots \int m\left(\boldsymbol{r}_i\right) F\{N\} \mathrm{d}\{N\} \\ &= N \int \cdots \int m\left(\boldsymbol{r}_1\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 F\{N\} \mathrm{d}\{N-1\} \\ &= \int m(\boldsymbol{r}) F_1(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \end{aligned}$$

If we take the limit $N \to \infty$ under the condition $N/V = n =$ constant, we have $F_1(r) = n$ and accordingly

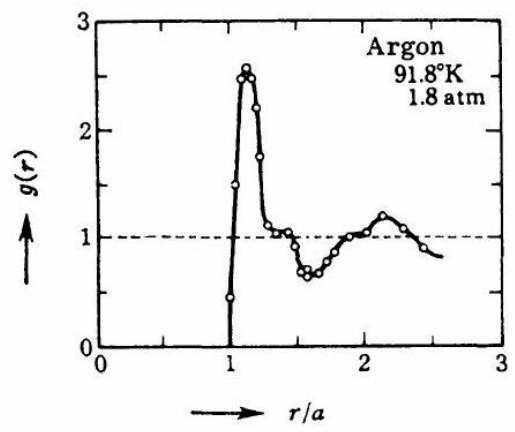
$$\langle N_{\mathrm{A}} \rangle = n V_{\mathrm{A}} \tag{1}$$

In a similar fashion, we can calculate

$$\left\langle N_{\mathrm{A}}^2 \right\rangle^e = \left\langle \sum_i \sum_j m\left(\boldsymbol{r}_i\right) m\left(\boldsymbol{r}_j\right) \right\rangle = \left\langle \left\{ \sum_{i \neq j} \sum_{i=1} m\left(\boldsymbol{r}_i\right) m\left(\boldsymbol{r}_j\right) + \sum_{i=1}^{N} m\left(\boldsymbol{r}_i\right) \right\} \right\rangle .$$

To get the last form of the above equation, we have used the property $m(\boldsymbol{r})m(\boldsymbol{r}) = m(\boldsymbol{r})$. Calculation gives

$$\begin{aligned} \left\langle N_{\mathrm{A}}^2 \right\rangle &= nV_{\mathrm{A}} + \sum_{i \neq j} \sum_{V} \iint m\left(\boldsymbol{r}_i\right) m\left(\boldsymbol{r}_j\right) F\{N\} \mathrm{d}\{N\} \\ &= nV_{\mathrm{A}} + N(N-1) \int \cdots \int m\left(\boldsymbol{r}_1\right) m\left(\boldsymbol{r}_2\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 F\{N\} \mathrm{d}\{N-2\} \\ &= nV_{\mathrm{A}} + \iint_{V} m\left(\boldsymbol{r}_1\right) m\left(\boldsymbol{r}_2\right) F_2\left(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \\ &= nV_{\mathrm{A}} + n^2 \iint_{V\mathbf{A}} g\left(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \end{aligned} \tag{2}$$



Therefore,

$$\begin{aligned} \frac{\left\langle \left(N_{\mathrm{A}} - \langle N_{\mathrm{A}} \rangle\right)^2 \right\rangle}{\langle N_{\mathrm{A}} \rangle} &= \frac{\left\langle N_{\mathrm{A}}^2 \right\rangle - \langle N_{\mathrm{A}} \rangle^2}{\langle N_{\mathrm{A}} \rangle} = \\ &= 1 + n^2 \frac{1}{\langle N_{\mathrm{A}} \rangle} \iint_{V_{\mathrm{A}}} g\left(r_1, r_2\right) \mathrm{d}r_1 \, \mathrm{d}r_2 - \langle N_{\mathrm{A}} \rangle \\ &= 1 + n \frac{1}{V_{\mathrm{A}}} \int_{V_{\mathrm{A}}} \int_{1} \left\{ g\left(r_1, r_2\right) - 1 \right\} \mathrm{d}r_1 \, \mathrm{d}r_2 \end{aligned} \tag{3}$$

The function $g\left(r_1, r_2\right) = g\left(\left|r_1 - r_2\right|\right)$ is of the form shown in the figure, and is nearly equal to unity when $|\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1| = r$ is larger than a certain range l. If V_{A} is taken much larger than l^3 so that the contribution to the integral from a surface layer of width l may be neglected, integration with respect to r_1 in (3) can be performed, which results in cancelling the factor $1/V_{\mathrm{A}}$ and yields

$$\frac{\left\langle \left(N_{\mathrm{A}} - \langle N_{\mathrm{A}} \rangle\right)^2 \right\rangle}{\langle N_{\mathrm{A}} \rangle} = n \int \{g(\boldsymbol{R}) - 1\} \mathrm{d}\boldsymbol{R} + 1 \tag{4}$$

In order to calculate the fluctuation in the particle number, we can use various methods. If we regard the surroundings as an environment having a temperature T and a chemical potential μ, the $T-\mu$ distribution

$$P(N) = C \exp\left[-\frac{1}{kT}\left\{F_N(V,T) - N\mu\right\}\right]$$

determines the distribution of N. The grand partition function,

$$\Xi = \sum_N \exp\left[-\frac{1}{kT}\left\{F_N(V,T) - N\mu\right\}\right]$$

can be used to calculate the following averages

$$\langle N\rangle = kT\frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu}, \quad \left\langle N^2\right\rangle - \langle N\rangle^2 = (kT)^2\frac{\partial^2 \log \Xi}{\partial \mu^2} \tag{5}$$

From $kT\log\Xi = pV$, we have

$$\left\langle N^2\right\rangle - \langle N\rangle^2 = VkT\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}\right)_T \tag{6}$$

Using the relation $\mathrm{d}\mu = v\ \mathrm{d}p - s\ \mathrm{d}T (v = V/N, s = S/N)$, we obtain

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial \mu}\frac{1}{v}\right)_T = -\frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_T = -\frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v^3}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,$$

or

$$\frac{\left\langle N^2\right\rangle - \langle N\rangle^2}{\langle N\rangle} = nkT\kappa_T$$

(κ_T - isothermal compressibility). Substitution of this identity into (4) will complete the proof.

12.

In this problem, $P_n\left(x_0|x\right)$ satisfies

$$P_n(x|y) = \frac{1}{2}P_{n-1}(x|y+1) + \frac{1}{2}P_{n-1}(x|y-1) \tag{1}$$

Multiplying this by ξ^y and summing with respect to y, we easily obtain

$$Q_n(\xi) = \frac{1}{2}\left(\xi + \frac{1}{\xi}\right)Q_{n-1}(\xi) \tag{2}$$

Since

$$Q_0(\xi) = \sum_y P_0(x|y)\xi^y = \sum_y \delta_{x,y}\xi^y = \xi^x$$

the solution to equation (2) is given as

$$Q_n(\xi) = \left[\frac{1}{2}\left(\xi + 1/\zeta^{\xi}\right)\right]^n \xi^x \tag{3}$$

Comparing the expanded form

$$Q_n(\xi) = \frac{1}{2^n}\sum_{m=-n^2}^{n}\frac{n!}{\frac{1}{2}(n+m)!\frac{1}{2}(n-m)!}\xi^{x+m}$$

with the definition of $Q_n(\xi)$, we get

$$\left.\begin{array}{ll} P_n(x|y) & = \frac{n!}{\frac{1}{2}(n+y-x)!\,\frac{1}{2}(n-y+x)!} \times 2^{-n}, \qquad |y-x| \leqq n \\ & = 0, \qquad\qquad\qquad\qquad\quad |y-x| > n. \end{array}\right\} \tag{4}$$

This is nothing but a binomial distribution. For $n \gg 1$, use of the extended Stirling's formula, which was given in (8a) of note 2 for example 2, Chapter 1, leads to

$$\begin{aligned} \log P_n(x|y) \sim & \left(n+\frac{1}{2}\right)\log n - \frac{1}{2}(n+y-x+1)\log\frac{1}{2}n\left(1+\frac{y-x}{n}\right) \\ & - \frac{1}{2}(n-y+x+1)\log\frac{1}{2}n\left(1-\frac{y-x}{n}\right) - \log\sqrt{2\pi} \end{aligned} \tag{5}$$

Moreover, if we assume $|x-y| \ll n$, we arrive at

$$P_n(x|y) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left[-\frac{(x-y)^2}{2n}\right] \tag{6}$$

which alternatively can be written as

$$\frac{1}{a}P_n(x|y) \sim \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-y)^2}{4Dt}\right], \quad D = a^2/2\tau \tag{7}$$

Here D is the diffusion coefficient.

Note: A problem of this type, is called a random walk problem. Example 4 and problem 13, Chapter 1 are equivalent to the present problem, and example 4 and problem 17, Chapter 2 are elementary examples of threedimensional random walk problems. The groggy steps of a drunkard, the flight of a particle which suffers occasional scattering, and the Brownian motion of a colloidal particle are all problems in the same category [cf. Fundamental Problems in Statistical Mechanics, compiled by E. G. D. Cohen (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1962) p. 33, and S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. 15 (1943) 1].

13.

Putting $\tau = m/\zeta$, and regarding $F(t)$ as a given function of t, we integrate the equation of motion as

$$v(t) = v\,(t_0)\,\mathrm{e}^{-(t-t_0)/\tau} + \frac{1}{m}\int_{t_0}^{t} \mathrm{e}^{-(t-s)/\tau}F(s)\mathrm{d}s, \quad (t \geqq t_0) \tag{1}$$

If we keep $v\,(t_0)$ constant, and take the average of $F(s)$, the above equality shows that the average velocity decays with a relaxation time τ. For simplicity, we take $v\,(t_0)$ finite and $t_0 \to -\infty$ in the following; then equation (1) gives

$$v(t) = \frac{1}{m}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{-(t-s)/t}F(s)\mathrm{d}s, \text{ thus } \overline{v(t)} = 0 \tag{2}$$

The latter identity is obtained from the former by taking the average, because $\overline{F(s)} = 0$.

In order to calculate the correlation function, we multiply two equations.

which correspond to (2) for t and t', respectively, and take the average using $\overline{F(t)F\,(t')} = 2\zeta kT\delta\,(t-t')$:

$$\overline{v(t)v\,(t')} = \frac{1}{m^2}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{d}s\mathrm{e}^{-(t-s)/\tau}\int_{-\infty}^{t'} \mathrm{d}s'\mathrm{e}^{-(t'-s')/\tau}2\zeta kT\delta\,(s-s')$$
$$= \frac{1}{m^2}\int_{0}^{\infty} \mathrm{d}u\mathrm{e}^{-u/\tau}\int_{0}^{\infty} \mathrm{d}u'\mathrm{e}^{-u'/\tau}2\zeta kT\delta\,(t-t'-u+u')$$

Applying the formula $\int f(x)\delta(x-a)\mathrm{d}x = f(a)\int\delta(x-a)\mathrm{d}x$ to the integral with respect to u', we obtain

$$\overline{v(t)v\,(t')} = \frac{2kT}{m\tau}\mathrm{e}^{(t-t')/\tau}\int_{0}^{\infty} \mathrm{d}u\mathrm{e}^{-2u/\tau}\int_{0}^{\infty} \mathrm{d}u'\delta\,(t-t'-u+u')$$

Noticing that if $t-t'>0$ the u'-integral is zero for $u<t-t'$, we are led to

$$\overline{v(t)v\,(t')} = \frac{kT}{m}\frac{2}{\tau}\mathrm{e}^{(t-t')/\tau}\int_{\max(0,t-t')}^{\infty} \mathrm{e}^{-2u/\tau}\mathrm{d}u$$

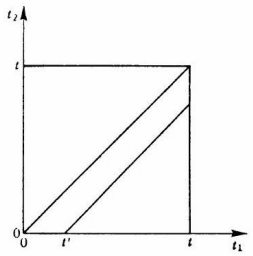
or

$$\overline{v(t)v\,(t')} = \frac{kT}{m}\mathrm{e}^{-|t-t'|/\tau} \tag{3}$$

The mean square of the displacement can be calculated as

$$\overline{\{x(t)-x(0)\}^2} = \int_{0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{0}^{t}\mathrm{d}t_2\overline{v\,(t_1)\,v\,(t_2)} = \frac{kT}{m}\int_{0}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{0}^{t}\mathrm{d}t_2\exp\left\{-\left|t_1-t_2\right|/\tau\right\}.$$

The integral region is the square shown in the figure. The integral is equal to twice the contribution from the lower triangular region. Transforming the integration variables to $t_1-t_2=t'$ and $t_2\,(0<t_2<t-t')$, we calculate the integral as follows:



$$2\int_{0}^{t}(t-t')\exp\left(-t'/\tau\right)\mathrm{d}t' = 2\left\{\frac{t}{\alpha}\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha t}\right)+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\frac{1}{\alpha}\left(1-\mathrm{e}^{-\alpha t}\right)\right\} \quad (\alpha=1/\tau)$$
$$= 2\left\{\tau t-\tau^2\left(1-\mathrm{e}^{-t/\tau}\right)\right\}$$

whence for $t\gg\tau$,

$$\overline{\{x(t)-x(0)\}^2}\to 2\frac{kT}{m}\tau t = 2\frac{kT}{\zeta}t \tag{5}$$

Note: When (5) is rewritten as

$$\overline{(\Delta x)^2} = 2Dt \quad (D=kT/\zeta) \tag{6}$$

D is called the diffusion coefficient. If we observe the distribution of particles which undergo Brownian motion, it obeys the diffusion equation

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\left\{\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right\}$$

in a time scale longer than τ. On the other hand, when a constant force F_0 is applied, the particle moves with a constant velocity $v = F_0/\zeta$. The proportionality constant $1/\zeta = \mu$ (or e/ζ in case of ions) is called the mobility. Therefore, the following identity (Einstein's relation)

$$D = \mu kT \quad (\text{ or } D = \mu kT/e) \tag{7}$$

holds. [For a general discussion of the Einstein relation, see R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 12 (1957) 570; R. Kubo, Some Aspects of the StatisticalMechanical Theory of Irreversible Processes, Lectures in Theoretical Physics, Vol. I., ed. by Brittin and Dunham (Interscience Publ., New York, 1959).]

14.

It suffices to consider terms up to first order in the temperature gradient, $\partial T/\partial x$. Since, in the absence of a temperature gradient, the stationary solution is $f = f_0$, $f - f_0$ begins with the first order term in the temperature gradient. Therefore, in the equation

$$\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{1}$$

f on the left hand side may be replaced by f_0. Although τ generally depends on the temperature T, it may be evaluated at the temperature existing in the absence of a temperature gradient, i.e., the average temperature. Noting that

$$f_0 = \left\{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1\right\}^{-1} \tag{2}$$

we have

$$\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{x}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} T\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\boldsymbol{v} \cdot \left\{-\varepsilon\frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}} - T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\} \tag{3}$$

$$f = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\tau\boldsymbol{v} \cdot \left\{-\varepsilon\frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}} - T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\} \tag{4}$$

In order to obtain the thermal conductivity, the thermal current should be calculated under the condition that no electric current flows. For this purpose, it is necessary to choose properly the gradient of the chemical potential, μ. The flow of electrons is given by

$$J = \int \boldsymbol{v} f \frac{2\ \mathrm{d}\boldsymbol{p}}{h^3} = \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau\overline{\boldsymbol{v}} \cdot \left\{-\varepsilon\frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}} - T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\} D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{5}$$

Since we take $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/2m^*$, we have, similarly to example 4, $\overline{v_\alpha v_\beta} = \delta_{\alpha\beta}2\varepsilon/3m^*$, $D(\varepsilon) = \sqrt{2\varepsilon}m^{*\frac{2}{2}}/\pi^2\hbar^3$, and also

$$\boldsymbol{J} = L_1\left(-\frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}}\right) + L_0\left\{-T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\} \tag{6}$$

$$L_v = \int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau\frac{\overline{v^2}}{3}\varepsilon^s D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{A}{m^*}\left(\frac{2}{m^*}\right)^{\frac{1}{2}s}\frac{(2m^*)^{\frac{2}{2}}}{3\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\varepsilon^{v+\frac{1}{2}(s+3)}\mathrm{d}\varepsilon$$

$$= \frac{n}{m^*}\mu_0^v A\left(\frac{2\mu_0}{m^*}\right)^{\frac{1}{s}s}\left\{1+\frac{1}{\delta}\left[v+\frac{1}{2}(s+3)\right]\left(v+\frac{1}{2}s\right)\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2+\cdots\right\}. \tag{7}$$

If we put $J = 0$ in (6), the gradient of the chemical potential can be expressed in terms of the temperature gradient as

$$-T\overset{\partial}{}_{\partial x}\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{L_1}{L_0}\left(-\frac{\partial \log T}{\partial x}\right) \tag{8}$$

Hence the energy flow is given as

$$\boldsymbol{q} = \int \varepsilon \boldsymbol{v} f\frac{2\ \mathrm{d}\boldsymbol{p}}{h^3} = \int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau\varepsilon\overline{\boldsymbol{v}}\cdot\left\{-\varepsilon\frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}} - T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\}D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{9}$$

or

$$\boldsymbol{q} = L_2\left(-\frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}}\right) + L_1\left\{-T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\} \tag{10}$$

The energy flow in the case $\boldsymbol{J} = 0$ is equal to the thermal current. Substitution of (10) into (8) leads to

$$\boldsymbol{q} = -\frac{L_0L_2 - L_1L_1}{TL_0}\frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{x}},\ \text{thus}\ \lambda = \frac{L_0L_2 - L_1^2}{TL_0} \tag{11}$$

where λ is the thermal conductivity. If we take only the first term of the expansion (7) as in example 4, (11) vanishes. In order to obtain the answer to even the
lowest approximation, we must retain the second term of (7). In this way, we obtain

$$\grave{\lambda} = \frac{n}{m^*}A\left(\frac{2\mu_0}{m^*}\right)^{\frac{1}{2}s}\frac{\mu_0^2}{3T}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2 = \frac{n}{m^*}\tau\left(\mu_0\right)\frac{1}{3}\pi^2k^2T \tag{12}$$

Note 1: The thermal current is produced by a higher order effect which results from the deformation in shape of the electronic distribution from the Fermi distribution without shifting its center.

Note 2: If we compare the thermal conductivity with the electric conductivity obtained in example 4 (where we may replace μ by μ_0), we have the relation

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 \tag{13}$$

The Wiedemann-Franz law is an empirical statement that at a given temperature the ratio λ/σ is a constant irrespective of the material. Also, the rule that λ/σ is proportional to T is called Lorentz' law. The quantity on the left hand side of (13) is named the Lorentz number. According to Drude's theory, which was described in example 3 and problem 7, we have $vl = v^2\tau = \tau 2\mathrm{kT/m}$, $C = \frac{3}{2}kn$ so that

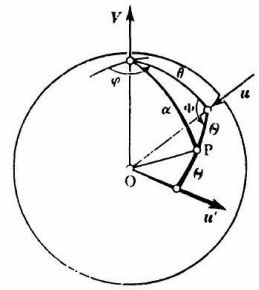
$$\frac{\lambda}{\sigma T} = 3\left(\frac{k}{e}\right)^2 \tag{14}$$

For standard metals near room temperature, (13) gives roughly the right value. Measured values of the Lorentz number, however, exhibit a dependence on temperature, and also vary somewhat from one metal to another.

Note 3: When an electric field $\boldsymbol{E}$ is present, a term $-e\boldsymbol{E}$ is added inside the brackets of the second term in (6) and (10). The fact that the same coefficient L_1 appears in (6) and (10) is a consequence of Onsager's reciprocal theorem. This theorem states the reciprocity of interference effects between irreversible processes. In the present case, it states that the two effects are closely correlated, the one being that a flow of electrons is produced by a temperature gradient and the other that thermal flow is generated by an electric field.

15.

Let the velocity of the spherical body be V and the velocity of a molecule $\boldsymbol{v}$. Then the relative velocity is given by $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{V}$. Referred to a coordinate system which translates with the spherical body, the molecule makes a perfectly elastic collision at the surface of the spherical body. Take a polar coordinate system which is fixed in space and has the direction of V as its polar axis: let the direction of $-\boldsymbol{u}$ be specified by (θ, φ) in this coordinate.



Let the direction of the point P where the molecule collides with the spherical body be represented by (Θ, Φ) in a polar coordinate system which is fixed with $-\boldsymbol{u}$ as its polar axis and with the plane determined by $-\boldsymbol{u}$ and V as the reference plane for azimuthal angle. Then the angle α between $\overrightarrow{OP}$ and V is given by

$$\cos\alpha = \cos\theta\cos\theta + \sin\theta\sin\theta\cos\Phi \tag{1}$$

The relative velocity after the collision, $\boldsymbol{u}'$, has a magnitude equal to that of $\boldsymbol{u}$, makes an angle $\boldsymbol{\theta}$ with $\overrightarrow{\mathrm{OP}}$, and lies in the plane determined by $-\boldsymbol{u}$ and $\overrightarrow{\mathrm{OP}}$. Hence the momentum received by the spherical body upon an impact with a molecule is parallel to $\overrightarrow{\mathrm{OP}}$ and has a magnitude $2mu \cdot \cos\theta$. The component of this momentum in the direction of V is

$$-2mu\cos\theta\cos\alpha \tag{2}$$

From the symmetry of the problem, it is obvious that the net force exerted upon the spherical body is parallel to V.

Since the gas is rarefied, the Maxwell velocity distribution applies, the number of molecules moving in the direction within a solid angle $\sin\theta \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$ and with speed between $(u, u + \mathrm{d}u)$ per unit volume being given by

$$n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{m}{2kT}\left(u^2 + V^2 - 2uV\cos\theta\right)\right\} u^2 \ \mathrm{d}u \sin\theta \ \mathrm{d}0 \ \mathrm{d}\varphi \tag{3}$$

where n is the number density of molecules. If we take the radius of the spherical body as $\boldsymbol{R}$ and that of the molecule as a, the number of collisions occurring per unit time such that the impact point P lies within a solid angle $\sin\Theta\mathrm{d}\Theta\mathrm{d}\Phi$ in the direction (Θ, Φ), is equal to the number of molecules contained in the volume

$$(R+a)^2 \sin\Theta \, \mathrm{d}\Theta \, \mathrm{d}\Phi \cdot u \cos\Theta \tag{4}$$

Therefore, the net force experienced by the spherical body due to the gas molecules is obtained on multiplication of (2), (3) and (4) and summation over the configuration $0 \leqq \Theta < \frac{1}{2}\pi$ for which the collisions take place. Substitution of (1) into (2) yields

$$\begin{aligned}
K &= -2mn \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} (R+a)^2 \int_0^\infty u^4 \, \mathrm{d}u \int_0^\pi 2\pi \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \\
&\times \exp\left\{-\frac{m}{2kT}\left(u^2 + V^2 - 2uV\cos\theta\right)\right\} \\
&\times \int_0^{\frac{1}{2\pi}} \cos^2\Theta \sin\Theta \, \mathrm{d}\Theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\Phi(\cos\theta\cos\Theta + \sin\theta\sin\Theta\cos\Phi) \\
&= -2m\pi^2 n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} (R+u)^2 \int_0^\infty u^4 \, \mathrm{d}u \int_0^\pi \cos\theta \sin\theta \mathrm{d}\theta \\
&\times \exp\left\{-\frac{m}{2kT}\left(u^2 + V^2 - 2uV\cos\theta\right)\right\} \\
&+ \left(\frac{mV}{kT}u + 1\right) \mathrm{e}^{-m(u+V)^2/(2kT)} \Bigg\} \mathrm{d}u.
\end{aligned} \tag{5}$$

The last integral can be transformed into an error integral by the substitution $x = (u \mp V)\sqrt{m/2kT}$. Putting $x_0 = V\sqrt{m/2kT}$, we obtain

$$\begin{aligned}
K = -nkT\pi(R+a)^2 \frac{1}{x_0^2} \{ &\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-x_0}^\infty (x+x_0)^2 \left(xx_0 + x_0^2 - \frac{1}{2}\right) \mathrm{e}^{-x^2} \, \mathrm{d}x \\
&+ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{+x_0}^\infty (x-x_0)^2 \left(xx_0 - x_0^2 + \frac{1}{2}\right) \mathrm{e}^{-x^2} \, \mathrm{d}x \Bigg\}
\end{aligned} \tag{6}$$

With the help of the formulae

$$\begin{aligned}
&\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\pm x_0}^\infty \mathrm{e}^{-x^2} \, \mathrm{d}x = 1 \mp \Phi(x_0), \quad \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\pm x_0}^\infty x\mathrm{e}^{-x^2} \, \mathrm{d}x = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \mathrm{e}^{-x_0^2} \\
&-\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\pm x_0}^\infty x^2 \mathrm{e}^{-x^2} \, \mathrm{d}x = \frac{1}{2} \pm \left\{\frac{x_0}{\sqrt{\pi}} \mathrm{e}^{-x_0^2} - \frac{1}{2}\Phi(x_0)\right\} \\
&\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\pm x_0}^\infty x^3 \mathrm{e}^{-x^2} \, \mathrm{d}x = \frac{x_0^2+1}{\sqrt{\pi}} \mathrm{e}^{-x_0^2}, \quad \Phi(x_0) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x_0} \mathrm{e}^{-x^2} \, \mathrm{d}x
\end{aligned}$$

and on introducing the pressure of the gas $p = nkT$, we are led to

$$K = -p\pi(R+a)^2 \left\{\frac{\mathrm{e}^{-x_0^2}}{\sqrt{\pi}x_0}\left(1 + 2x_0^2\right) + \left(2x_0^2 + 2 - \frac{1}{2x_0^2}\right)\Phi(x_0)\right\} \tag{7}$$

The quantity x_0 is of the order of the ratio between V, the velocity of the spherical body, and the mean velocity of the molecules. For the case $x_0 \ll 1$, the expansion

$$\Phi(x_0) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(x_0 - \frac{x_0^3}{1!3} + \frac{x_0^5}{2!5} - \cdots\right) \tag{8}$$

can be applied to expand (7) in powers of x_0, the expansion beginning with a term proportional to x_0:

$$K = -p\pi(R+a)^2 \cdot \frac{16}{3\sqrt{\pi}} x_0 \left(1 + \frac{1}{5}x_0^2 + \cdots\right) \tag{9}$$

Since $R \gg a$, we finally obtain the following result:

$$K = -p\pi R^2 \cdot \frac{16}{3}\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} V \left(1 + \frac{1}{5}\frac{mV^2}{2kT} + \cdots\right) \tag{10}$$

This result shows that if $mV^2 \ll kT$, the spherical body is acted upon by a resistive force which is proportional to V, the speed of the spherical body.

16.

The electric displacement is written as $D(t) = E(t) + 4\pi P(t)$, where the electric polarization is given by the following equation:

$$P(t) = \int_0^\pi \mu \cos\theta f(\theta, \varphi, t) 2\pi \sin\theta \, \mathrm{d}\theta \tag{1}$$

If the electric field does not depend on time, the orientational distribution is given by the Boltzmann factor at equilibrium, i.e.,

$$f(\theta, \varphi, t) = \frac{n}{4\pi}\left(1 + \frac{\mu E}{kT}\cos\theta\right), \quad (|\mu E| \ll kT) \tag{2}$$

where $\boldsymbol{n}$ is the number density of molecules. Then we assume that the required orientational distribution takes the following form:

$$f(\theta, \varphi, t) = \frac{n}{4\pi}\left\{1 + \frac{\mu F(t)}{kT}\cos\theta\right\}, \quad (|\mu F| \ll kT) \tag{3}$$

In the above, an unknown function $F(t)$ is assumed to be linear in the electric field. Since we may only keep linear terms in $\mu F(t)/kT$ and $\mu E(t)/kT$, the equation determining $F(t)$ is

$$\frac{\mathrm{d}F(t)}{\mathrm{d}t} + 2BF(t) = 2BE(t) \tag{4}$$

A solution which gives $P(t) \to 0$ when $t = -\infty$ also gives $F(t) \to 0$. Hence we have

$$F(t) = 2B \int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{-2B(t-t')} E(t') \, \mathrm{d}t' \tag{5}$$

Substitution of (3) into (1) leads to

$$P(t) = \frac{n\mu_2}{3kT}F(t), \quad \text{thus} \quad D(t) = E(t) + \frac{4\pi n\mu^2}{3kT}F(t) \tag{6}$$

Inserting (5) into the above equation, and comparing it with the equation in the Hint, we can determine ε_∞ and the relaxation function as

$$\varepsilon_\infty = 1, \quad \varphi(t) = \frac{4\pi n\mu^2}{3kT} - 2B\mathrm{e}^{-2Bt} \tag{7}$$

thus

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi n\mu^2}{3kT}\frac{1}{1+\mathrm{i}\omega\tau} \tag{8}$$

Here, the relaxation time τ is given by the following equation:

$$\tau = \frac{1}{2B} = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \tag{9}$$

Note 1: By putting $\omega = 0$, we obtain the static dielectric constant as $\varepsilon_s = 1 + 4\pi n\mu^2/3kT$. Hence (8) can be rewritten in the following form:

$$\varepsilon((1)) = \varepsilon'((1)) + \mathrm{i}\varepsilon''((1)); \quad \varepsilon'((1)) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}, \quad \varepsilon''((1)) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\tau_\infty})\,\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}.$$

In general, an equation of this type is called Debye's equation. It has the characteristic that the curve which is drawn through points with ε' and ε'' as their rectangular coordinates (ω being a parameter) becomes a semi-circle. This curve is called the Cole-Cole plot.

Note 2: Equation (3) is not a general solution even in the approximation under consideration. Nevertheless, it can be shown that the solution is sufficiently precise for the present problem. It is advisable for the reader to show this by making use of the expansion in terms of spherical harmonics.

Note 3: On substitution of (6) into (4), the equation satisfied by the electric polarization can be found to be

$$\frac{\mathrm{d}P(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\tau}\left\{P(t) - P_0\right\}, \quad P_0 = \frac{n\mu_2}{3kT}E(t) \tag{11}$$

Here, P_0 is the equilibrium value expected for the instantaneous value of the electric field.

17.

Let the mass of the molecules be m, and $\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z = \mathrm{d}v$. Then the density of the gas ρ, the flow velocity V, and the internal energy density u are given by the following equations, respectively:

$$\rho = mn = \int mf\ \mathrm{d}v = \int mf_0\ \mathrm{d}\boldsymbol{v}, \quad \rho\boldsymbol{V} = \int mvf\ \mathrm{d}v = \int mvf_0\ \mathrm{d}\boldsymbol{v},$$
$$\rho u = \frac{1}{2}\int m(v-V)^2 f\ \mathrm{d}v = \int \frac{1}{2}mv^2 f\ \mathrm{d}v - \frac{1}{2}\rho V^2. \tag{1}$$

Therefore, multiplying the Boltzmann equation by m, mv, and $\frac{1}{2}mv^2$ respectively, and integrating over all $\boldsymbol{v}$, we obtain*

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\cdot(\rho V) = 0, \quad \text{or} \quad \frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = -\rho\,\mathrm{div}\,V \tag{2}$$

$$\frac{\partial(\rho V)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\cdot(\rho VV + P) = 0, \quad \text{or} \quad \rho\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = -\,\mathrm{Div}\,P \tag{3}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho u + \frac{1}{2}\rho V^2\right) + \frac{\partial}{\partial x}\cdot\left\{\boldsymbol{V}\left(\rho u + \frac{1}{2}\rho V^2\right) + \boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{V}\right\} = 0, \quad \text{or}$$
$$\rho\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = -\mathbf{P} : \frac{\partial}{\partial\boldsymbol{x}}\boldsymbol{V} - \mathrm{div}\,\boldsymbol{q} \tag{4}$$

$\mathrm{Div}\, V = \frac{\partial}{\partial x} \cdot V = \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z}$,
$(\mathrm{Div}\, P)_\mu - \left(\frac{\partial}{\partial x} \cdot P\right)_\mu - \frac{\partial P_{x\mu}}{\partial x} + \frac{\partial P_{y\mu}}{\partial y} + \frac{\partial P_{z\mu}}{\partial z}, \quad P : \frac{\partial}{\partial x} V - \sum_{\mu,v>x,y,z} P_{\mu\nu} \frac{\partial V_\mu}{\partial v}.$

In the above, $\mathrm{d}/\mathrm{d}t = \partial/\partial t + \boldsymbol{V} \cdot \partial/\partial \boldsymbol{x}$ denotes the temporal variation one sees when one moves with the flow, and

$$P_{\mu v} = \int m\,(v_\mu - V_\mu)\,(v_v - V_v)\, f\ \mathrm{d}\boldsymbol{v}, \quad q_\mu = \int \frac{1}{2} m (\boldsymbol{v} - \boldsymbol{V})^2\,(v_\mu - V_\mu)\, f\ \mathrm{d}\boldsymbol{v} \tag{5}$$

Since (2) is the equation of continuity, (3) that of motion and (4) the first law of thermodynamics, $\boldsymbol{P}$ represents the pressure tensor and $\boldsymbol{q}$ the thermal flow vector. For a rarefied gas in which velocity gradient and temperature gradient are moderate, such relations as

$$P_{\mu v} = \left\{ p + \left(\frac{2}{3}\eta - \kappa \right) \mathrm{div}\, V \right\} \delta_{\mu\nu} - \eta \left(\frac{\partial V_\mu}{\partial v} + \frac{\partial V_v}{\partial \mu} \right), \quad q_\mu = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \tag{6}$$
$$(\mu, v = x, y, z)$$

are expected to hold, where the pressure is denoted by $p = nkT$. In (6), η and κ are the coefficients of viscosity (shear viscosity and bulk viscosity, respectively), λ is the coefficient of thermal conductivity, and $\delta_{\eta v}$ is Kronecker's delta.

In order to calculate the coefficients of viscosity and of thermal conductivity, the deviation of the distribution function f from its local equilibrium value f_0 should be obtained up to terms linear in the velocity gradient and the temperature gradient. For this purpose, f may be approximated by f_0 in the left hand side of the Boltzmann equation:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{x}} = \frac{\mathrm{d} f_0}{\partial t} \fallingdotseq -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{7}$$

Furthermore, for the calculation of $\mathrm{d}n/\mathrm{d}t$, $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$, and $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ which occur in the expression for $\mathrm{d}f_0/\mathrm{d}t$, the quantities $u, \boldsymbol{P}$, and $\boldsymbol{q}$ in (2), (3), and (4) may be replaced by their values calculated using f_0:

$$u \fallingdotseq \frac{3}{2} kT, \quad P_{\mu v} \fallingdotseq p \delta_{\mu v}, \quad \mathbf{q}_\mu \fallingdotseq 0 \tag{8}$$

As a result, putting $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{V}$, we obtain the equation

$$f_0 \left\{ \left(\frac{muu}{kT} - \frac{mu^2}{3kT} \mathbf{1} \right) : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}} \boldsymbol{V} + \left(\frac{mu^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \boldsymbol{u} \cdot \frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}} \right\} \fallingdotseq -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{9}$$

where $\mathbf{1}$ denotes the unit tensor. Since f_0 is a function of $\boldsymbol{u}^2$ only, we see, on substitution of (9) into (5), that only the velocity gradient term in (9) contributes to $\boldsymbol{P}$, while only the temperature gradient term contributes to $\boldsymbol{q}$:

$$P_{\mu\nu} = p\delta_{\mu\nu} - \sum_{\gamma,\beta=x,y,z} \int f_0 \tau m u_\mu u_v \left(\frac{m u_\beta u_\gamma}{kT} - \frac{mu^2}{3kT} \delta_{\gamma\beta} \right) \mathrm{d}\boldsymbol{u} \cdot \frac{\partial V_\beta}{\partial \gamma} \tag{10}$$

$$q_\mu = -\sum_{\gamma=x,y,z} \int f_0 \tau \frac{1}{2} m u^2 u_\mu \left(\frac{mu^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) u_\gamma \mathrm{d}\boldsymbol{u} \cdot \frac{\partial \log T}{\partial \gamma} \tag{11}$$

If we take a component with $\mu \neq v$ in (10), the only terms which contributes occurs when $u_\beta u_\gamma = u_\mu u_v$. Thus we have

$$\eta = \int f_0 \tau \frac{(m u_\mu u_v)^2}{kT} \, \mathrm{d}u = \frac{1}{15} \int f_0 \tau \frac{(mu^2)^2}{kT} \, \mathrm{d}u \tag{12}$$

$$\left(\because \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left(\sin^2\theta \cos\varphi \sin\varphi \right)^2 \sin\theta \; \mathrm{d}0 \; \mathrm{d}\varphi = \frac{4}{15}\pi \right) \tag{13}$$

In the case where $\mu = \nu$, only a term with $\beta = \gamma$ is left, and with the help of (13), the result

$$\kappa = 0 \tag{14}$$

can be derived. In the summation in (11), a term with $\gamma = \mu$ remains, and the following result is obtained:

$$\lambda = \frac{k}{3} \int f_0 \tau \frac{mu^2}{2kT} u^2 \left(\frac{mu^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \mathrm{d}\boldsymbol{u} \tag{15}$$

For the case $\tau = Au^3$, we can calculate from (12)

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{4\pi A m^2}{15kT} n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} u^{6+s} \mathrm{e}^{-mu^2/(2kT)} \mathrm{d}u \\ &= AnkT \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}s} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}[7+s] \right)}{\Gamma\left(\frac{7}{2} \right)} \end{aligned} \tag{16}$$

In particular, when $s = 0$, i.e., $\tau =$ constant, (16) becomes $\eta = nkT\tau = p\tau$. When $s = -1$, i.e., the mean free path $l = \tau u =$ constant, it follows that

$$\eta = \frac{16}{15} An \left(\frac{mkT}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Similarly, we obtain from (15)

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{4\pi k}{3} An \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{2}{2}} \int_0^{\infty} \frac{mu^{6+s}}{2kT} \left(\frac{mu^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \mathrm{e}^{-mu^2/(2k \cdot T)} \mathrm{d}u \\ &= Ank \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1+\frac{1}{2}s} \frac{s+2}{3\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{1}{2}[7+s] \right) \end{aligned} \tag{17}$$

which becomes $\lambda = 5\tau nk^2 T/2m = 5p\tau k/2m$ when $\tau =$ constant, and $\lambda = \frac{2}{3} Ank\sqrt{2kT}/\pi m$ when $l =$ constant. From (16) and (17), remembering that the specific heat at constant volume is given $c_V = 3k/2m$, we have

$$\frac{\lambda}{\eta c_V} = \frac{5}{6}(s+2) \tag{18}$$

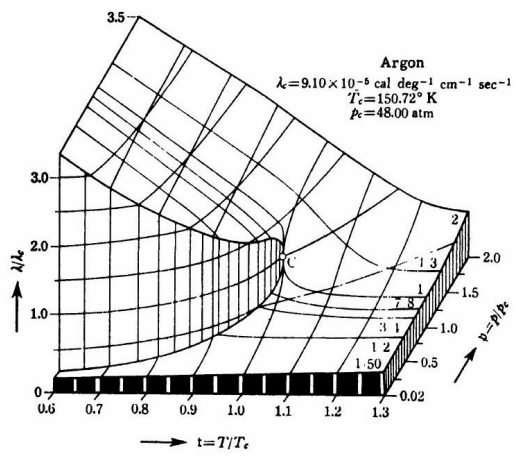


Fig. 6.6. Thermal conductivity of argon.

Note: If we use the Boltzmann equation in which collisions between molecules are considered in more detail, the equation corresponding to (18) becomes

$$\hat{\lambda}/\eta c_V = \frac{5}{2} \tag{19}$$

which is called Chapman's relation.

18.

When collisions between molecules are not considered, the variation of the distribution function is determined by Liouville's equation

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{p}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}} + \left\{-m\omega_0^2 x - eE(t)\right\} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = 0 \tag{1}$$

Let t_c be the time during which one molecule collides with another one, and assume that no collision occurs again until a time t. Then the solution $f_{t_c}(x, p, t)$, which is obtained upon solution of (1) with the initial condition that $f = f_0$ at $t = t_\mathrm{c}$, can be used between t_c and t. The distribution of free flight time $\theta = t - t_\mathrm{c}$
can be calculated in the following way. The probability that a collision takes place within a time interval $(\theta, \theta + \mathrm{d}\theta)$ is $\mathrm{d}\theta/\tau$ according to the definition of the mean free flight time τ. Hence, if the probability that the molecule does not collide with any other one within $(\theta, \theta + \mathrm{d}\theta)$ is denoted by $P(\theta)\mathrm{d}\theta$, we have $P(\theta + \mathrm{d}\theta) = P(\theta)(1 - \mathrm{d}\theta/\tau)$, and

$$\frac{\partial P(\theta)}{\partial \theta} = -\frac{P(\theta)}{\tau}, \quad \text{or} \quad P(\theta) = \frac{1}{\tau}\mathrm{e}^{-\theta/\tau} \tag{2}$$

When the time t is fixed, this expression gives the probability distribution for the time t_c when the last collision took place. Therefore,

$$\bar{f}(x, p, t) = \int_{-\infty}^{t} f_{t_\mathrm{c}}(x, p, t) \frac{\mathrm{e}^{-(t-t_\mathrm{c})/\tau}}{\tau} \mathrm{d}t_\mathrm{c} \tag{3}$$

is the required average of the distribution function. As a factor $1/\tau$ is contained in (3), $P(\theta)$ is properly normalized. Performing partial differentiation of (3) with respect to t, inserting (1) into this result, and noticing that $f_t(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t) = f_0(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$, we finally obtain

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} = f_t(x,p,t)\frac{1}{\tau} + \int_{-\infty}^{t} \frac{\partial f_{t_c}}{\partial t}\frac{\mathrm{e}^{-(t-t_c)/\tau}}{\tau}\mathrm{d}t_c - \frac{1}{\tau}\int_{-\infty}^{t} f_{t_c}\frac{\mathrm{e}^{-(t-t_c)/\tau}}{\tau}\mathrm{d}t_c$$
$$= \frac{f_0}{\tau} - \left[\frac{p}{m}\cdot\frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{x}} + \left\{-m\omega_0^2 x - eE(t)\right\}\cdot\frac{\partial \hat{f}}{\partial \boldsymbol{p}}\right] - \frac{f}{\tau} \tag{4}$$

which is the required equation.

Note: The above derivation of the Boltzmann equation makes clear its intuitive meaning. The assumption used concerning the nature of the collisions is called the assumption of strong collisions. The function f_0 may be given in various ways.

19.

The Boltzmann equation (10.5) (with $\partial f/\partial x = 0$) is

$$\frac{\partial f}{\partial t} - eE(t)\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = -Df \tag{1}$$

In the approximation, retaining terms up to first order in $\boldsymbol{E}$, the value of f in the second term on the left hand side may be replaced by the equilibrium distribution $f_0(\varepsilon)$:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{p}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \boldsymbol{p}}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \boldsymbol{v}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{\boldsymbol{v}}{kT}f_0 \tag{2}$$

Putting $f = f_0 + g$, and regarding g as a quantity which is linear in E, we have an approximate equation valid to this order:

$$\frac{\partial g}{\partial t} + Dg = -\frac{e\boldsymbol{E}(t)\cdot\boldsymbol{v}f_0}{k\boldsymbol{T}} \tag{3}$$

A formal solution with $E(-\infty) = 0$ and $g(-\infty) = 0$ is easily obtained (by the method of variation of constants) as

$$g(v,t) = -\int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{-D(t-t')}\mathrm{d}t'\frac{eE\,(t')\cdot v f_0}{kT}. \tag{4}$$

Therefore, the components of the electric current can be expressed in the form

$$j_i(t) = -e\int v_i g(\boldsymbol{v},t)2\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{h^3} = \frac{e^2}{kT}\sum_l \int_{-\infty}^{t} E_l\,(t')\,\mathrm{d}t' \int \left\{\mathrm{e}^{-\boldsymbol{D}(t-t')}v_l f_0\right\} v_i\cdot 2\ \mathrm{d}\boldsymbol{p}/h^3 \tag{5}$$

Since we have assumed that the energy does not change on scattering, we can write

$$\mathrm{e}^{-D(t-t')}v_l f_0 = \left\{\mathrm{e}^{-D(t-t')}v_l\right\} f_0$$

Here, D is the operator defined in the problem. With the notation

$$\mathrm{e}^{-D\tau}\delta\,(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_0) = \Omega\,(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}_0|\tau) \tag{6}$$

the integral representation of $\mathrm{e}^{-D\tau}$ is given by

$$\mathrm{e}^{-D\boldsymbol{d}}\boldsymbol{v} = \int \Omega\left(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}'|r\right)\boldsymbol{v}'\mathrm{d}\boldsymbol{v}'$$

If we use this expression, (5) can be rewritten in the form

$$j_i(t) = \sum_l \int_{-\infty}^{t} E_l\left(t'\right)\mathrm{d}t'\Phi_{li}\left(t-t'\right) \tag{7}$$

with

$$\begin{aligned}\Phi_{li}\left(t-t'\right) &= \frac{e^2}{kT}\int\left\{\mathrm{e}^{-D(t-t')}v_l\right\}f_0 v_i\cdot 2\ \mathrm{d}\mathbf{p}/h^3 \\ &= \frac{e^2}{kT}\iint v_i\Omega\left(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}'|t-t'\right)v_l' f_0 2\ \mathrm{d}\boldsymbol{p}/h^3 \\ &= \frac{e^2 n}{kT}\left\langle v_i(t)v_l\left(t'\right)\right\rangle \quad (n = \text{ density of electrons }) \end{aligned} \tag{8}$$

In the last form of (8), $\langle v_i(t)v_l\left(t'\right)\rangle$ represents the correlations between $v\left(t'\right)$, the velocity of an electron at time t', and $v(t)$, that at time t. This is because Ω in (6) represents the velocity distribution, at time τ, of an electron originally
moving with velocity $\boldsymbol{v}_0$ (which is guaranteed by the delta function) at $t=0$, i.e., the transition probability from v_0 to $\boldsymbol{v}$. Alternatively, (8) can be written as

$$\Phi_{li}\left(t-t'\right) = \frac{\left\langle j_i(t)j_l\left(t'\right)\right\rangle}{kT} = \frac{\left\langle j_i\left(t-t'\right)j_l(0)\right\rangle}{kT} \tag{9}$$

Here, $j_i(t)$ is the electric current which occurs as a fluctuation in conductors in equilibrium, and (9) is proportional to its correlation. For a system in equilibrium, this correlation is dependent only on the time difference $t-t'$. Equation (9) can easily be derived from (8) on the assumption that the n electrons per unit volume are independent of each other.

In particular, let us consider the case $E=(E,0,0)$ (where we take $E_x(t)=Ee^{et}$ and let $\varepsilon\to 0$). Then the static conductivity

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{kT}\int_0^{\infty}\left\langle j_x(t)j_x(0)\right\rangle\mathrm{d}t \tag{10}$$

is obtained from (7), (8) and (9). If we set $E=(E\cos\omega t,0,0)$, the conductivity for an oscillating electric field,

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{1}{kT}\Re\int_0^{\infty}\left\langle j_x(t)j_x(0)\right\rangle\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\ \mathrm{d}t \tag{11}$$

can be derived (on substitution of $E_x(t)=\Re E\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}$ into (7)). Since

$$\left\langle j_x(t)j_x(0)\right\rangle = \left\langle j_x(0)j_x(-t)\right\rangle = (\text{ even function of } t) \tag{12}$$

(11) may be expressed as

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{1}{2kT}\int_{-\infty}^{\infty}\left\langle j_x(t)j_x(0)\right\rangle\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\ \mathrm{d}t \tag{13}$$

Note: From (13), we can obtain the inverse relation

$$\langle j_x(t) j_x(t') \rangle = \frac{kT}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_{xx}(\omega) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega(t-t')} \mathrm{d}\omega \tag{14}$$

In particular, if $\sigma_{xx}(\omega)$ is assumed to be independent of ω, we obtain, with the aid of

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \, \mathrm{d}\omega = 2\pi\delta(t)$$

the result

$$\langle j_x(t) j_x(t') \rangle = 2kT\sigma\delta(t - t') \tag{15}$$

When a bar conductor of cross-section S and length L is at temperature T, an electric potential difference $V(t)$ appears as a fluctuation between the two ends of the bar. If we use the relation $V(t) = Lj_x(t)/\sigma$, we may rewrite (15) in terms of $V(t)$ as

$$\langle V(t) V(t') \rangle = 2RkT \cdot LS\delta(t - t')$$

where $R = L/S$ is the resistance of the bar. The expression per unit volume is

$$\langle v(t) v(t') \rangle = 2RkT\delta(t - t')$$

If we take the Fourier component of $v(t)$ as

$$v(\omega) = (\sqrt{2}/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} v(t) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} \, \mathrm{d}t$$

we can write

$$\langle v(\omega) v(\omega') \rangle = \frac{2}{\pi} RkT\delta(\omega - \omega')$$

This relation is called Nyquist's equation.
Nyquist's equation can be shown to be valid in its more general form (14) or (13) under conditions much more general than those considered here. The general theory is one of the most important foundations in the statistical mechanics of irreversible processes (cf. H. Nyquist, Phys. Rev. 32 (1928) 110; H. B. Callen and T. A. Welton, Phys. Rev. 83 (1951) 34; R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 12 (1957) 570; R. Kubo: Some Aspects of the Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes, Lectures in Theoretical Physics, Vol. I ed. by Brittin and Dunham (Interscience Publ., New York, 1959).

DivertisSEMENT 14

Fluctuation-dissipation theorem. When you are listening to a radio, you can faintly hear a noise which the electrons at work in the apparatus produce through the irregularity of their motion. Nyquist was the first who recognized the important relationship between such thermal noise and the impedance of a resistor across which an irregular voltage difference is incessantly induced as the result of the thermal motion of the electrons. The average power of thermal noise in a givensfrequency band is essentially proportional to the temperature (more precisely, to the average energy of a harmonic oscillator with that frequency) and to the impedance function of the resistor.

This phenomenon is, by its nature, very closely related to Brownian motion, and so Nyquist's theorem can be greatly generalized. Such
a generalization has been stated by many authors, for example, by **H**. Takahashi (J. Phys. Soc. Japan 7 (1952) 439); H. B. Callen and T. A. Welton (Phys. Rev. 83 (1951) 34); and R. Kubo (J. Phys. Soc. Japan 12 (1957) 570). The generalized theorem is now called the fluctuationdissipation theorem, because it relates in a most general way the fluctuations of a physical quantity of a system in equilibrium to a dissipation process which can be realized when the system is subject to an external force driving it away from equilibrium.

It has been recognized that this theorem makes it possible to find the non-equilibrium properties of a system, for example an impedance function defined with respect to a given external disturbance, from the analysis of thermal fluctuations of the system in equilibrium states. Therefore, the statistical mechanics of irreversible processes may, in a sense, be reduced to that of equilibrium states, which however has to deal with time-dependent fluctuation processes. Thus a new method of approach is now opened to the theory of irreversible processes. The reader is referred to the following article: R. Kubo, Some Aspects of the StatisticalMechanical Theory of Irreversible Processes, Lectures in Theoretical Physics, Vol. I, ed. by Brittin and Dunham (Interscience Publ., New York, 1959).

9 Typical many particle condensates [see cond matter for now]

(это же в конд средах, но там x5 подробнее, а тут - только эта часть, а также в доп. части будут не такие полезные методы. пока см. книгу Квасникова т.4. Там очень много всего, нет смысла даже начинать писать, да и начну с записи по конд. средам. всякая специфика теории...)

9.1 Superfluidity

9.1.1 Main Properties of Superfluidity by Rumer–Ryvkin

Теория

Рассмотрим модель неидеального газа бозонов с взаимодействием между парами частиц вида (60.42). Эта модель в представлении вторичного квантования описывается гамильтонианом (60.50)

$$\hat{\mathscr{R}} = \sum_k E(k)\hat{a}^+(k)\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \frac{1}{2\bar{v}} \sum_{\substack{k_2+k_2 \\ k_1+k_2'}} w\left(k_1' - k_1\right) \hat{a}^{\vdash}\left(k_1'\right) a^+\left(k_2'\right) \hat{a}\left(k_2\right) \hat{a}\left(k_1\right),$$

где $E(k) = \hbar^2 k^2/2m$.

В случае идеального газа вблизи абсолютного нуля преобладающее число частиц N_0 находится в состоянии $k = 0$: (эйнштейновская конденсация)

$$N - N_0 \ll N_0.$$

Будем считать, что это же имеет место и у слабо неидеального бозегаза. Тогда во втором нз уравнений

$$\hat{a}^+(0)\hat{a}(0)\chi\left(N_0\right) = N_0\chi\left(N_0\right), a(0)\hat{a}'(0)\chi\left(N_0\right) = \left(N_0+1\right) \times \left(N_0\right)$$

мы можем приближеино положить $N_0 + 1 \approx N_0$. Операторы $\hat{a}^+(0)$ и $\hat{a}(0)$ становятся при этом перестановочными, и мы будем их сцитать числами, равиыми

$$a^+(0) = a(0) = N_0^{1/a}.$$

Услтовие (61.2) означает, что большинство частиц находится в кондеисате. Тогда, очевидио, в гамильтониане (61.1) следует учесть только взаимодействие «конденсатных» частиц между собой, а также взаимодействие их с «надконденсатиыми» частицами. Взаимодействием «надконденсатных» частиц друг с другом будем пренебрегать.

Выделим в операторе $\hat{\mathscr{H}}_{\text{int}}$ члены, содержащие $a^+(0)$ и $a(0)$. Имеем, учитывая закои сохранения импульса (штрих у суммы означает, что опущен член с $k = 0$),

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2\bar{V}} \Big\{ w(0) \left(a^+(0)a(0)\right)^2 + + \sum_k{}' (w(0) + w(k)) \left[\hat{a}^-(k)\hat{a}(k) + \hat{a}^+(-k)\hat{a}(-k)\right] a^\vdash(0)a(0) + \\ + \sum_k{}' w(k) \left[a^2(0)\hat{a}^\vdash(k)\hat{a}^+(-k) + \left(a^+(0)\right)^2 \hat{a}(k)\hat{a}(-k)\right] +$$

$+$ члены, лниейные в $a^+(0)$, или $(0)+$ члены, не содержащие $a^+(0)$ илин $a(0)\}$.

Для наших целей удобно записать выражение

$$2 \sum_{\boldsymbol{k}}{}' (w(0) + w(k))\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\hat{a}(\boldsymbol{k})a^\top(0)a(0)$$

в виде

$$\sum_k{}' (w(0) + w(k)) \left[\hat{a}^+(k)d(k) + a^+(-k)a(-k)\right] a^+(0)a(0).$$

Оставляя члены, содержащие N_0, не менее чем в первой степеии, получим

$$\hat{\mathscr{K}}'_{\text{nat}} = \frac{1}{2V} \Bigg\{ N_0^2 w(0) + N_0 \sum_{\hat{k}}{}' (w(0) + w(k)) \left[\hat{a}^-(\boldsymbol{k})\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \right. \\ \left. + \hat{a}^2(-k)a(-k)\right] + N_0 \sum_k{}' w(k) \left[\hat{a}^+(k)\hat{a}^+(-k) + \right. \\ \left. + \hat{a}(k)\hat{a}(-k)\right]\}.$$

Для числа частиц имеем

$$N = N_0 + \frac{1}{2} \sum_k{}' \left[\hat{a}^+(k)\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{a}^+(-\boldsymbol{k})\hat{a}(-k)\right].$$

Подставляя выражение N_0 из (61.5) в (61.4), получаем, преиебрегая члеиами, не содержащими N:

$$\hat{\mathscr{H}}_{\text{int}} = \frac{1}{2V} \Big[N^2 w(0) + N \sum_k{}' w(k) \left[\hat{a}^\dagger(\boldsymbol{k})\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{a}^+(-k)\hat{a}(-k)\right] + \\ + N \sum_k{}' w(k)' \hat{a}^+(k)\hat{a}^+(-k) + \hat{a}(k)\hat{a}(-k) \Big] \Big].$$

Для оператора энергии имеем

$$\hat{\mathscr{H}} = \frac{w(0)N^2}{2V} + \frac{1}{2}\sum_k{}' \left(E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right) \left[\hat{a}^{\ulcorner}(k)\hat{a}(k) + \right.$$
$$\left. + \hat{a}^+(-k)a(-k) \right] + \frac{1}{2}\sum_k \frac{w(k)N}{V} \left[\hat{a}^+(k)\hat{a}^+(-k) + \hat{a}(k)\hat{a}(-k) \right].$$

В выражении (61.6) третье слагаемое опнсывает возможность «рождения» или «уничтожения» пары частиц с импульсами k и $-\boldsymbol{k}$. Физически это значит, что такие пары могут переходить нз «конденсата» (состояние с $k = 0$ и $E(k) = 0$) в состояния с отлнчиыми от нуля импульсом и энергией и наоборот (при выполнении закона сохранения импульса). Возможность таких процессов связана с взаимодействием «надконденсатных» частиц с частицами «конденсата».

Перейдем теперь от бозе-операторов $\hat{a}(\boldsymbol{k})$ и $\hat{a}^+(k)$ к новым бозе-операторам $\hat{\xi}(k)$ и $\hat{\xi}+(k)$ при помощи канонического преобразования Боголюбова

$$\begin{aligned}
\hat{a}(k) &= \hat{\xi}(k)\operatorname{ch}\varphi(k) + \hat{\xi}^-(-k)\operatorname{sh}\varphi(k), \\
\hat{a}^+(-k) &= \hat{\xi}^+(-k)\operatorname{ch}\varphi(k) + \hat{\xi}(k)\operatorname{sh}\varphi(k), \\
\hat{a}^+(k) &= \hat{\xi}^+(k)\operatorname{ch}\varphi(k) + \hat{\xi}(-k)\operatorname{sh}\varphi(k), \\
a(-k) &= \hat{\xi}(-k)\operatorname{ch}\varphi(k) + \hat{\xi}^+(k)\operatorname{sh}\varphi(k),
\end{aligned}$$

где $\varphi(k)$ - веществеиный параметр, завнсяjцй только от модуля $\boldsymbol{k}$. Легко проверить, что для операторов $\xi(k), \hat{\xi}^+(k)$ справедливы такие же перестановочные соотношения, что и для операторов $\hat{a}(k)$, $\hat{a}^+(k)$;

$$\begin{aligned}
\hat{\xi}(k)\hat{\xi}\,(k') - \hat{\xi}\,(k')\,\hat{\xi}(k) &= 0, \\
\hat{\hat{\xi}}^+(k)\hat{\xi}^+\,(k') - \hat{\xi}^+\,(k')\,\hat{\xi}^{\top}(k) &= 0, \\
\hat{\xi}(k)\hat{\xi}^+\,(k') - \hat{\xi}^+\,(k')\,\hat{\xi}(k) &= \delta_{k,k'}.
\end{aligned}$$

Это позволяет рассматривать операторы $\hat{\xi^+}(k), \hat{\xi}(k)$ как операторы рождения и уничтожения новых бозевских квазичастиц, а опера- торы $\xi^+(\boldsymbol{k})\hat{\xi}^2(\boldsymbol{k})$ - как операторы чисел заполнения. В новых операторах $\hat{\xi}(k)$ и $\hat{\xi}^+(k)$ оператор энергии примет вид

$$\hat{\mathscr{H}'} = \frac{w(0)N^2}{2V} + \frac{1}{2}\sum_k \left[\left(E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right) (\operatorname{ch} 2\varphi(k) - 1) + \right.$$
$$\left. + \frac{w(k)N}{V}\operatorname{sh} 2\varphi(k) \right] + \frac{1}{2}\sum_k{}' \left[\left(E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right) \operatorname{ch} 2\varphi(k) + \right.$$
$$\left. + \frac{w(k)N}{V}\operatorname{sh} 2\varphi(k) \right] \left[\hat{\xi}^+(k)\hat{\xi}(k) + \hat{\xi}^+(-k)\hat{\xi}(-k) \right] +$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_k{}' \left[\left(E(k) + \frac{w(k)N}{V} \right) \operatorname{sh} 2\varphi(k) + \frac{w(k)N}{V}\operatorname{ch} 2\varphi(k) \right] \times$$
$$\times \left[\hat{\xi}^+(k)\hat{\xi}^+(-k) + \hat{\xi}(k)\xi(-k) \right].$$

Выберем теперь параметр $\varphi(k)$ так, чтобы последий член исчез. При этом в представлении чисел квазичастиц гамильтониаи становится диагональным. Члены, описывающие переходы с рождением или уничтожением квазичастиц, исчезают, а диагональные элементы оператора $\hat{\hat{H}}$ определяют спектр энергий газа. Физически это

значнт, что от картины реальюго газа взаимодействующих частиц с операторами рождения и уничтожения $\hat{a}^+(k), \hat{a}(\boldsymbol{k})$ мы перешли к картние идеального газа невзаимодействующих квазнчастиц (с операторами $\hat{\xi}^+(k), \hat{\xi}(k)$).

Для преобразования гамильтониана к новым переменным воспользуемся следующнм, легко доказываемым соотношением. Если

$$p \operatorname{sh}\psi + q \operatorname{ch}\psi = 0,$$

То

Имеем

$$p \operatorname{ch}\psi + q \operatorname{sh}\psi = \sqrt{p^2 - q^2}.$$

$$\begin{aligned}\hat{\hat{H}} = \frac{w(0)N^2}{2V} - \frac{1}{2}\sum_k{}' \Bigg[E(k) + \frac{w(k)N}{V} - \\ - \sqrt{\left(E(k) + \frac{w(k)N}{V}\right)^2 - \left(\frac{w(k)N}{V}\right)^2} + \\ + \frac{1}{2}\sum_k \sqrt{\left(E(k) + \frac{w(k)N}{V}\right)^2 - \left(\frac{w(k)N}{V}\right)^2} \times \\ \times \left(\xi^+(\boldsymbol{k})\xi(\boldsymbol{k}) + \hat{\xi}^+(-k)\hat{\xi}(-k)\right).\end{aligned}$$

Вводя обозначение $\omega(k) = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m} + \frac{w(k)N}{V}\right)^2 - \left(\frac{w)(k)N}{V}\right)^2} = \sqrt{\frac{\hbar^4k^2}{4m^2} + \frac{\hbar^2k^2\omega(k)N}{mV}}$, окончательно получим

$$\hat{\hat{H}}' = \frac{w(0)N^2}{2V} - \frac{1}{2}\sum_k{}' \left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} - \omega(k)\right] + \frac{1}{2}\sum_k{}' \omega(k)\left(\hat{\xi}^+(k)\hat{\xi}(k) + \hat{\xi}^+(-k)\hat{\xi}(-k)\right)$$

Мы видим, что вблизи абсолютного иуля энергия слабо нендеального газа может быть представлеиа как сумма энергии осиовного состояния (первые два слагаемых в (61.10)) и энергии независимых квазнчастиц, обладающих знергией $\omega(k)$.

Рассмотрим зависимость энергии квазичастиц ω от импульса при малых и больших значениях k.

По формуле (61.9) имеем при малых k

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{\overline{Nv}(k)}{mV}}\hbar k \approx \sqrt{\frac{Nw(0)}{mV}}\hbar k,$$

т. е. при малых импульсах квазнчастицы ведут себя, как фоноиы со скоростью звука, равной $\sqrt{Nw(0)/mV\hbar}$. Гри больших значениях k зависнмость ω оп k существенно зависит от свойств функции $w(k)$. В частности, можно выбрать взаимодействие $w(k)$ так, чтобы получить спектр энергии квазичастиц, предложенный Л. Д. Ландау из феномеиологических соображеннй и хорошо согласующнйся с экспериментальными данными (по теплоемкости и другим термодинамическим свойствам HeII), Этот спектр изображен иа рис. 74.

Если допустить, что при больших k функцня w (k) убывает или растет медлениее k^2, то для $\omega(k)$ получим

$$\omega(k) = \frac{\hbar^2k^2}{2m} + v(k)\frac{N}{V} \approx \frac{\hbar^2k^2}{2m},$$

т. е. при больших k квазичастнцы ведут себя как классические частицы с массой m.

Покажем, что газ квазичастиц с дисперсией (61.9) обладает свойством сверхтекуиести. Это значит, что трение о стенки трубки и внутреииее трение в газе не может привести к замедлению потока и к переходу кинетической энергии потока в энергию возбужденнй. Будем рассматривать газ при $T = 0°\mathrm{K}$, так что возбуждения (квазичастицы) в нем отсутствуют. Так как импульс k и энергия $\omega(k)$ квазичастиц определены в покоящейся среде, будем считать газ покоящимся, а стенки трубы (или, вообще, некое тело) - движущимися по отношению к газу со скоростыю $\boldsymbol{v}$.

Допустим, что это тело потеряло импульс $\triangle P$ и энергию ΔE, и за счет этого в газе возникло некое количество квазичастиц $n(k)$ с различными иМпульсамн $\boldsymbol{k}$, тогда

$$\Delta P = \sum_k n(k)\hbar k, \Delta E = \sum_k n(k)\omega(k).$$

С другой стороны, для нзменения энергии и импульса движуЩегоси тела имеем отКУда

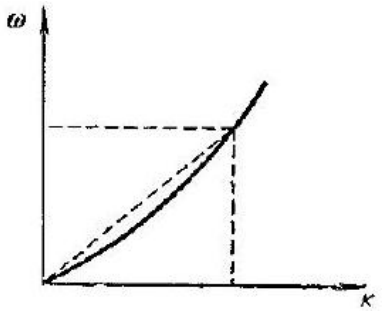
$$\Delta E = v\Delta P$$

$$\sum_k n(k)[\omega(k) - \hbar(v,k)] = 0.$$

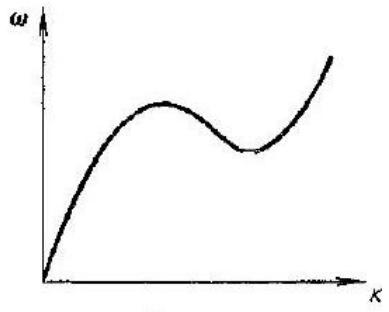
Так как это равенство должио выполняться при произвольныk $n(k)$, имеем

$$\omega(k) = \hbar(\boldsymbol{v},\boldsymbol{k}) = \hbar vk\cos(\widehat{\boldsymbol{v},\boldsymbol{k}}), \text{ причем } \cos(\widehat{v,\hat{k}}) > 0,$$
$$v = \frac{\omega(k)}{\hbar k\cos(\widehat{0,k})},$$
$$v \equiv \frac{\omega(k)}{\hbar k}.$$

При закоие дисперсии (61.9) правая часть (61.15), которая измеряется отношением ордииаты крнвой (рис. 73) к ее абсциссе, отлична от нуля.



РНс, 73



Рнс. 74.

Это значит, что существует критическая скорость потока $v_{\text{кр},}$, равная скорости звука $\sqrt{Nw(0)/mV}$, и при скоростях, меньших критической, торможение потока за счет возникновения квазичастнц невозможно, т. е. механизм внутреинего трения отсутствует. Заметим, что критическая скорость (отличная от нулевой) существует всегда, когда кривая $\omega(k)$ не касается осн абсцисс в иачале координат (касание оси абсцисс в других точках крайне маловероятно), т. е. если спектр энергии при малых k имеет фононный характер $\omega \sim k$. Таким свойством обладает и спектр, предложенный Л. Д. Ландау для Не 1 (рис. 74).

При температурах, отличных от нуля, двнжение неидеальиого бозе-газа можно рассматривать как суперпознцию двух движений. Совокупность квазичастиц с энергией $\omega(k)$, имеющихся в газе при $T \neq 0°\text{K}$, может обмениваться энергией и импульсом как «иормальная» жидкость. Совокупность жневозбужденных» квазичастиц движется по трубке (при $v < v_{\text{кр}}$) как «сверхтекучая» жидкость, так как процессы возникновения новых квазичастиц в ней невозможны (в приведенном выше доказательстве мы нигде не предполагали отсутствия квазнцастиц, и оно сохраияет силу и при $T \neq 0°\text{K}$.) При этом «трение» между нормальной и сверхтекучей компоиеитами отсутствует, так как нет передачи энергии и импульса от одной компоненты к другой (иевозможны процессы «рождения» и куничтожения» квазичастиц). Следует, однако, особо подчеркиуть, что говорить о «нормальной» и ксверхтек учей» компоиентах жидкости можно только в некотором весьма условном смысле. Никакого реального разделения атомов на «нормальные» и «сверхтекучиел, естественно, не существует и речь идет о коллективных движениях частиц жидкости (квазичастицах), которые мы делим на возбуждеиные и невозбужденные. С приблнжением температуры к температуре фазового перехода все коллективные степени свободы возбуждаются и вся жидкость становится «иормальиой». Наоборот, с приближением температуры к 0°К возбуждения исчезают и вся жидкость стаиовится «сверхтекучей».

Интересно заметить в заключение, что теория Боголюбпва приводит к спектру энергии ландауского типа уже при простейщем выборе $w(k)$ в виде линейнон функции k:

(?????)

где A и B - постоянные.

$$\omega(k) = A - Bk,$$

Согласно формуле (61.9) энергия квазичастицы определяется выражением

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{\hbar^4 k^4}{4m^2} - \frac{\hbar^2 NBk^3}{mV} + \frac{h^2 NAk^2}{mV}},$$

откуда, дифференцируя, находим

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{\hbar^2 k^2}{m} - \frac{3NBk}{V} + \frac{2NA}{V}\right)k}{2\omega(k)}.$$

Отсюда находим положение точек экстремума

$$k_1 = \frac{3BmN}{2\hbar^2 V}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{8}{9}\frac{h^2 AV}{B^2 mV}}\right),$$

$$k_2 = \frac{3BmN}{2\hbar^2 V}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{8\hbar^2 AV}{9B^2 mN}}\right).$$

Значения импульса, соответствуюшне точкам экстремума k_1 и k_2, являются различными и вещественными при выполнении условия

$$\frac{8}{9}\frac{\hbar^2 AV}{mB^2N} > 1.$$

При $k < k_1$ и $k > k_2$ производная $d\omega/dk$ положительна, а при $k_1 < k < k_2$ она отрицательна, и мы получаем зависнмость $\omega(k)$ типа, изсбраженного на рис. 74.

Заметим, что точка $k = 0$ не является точкой минимума, так как $\omega(k) = \hbar k\sqrt{NA/mV}$ при $k \to 0$, т. е. мы имеем спектр фононного типа.

В окрестности минимума $k \approx k_2$, разлагая $\omega(k)$ в ряд по $(k - k_2)$, имеем

$$\omega(k) \approx \omega\left(k_3\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\omega}{\partial k^2}\right)_{k_2}\left(k - k_2\right)^2,$$

или

$$\omega(k) = \Delta_0 + \frac{\hbar^2\left(k - k_2\right)^2}{2m^*}.$$

Здесь Δ_0 и m^* - феноменологические параметры тсории Ландау, выражающиеся довольно громоздкими формуламн (которые мы не приводим) через параметры A и B потенциала.

В координатном пространстве фурье-ооразу (61.16) соответствует суперпозиция отталкивания с потенциалом $\sim 1/r^2$ и отталкнвания с б-обраяным потенциалом. Действительно, цмеем

$$W(r) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int\left(v(k)e^{-\omega kr}d^3k = \frac{1}{(2\pi)^3}\int(A - Bk)e^{-ikr}d^3k = \right.$$

$$= A\delta(r) - \frac{B}{4\pi^2}\int\limits_0^\infty dk k_0^\pi \int\limits_0^\pi d\theta \sin 6 e^{-ikr\cos\theta}.$$

Uн rerpan в правой части этого выражения равен $1/ir\int\limits_0^\infty dkk^2\sin kr$, и, вычисляя его с помощью введения обрезающего множителя $e^{-\alpha k}$ и переходя затем к пределу $\alpha \to 0$, получим

$$W(r) = A\delta(r) + \frac{B}{\pi^2 r^4}.$$

9.1.2 Overview of Other Properties of Superfluidity

(see cond matter, there are many books about it)

9.2 Typical Phenomena in Superconductors

(а для нетипичных - см. отдельную запись про сверхпроводимости, это полностью отдельное направление)

9.2.1 Thermodynamics of Superconductors

Теория

Многие металлы и сплавы при иизких температурах, близких к 0°K, испытывают фазовое превращение, переходя в так называемое сверхпроводящее состояние. Наиболее бросающнмся в глаза свойством вещества в этом состоянни является полное отсутствие сопротивления прохождению электрического тока, что и было обнаружено уже в первых экспериментах (1911 г., КамерлингОннес). Следует отдавать себе отчет в том, что ток, протекающий по проводнику, представляет собой неравновесный процесс, связанный с существованием потока заряженных частиц, и поэтому эффект исчезновения сопротивления не есть предмет термодинамики равновесных процессов и должен изучаться кинетякой. Оказывается, однако, что сверхпроводящее и нормальное состояния металла отличаются друг от друга не только проводимостями, но имеют также различные значения ряда чисто термодинамических величин. Это значит, что эти состолния представляют собой разные термодннамическне фазы венества, а перєход из одного состояиня в другое представляет собой фазовый лереход (первого рода, єсли оп происходит при наличнн магнитного поля, и второго рода при выключением магннтном поле). Отметим, что с аналогичной ситуацией мы гталкиваемся при изучении жидкого гелия. Вязкость как неравновесный процесс выравиивания скорости направлениого движения не входит в компетенцию термодинамики. Однако сверхтекучая и нормальная модификации гелия (HeI и HeII) представляют собой две термодииамические фазы, а превращение одной в другую - фазовый переход второго рода. Поэтому переход металла из нормального состояния в сверхпроводящее (в отсутствие тока) и превращение HeI в HeII (при огсутствии потока жидкости) могут изучаться термодинамическими методамн. Переход металла из нормальиого в сверхпроводящее состояние сопровождается изменением его магиитных свойств. Это изменение заключается в том, что магнитное поле не проиикает внутрь массивного сверхпроводника (точнее говоря, магнитное поле существует только в тонком поверхностном слое толщиной $\sim 10^{-5}$ cm). Следовательно, в толще массивного сверхпроводника

$$\boldsymbol{B} = 0.$$

Так как нормальная проекция нндукции B_n непрерывна на границе, то линни внешнего магннтного поля касательны К его поверхности.

Переход из нормального в сверхпроводящее состояние происходит (в отсутствне внешиего поля) при определенной характерной для данного сверхпроводника температуре, называекой крцтической температурой $T_к$. При наличии внешнего поля перехол из нормального в сверхпроводящее состояние (или обратный переход) существенно зависит от формы сверхпроводиика и может происходить Неодновременно в разных точках сверхпроводника (если поле неоднородно вдоль поверхности образца). Ограничимся поэтому рассмотрением цилиндрнцеского сверхпроводника, ось которого параллельна направлению внешиего магнитиого поля H, так что поле на боковой поверхности этого цилиндра (не обязательно кругового) одинаково во всех ето точках. В таком цилиидрическом оо. разце сверхпроводимость исцезает, еслы напряженность внешнего поля достигает некоторого значения H_k (критическое поле). Величина критического поля зависит от температуры $H_\mathrm{k} = H_\mathrm{k}(T)$ и ооращается в нуль при $T = T_\mathrm{k}$:

$$H_\mathrm{K}\,(T_\mathrm{K}) = 0.$$

На плоскости (H, T) зависимость H_k от T изображается кривой (рис. 39), разделяющей области нормального n - и сверхпроводящего s-состояний. Если образец паходится в лоле с

напряженностью $H < H_\kappa(0)$, то сверхпроводимость нсчезает (наступает) при температуре $T_\text{k}(H) < T_\text{k}(0)$. Введенная выше

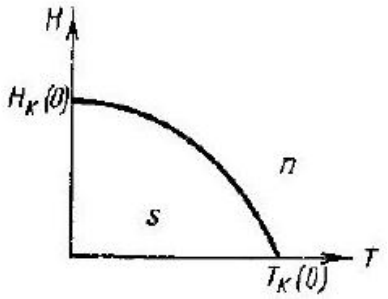


Рис. 39. критическая температура исчезновения сверхпроводимости в отсутствие поля есть $T_\text{K}(0)$. Кривая на рис. 39 есть кривая точек фазового перехода из n-состояния в s-состояние и обратно.

Если образец находится в поле с иапряженностью Н, параллельном оси цилиндра, то из-за непрерывности тангенциальной составляющей напряженности поля напряжеэность поля виутри цилиндра также равна H.

В силу формулы (27.1) (иапоминаем, что истинной усредненной напряженностью поля внутри магнетика является индукция $\boldsymbol{B}$, а не иапряженность H) имеем

$$B = H + 4\pi M = 0, \quad M = -\frac{H}{4\pi}.$$

(В этом параграфе мы обозначаем через M удельное намагиичение магнитный момент единицы объема.)

Отсюда для сверхпроводника воспринмчнвость $== \partial M/\partial H$ равна

$$x = -\frac{1}{4\pi}.$$

Таким образом, формально мы можем оннсывать сверхпроводник как «абсолютный» диамагнетик м магнитной воспринмчивостью $x = -1/4\pi$.

Будем рассматрнвать сверхпроводнћк как систему с двумя степеиями свободы (обобшеиные координиаты: объем V и полное намагничение VM, обобценные силы: давление P и магнитное поле $- - H$). Тогда термодинамический потеициал Ф и его дифференциал запишутея в виде

$$\Phi = U - TS + PV - HVM, \quad d\Phi = -SdT + VdP - VMdH,$$

а дифференциал химического потенциала сверхпроводника в поле определяется формулой

$$d\mu_s = -\dot{S}dT + \tilde{V}_s dP - \tilde{V}_s M dH,$$

где $\tilde{V}_s$ - молярный объем сверхлроводннка, $\check{S}$ - молярная энтропия.

Подставнм значение намагиичения M из формулы (27.3) и пренебрежем слабыми эффектами магнитострикции (зависнмость $\tilde{V}_s$ от H) и зависнмостью объема сверхпроводника от внешнего давления. Тогда $\tilde{V}_s = \text{const}$, н мы получим

$$d\mu_s = -\tilde{S}dT + \tilde{V}_s dP + d\left(\frac{\tilde{V}_3 H^2}{8\pi}\right).$$

Чнтегрируя это выражение, иаходим для сверхпроводящего состояния

$$\mu_s(T,P,H)=\mu_s(T,P,0)+\frac{\tilde{V}_sH^2}{8\pi}.$$

Таким образом, химический потенциал сверхпроводника в магнитном поле болыше, чем в отсутствне поля на велнчину $\tilde{V}_sH^2/8\pi$.

Химический же потенциал иормального проводника можно считать не зависящим от магнитного поля, так как слабым пара- или днамагнетизмом можно в первом приближении пренебречь и считать, ЧТО

$$\mu_n=\mu_n(T,P).$$

Таким образом, при достаточно силвном маднитном попе сверхпроводяшее cocmояние становится термодинамически невыгодныь, $\mu_s(T,P,H)>\mu_n(T,P)$, и сверхпроводимость разруиается.

В точках фазового перехода

$$\mu_s(T,P,0)+\frac{\tilde{V}_sH_{\text{к}}^2}{8\pi}=\mu_n(T,P).$$

Продиффереицируем это равенство по T вдоль кривой фазового перехода $H_{\text{к}}\rightleftharpoons H_{\text{E}}(T)$ (пренебрегая опять слабой зависимостью $\grave{V}_s$ от T). Получим

$$\tilde{S}_s-\tilde{S}_n=\frac{\tilde{V}_sH_{\text{к}}}{4\pi}\left(\frac{\partial H_{\text{K}}}{\partial T}\right)_P$$

Аналогично, дифференцируя соотношение (27.8) по давлению, найддем

$$\tilde{V}_s-\tilde{V}_n=-\frac{\tilde{V}_sH_{\text{K}}}{4\pi}\left(\frac{\partial H_{\text{K}}}{\partial P}\right)_T.$$

Формулы (27.9) и (27.10) показывают, что если переход из нормального в сверхпроводящее состояние происходит в магнитиом поле (при $T<T_{\text{в}}(0)$), то он сопровождается скачкообразным нзменением энтропни и объема, т. е. является фазовым переходом первого рода. У уножая обе части формулы (27.9) на T, находим в этом случае выражение для молярной теплоты перехода

$$\lambda=T\left(\tilde{S}_s-\tilde{S}_n\right)=\frac{\tilde{V}_sH_{\kappa}T}{4\pi}\left(\frac{\partial H_{\text{K}}}{\partial T}\right)_P.$$

Так как $H(T)$ есть моиотонио убывающая функция, то $\lambda<0$. Следовательно, тепло поглощается при переходе из сверхпроводяшего состояния в нормальное и выделяется при обратном переходе.

Что касается знака разности объемов, то он, как видио из формулы (27.10), определяется знаком $\left(\hat{\partial}H_{\text{х}}/\partial P\right)_T$, который у разных сверхпроводников может быть, как показывает опыт, н положительным и отрицательным.

Разделив почленно (27.9) на (27.10), получим

$$\frac{\tilde{S}_s-\tilde{S}_n}{\tilde{V}_s-\tilde{V}_n}=\frac{\partial\left(H_{\text{K}},P\right)}{\partial(T,P)}\frac{\partial(T,P)}{\partial\left(H_{\text{K}},T\right)}=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{H_{\text{K}}},$$

т. е. уравнение Клапейроиа - Клаузиуса для перехода из s-состояния в -состояние (при $H\neq0,T<T_{\text{k}}(0)$)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{H_\text{K}} = \frac{\lambda}{T\left(\tilde{V}_s - \tilde{V}_n\right)}.$$

Если переход из s-состояния в n-состояние (или наоборот) совершается при $H = 0$, то $T = T_\text{k}(0)$ и $H_\text{k} = 0$. В этом случае скачки энтропчи и объема равны нулю, и правая часть уравнения (27.12) оказывается неопределенностью типа $0/0$. Переход в этом случае является фазовым переходом второго рода.

Найдем скачки теплоемкости и сжимаемости в этом случае. Дифференциируя соотношелие (27.9) по T и умножая на T полученное равенство, найдем (пренебрегая зависимостью $\tilde{V}_s$ от T)

$$C_s - C_n = T\left[\left(\frac{\partial \tilde{S}_s}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \tilde{S}_n}{\partial T}\right)_P\right] = \frac{\tilde{V}_s T}{4\pi}\left[H_\text{K}\left(\frac{\partial^2 H_\text{K}}{\partial T^2}\right)_P + \left(\frac{\partial H_\text{K}}{\partial T}\right)_\text{P}^\text{q}\right].$$

при $H = 0, T = T_\text{k}(0)$ и $H_\text{k} = 0$ имеем отсюда формулу Рутгерса

$$C_s - C_n = \frac{V_s \tilde{T}_\text{h}}{4\pi}\left(\frac{\partial H_\text{K}}{\partial T}\right)_{P^2}^2,$$

откуда видно, что теплоемкость в сверхпроводяшем состоянии больше, чем теплоемкость в нормальном состоянии.

Дифференцируя соотношение (27.10) по давлению, найдем

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_s}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{V}_n}{\partial P}\right)_T = -\frac{\tilde{V}_s}{4\pi}\left[H_\text{K}\left(\frac{\partial^2 H_\text{K}}{\partial P^2}\right)_T + \left(\frac{\partial H_\text{K}}{\partial P}\right)_T^2\right]$$

(мы не дифференциируем V_s в правой части (27.10), так как это дает лишь малые поправки k(27.15)). В частности, при $H_\kappa = 0$

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_s}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{V}_n}{\partial P}\right)_T = -\frac{\dot{V}_s}{4\pi}\left(\frac{\partial H_\text{k}}{\partial P}\right)_T^2,$$

откуда видио, что сжимаемость в нормальном состоянии меньше, чем в сверхпроводяием.

9.2.2 Superconductivity by Rumer–Ryvkin

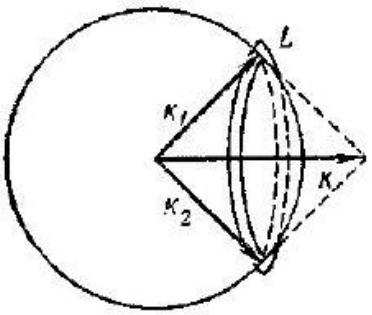
(по идее тут минимальная теория, чтобы как-то связать с большой теорией в физике твердого тела. пока тут не пишу разные детали и вопросы, все об этом в записи про твердое тело или в отдельной записи.)

Теория по Румеру Рывкину

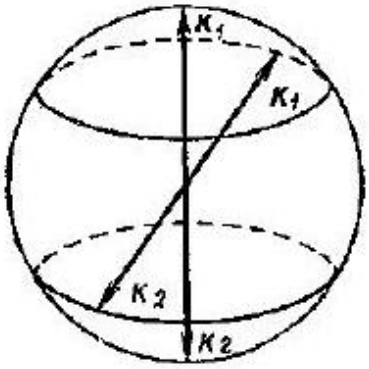
Ключом к пониманию явления сверхпроводимости металлов является взаимодействие электронов с колебаниями кристаллической решетки. В квантовомеханической картине это взаимодей ствне описывается как испускание и поглощение фононов электронами. Можно показать (см., например, [10]), что такие процессы приводят к возникновению эффективного взаимодействия между электронами (дополнительного к их кулоновскому отталкиванию).

При этом оказывается, что эффективное взаимодействие электронов, индуцированное испусканием и поглощением фононов, заметно отлично от нуля только для электронов,

импульс которых близок к граничному фермиевскому импульсу $k_0 = p_{\max}/\hbar$. Говоря более точно, можно доказать, что взаимодействие электронов с импульсами k_1 и k_2 следует учитывать только в том случае, если кониы векторов k_1 и k_2 лежат в шаровом слое вблизи сферы Ферми с толцииой порядка $v_{\max}/v_0$, где $v_{\max}$ - дебаевская частота и v_0 - скорость Ферми (см. $38). Если хотя бы один из импульсов $\boldsymbol{k}_1$ или $\boldsymbol{k}_2$ выходит из указанного выше слоя, то взаимодействие электронов становится пренебрежимо малым. Для электронов, находящихся внутри этого слоя, взаимодействие носит характер притяжения и, в координатном представлении, является короткодействующим. Поэтому оно играет существениую роль только для электронов с противоположными знакамн проекции спина (вероятность сближения иа расстояние, меньшее радиуса взаимодействия, для электронов с параллельными спинами мала). Наконец, можно показать, что главный вклад во взаимодействие вносят пары электронов с суммарным импульсом, равным нулю. Причину этого нетрудно понять, рассматривая рис. 75.



а)



б)

Рис. 75.

На этих рисунках изображена сфера Ферми, и электроны, эффективно участвующие во взаимодействии, имеют импульсы, почти равные h_0 (концы векторов импульса лежат в узком слое вблизи сферы Ферми). Тогда если суммарный импульс пары электронов $\boldsymbol{k}$ не равен нулю (рис. $75, a$), то концы векторов k_1 и k_2 должны лежать на противоположных краях тора L, и они заполняют «одномерное» множество точек. Для пары же электронов с суммарным импульсом, равным нулю, концы векторов k_1 и k_2 могут лежать где угодно на диаметрально противоположных точках сферы Ферми (рис. 75, 6) и заполняют «двумерное» множество точек.

Таким образом, пренебрегая кулоновским отталкиванием и учитывая эффективное притяжение только электронов с противоположными импульсами и протнвоположными знаками проекций спина, мы приходим к модельному гамильтониану

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_k E(k) \left(\hat{a}^+(k)\hat{a}(k) + \hat{b}^+(-k)\hat{b}(-k) \right) -$$
$$- \frac{1}{V} \sum_{k,k'} W\left(k,k'\right) \hat{a}^+(k)\hat{b}^+(-k)\hat{b}\left(-k'\right) \hat{a}\left(k'\right).$$

В этом выражении $E(k) = \hbar^2 k^2/2m, a^+(k), \hat{a}(k)$ - операторы рождения и уничтожения электронов с импульсом k и проекцией спина $\hbar/2, \hat{b}^+(-k), \hat{b}(-k)$ - операторы рождения и уничтожения элек- трона с импульсом $-k$ и проекцией спина $-h/2, W\left(k,k'\right)$ - функция, характеризующая взаимодействие электронов с импульсами $\boldsymbol{k}'$ и $-\boldsymbol{k}'$. В результате взаимодействия импульсы этой пары электронов становятся равными k и $-k$, причем все четыре импульса заключены в слое импульсного пространства вблизи сферы Ферми с толцииой $\sim v_{\max}/v_0$. Суммированне во втором слагаемом (62.1) ведется только по импульсам k, k', лежащим в этом слое. Можно показать (см., например, [10]), что функция $W\left(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'\right)$ действнтельна и симметрична относительно свои х аргумеитов: $W\left(k,k'\right) = W\left(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}\right)$. Гамильтониан (62.1) называется гамильтонианом Бардина-Купера-Шриффера (БКШ).

Пары электронов с противоположными по знаку проекциями спина и суммарным импульсом, равным нулю, называются куперовскими парами. Как было обнаружено Купером, они могут образовывать связанные состояния при сколь угодно малом взаимодействии. Это вытекает из следующего простого соображения: в сколь угодно мелкой потенгиальноЙ яме импульсы электронов убывают по мере их удаления друг от друга (торможение вследствие их взаимного притяжения), ио при температурах, близких к 0°К, убывание импульса не может быть безграничным. Как только импульсы частиц достигают значения k_0 (граничный имгтульс Ферми), дальнейшее уменьшение импульса стаиовится невозможным вследствие принципа Паули, так как все «места» внутри сферы Ферми заняты электронами. Это значит, что дальнейшее увеличение расстояния между компонентами пары невозможно, и они образуют связанное состояние. Это обстоятельство необычайно важно и проливает свет на причину того, что теория сверхпроводимости была создана столь поздно (1957 г.). Дело в том, что поскольку сколь угодно слабое притяжение между электронами радикально меияет характер энергетического спектра (делает его из сплошного дискретным), то стандартные методы теории возмунений (разложение по степеиям функции взаимодействия) непригодны, и задача должна решаться принципиальио иными способами. Поэтому именно открытие того, что куперовские пары могут образовывать связаиные состояния (феиомен Купера), послужило ключом к создаиию теории сверхпроводимости.

Второе слагаемое в гамильтониане (62.1) как раз и опнсывает nроцессы превращения одной куперовской пары $(k', -k')$ в другуго $(k, -k)$.

Для дальнейших вычисленнй удобно формально рассматривать электронный газ как систему с переменным числом частиц. В соответствни с результатами \$47 (формула (47.49)) мы должиы при этом заменить в каионическом распределении Гиббса энергию $E(i)$ разностью $E(i+N)-\mu N$, а хнмический потенциал определить из условия нормировки $\bar{N} = xT\partial/\partial\mu(\ln Q)$. В аппарате вторичного квантования это значит, что мы должны замеиить гамильтониан разностью $\hat{\mathscr{H}} - \mu\hat{\mathscr{N}}$, где

$$\hat{\mathscr{N}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \left[\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{b}^+(-\boldsymbol{k})\hat{b}(-\boldsymbol{k}) \right]$$

оператор полного числа частиц.

Мы будем в дальнейшем обозначать эту разность по-прежнему $\hat{\mathscr{H}}$ и называть гамильтониаиом. Имеем поэтому

$$\hat{\hat{H}} = \sum_k \varepsilon(k)|\hat{a}^+(k)a(k) + \hat{b}^+(-k,\hat{b}(-k) \mid -$$
$$-\frac{1}{V}\sum_{k,k'} W\,(k,k')\,\hat{a}^+(k)\hat{b}^+(-k)\hat{b}\,(-k')\,\hat{a}\,(k')\,,$$

где $\varepsilon(k) = (\hbar^2k^2/2m) - \mu = \hbar^2\,(k^2 - k_i)\,/2m$ - энергия, отсчитываемая от поверхности Ферми.

Введем оператор $\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})$, определенный равеиством

$$\hat{\triangle}(k) = \frac{1}{2V}\sum_{k'} W\,(k,k')\,\hat{b}\,(-k')\,\hat{a}\,(k')\,,$$

и эрмитово сопряженный оператор

$$\hat{\Delta}^+(k) = \frac{1}{2V}\sum_{k'} W\,(k,k')\,d^+\,(k')\,\hat{b}^+\,(-k')\,.$$

Оператор взаимодействия в (62.3) в силу его эрмнтовости можно записать теперь в виде

$$\hat{\mathscr{K}}_{\text{int}} = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathscr{K}}_{\text{int}} + \hat{\mathscr{K}}_{\text{int}}\right) =$$
$$= -\frac{1}{2\tilde{V}^-}\sum_{k,k'} W\,(k,k')\left(\hat{a}(k)\hat{b}^+(-k)\hat{b}\,(-k')\,\hat{a}\,(k') +\right.$$
$$\left.+\hat{a}^+\,(k')\,\hat{b}'\,(-k')\,\hat{b}(-k)\hat{a}(k)\right) =$$
$$= -\sum_k \left|\hat{a}^+(k)\hat{b}^+(-k)\hat{\Delta}(\boldsymbol{k}) + \hat{\Delta}^+(\boldsymbol{k})\hat{b}(-k)\hat{a}(\boldsymbol{k})\right],$$

откуда для полного гамильтониана $\hat{\mathscr{H}}$ имеем

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_k \varepsilon(k)\left(\hat{a}^+(k)\hat{a}(k) + \hat{b}'(-k)\hat{b}(-k)\right) -$$
$$-\sum_k \left(a^+(k)\dot{b}^+(-k)\hat{\Delta}(k) + \hat{\Delta}^+(k)\hat{b}(-k)a(k)\right).$$

Покажем, что с точностью до членов порядка $\tau_0^3/V\,(r_0-$ радиус взаимодействия электронов) $\hat{\Delta}(k)$ и $\hat{\Delta}^+(k)$ могут рассматриваться не как операторы, а как числа (комплексно сопряженные функции импульса), Будем в этом параграфе операторы $\hat{a}(k), \hat{a}^+(\boldsymbol{k}), \hat{b}(\boldsymbol{k}), \hat{b}^+(\boldsymbol{k})$ и их фурье-образы обозначать одной и той же буквой. Кмеем

$$\hat{a}(k) = \frac{1}{V^{1/9}}\int d^3re^{ikr}a(r) = \int d^3r\varphi_k(r)\hat{a}(r)$$

($\varphi_k(r) = \text{eikr}\,V^{-1/2}$ - ортонормированғые функции, введенные нами в \$60). Преоразуем выражение для оператора $\hat{\triangle}(k)$ следуюпии образом:

$\Lambda(k) = \frac{1}{2V}\sum_{k'} W\,(k,k')\,\hat{6}\,(--k')\,\hat{d}\,(k') =$

$= \frac{1}{2V}\sum_{k'} W(k,k')\frac{1}{V^{1/2}}\int d^3r e^{-ikr}\hat{b}(r)\frac{1}{V^{1/2}}\int d^3r' e^{ik'r'}a(r') =$
$= \frac{1}{2V}\iint d^3r d^3r' W(\boldsymbol{k}, r'-r)\,\hat{b}(r)\hat{a}(r')$
где введено обозначение

$$W(k,r'-r) = \frac{1}{V}\sum_{k'} W(k,k')\,e^{ik'(r'-r)}.$$

Мь обращаем вньмание читателя на то, что $W(k,r'-r)$ не являлется фурьеобразом функции $W(k,k')$ по аргументу k', а отличается от нее множителем $1/V^{1/2}$. Так определевная функния не зависит от объема в пределе больших V (9то становится особенно ясным, если в формуле (62.7а) перейти от суммирования по k' к интегрированию с помопью соотношения

$$\sum_{k'} \ldots \to \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^8k \ldots\Bigg)$$

Мы постулируем далее, что функция $\mathrm{W}(k,r'-r)$, описыватщая взаимодействие в координатном пространстве, имеет характерный размер r_0, т. е. достаточно быстро убывает при $r'-r\ |> r_0$. Покажем, пользуясь (62.7), что квадрат нормы оператора $\hat{\Delta}(k)$ остается конедным при $V\to\infty$. Пусть χ - волновая ффункцня прошзвольного состояния в пространстве чисел заполнения. Квадрат нормы оператора $\hat{\Delta}(k)$ опредепнется формулой

$$|\hat{\Delta}(k)\chi|^2 = \left\langle \chi \left| \hat{\Delta}^+(k)\Delta(k) \right| \chi \right\rangle.$$

Пользуясь соотнощением (62.7) и ему эрмитово сопряженным, имеем $|\dot{\Delta}(k)\chi|^2 = \frac{1}{4V^2}\iiint d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 d^3r_4 W(k,r_1-r_2)\,W(k,r_4-r_3)\times$ $\times\left\langle \chi\left|\hat{a}^+(r_1)\,\hat{b}^+(r_2)\,\hat{b}(r_9)\,a(r_4)\right|\chi\right\rangle$ В этом ннтеграле функции взаимодействия ограничивяют два нитегрирования из четырех областью $\sim r_0^3$. в то дремя как два остающиеся интегрирования выполниютя по объему V. Отсюда сіедует, что в пределе $V\to\infty$ величина $|\hat{\Delta}(h)\chi|^2$ остается конечной.

Найдем теперв коммутатор онератора $\hat{\Delta}(k)$ с $a^+(r)$ (нетрудно проверить. что коммутатор $\hat{\Delta}(k)$ с $\hat{a}(r)$ тождественно равен нулю). Имеем из (62.7)

$$\left[\hat{\Delta}(k),\hat{a}^+(r)\right] = \frac{1}{2V}\iint d^3r' d^3r' W(k,r''-r')\,\hat{b}(r')\,\delta(r''-r) \Rightarrow$$
$$= \frac{1}{2}\bar{V}\int d^3r' W(k,r-r')\,\hat{b}(r').$$

Отсюла для квадрата нормы оператора $\left[\hat{\Delta}(k),\hat{a}^+(\boldsymbol{r})\right]$ находим

$$\left|\left[\hat{\Delta}(k),a^+(r)\right]\right|^2 =$$
$$= \frac{1}{4V^2}\iint d^9r' d^3r'' W(k,r-r')\,W(k,r''-r)\left\langle x\left|\hat{b}^+(r'')\,\hat{b}(r')\right|\chi\right\rangle.$$

Так как функини взаимодействия ограничивают оба интегрирования областью $\sim r_0^3$, то в правой части стоит величина $\sim r_0^8/V^2$, которая етремится к нулю при $V\to\infty$.

Таким образом, мы доказали, что в пределе $V\to\infty$ велнцнны $\hat{\Delta}(k)$ и $\hat{\Delta}^+(\boldsymbol{k})$ коммутируют с операторами $\hat{a}(r),\hat{a}^+(r),\hat{b}(r),\hat{b}^+(r)$, а, стало быть, и с любыми функциями этих операторов. Отсюда следует, что $\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})$ и $\hat{\Delta}^+(\boldsymbol{k})$ можно рассматрнвать не как операторы, а как комплексно сопряженные числа. Строгое доказательство этого утверждения основано на лемме LLypa в теории групп.

Мы убедимся несколько позже (уравнение (62.20)), что функцню $\Delta(k)$ можно выбрать вещественной. Тогда гамильтоииан (62.6) может быть переписан в виде

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_k \varepsilon(k) \left(\hat{a}^+(k)\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{b}^+(-k)\hat{b}(-k) \right) - \\ - \sum_k \Delta(\boldsymbol{k}) \left(\hat{a}^-(\boldsymbol{k})\hat{b}^+(-k) + \hat{b}(-k)\hat{a}(\boldsymbol{k}) \right).$$

Важнейшей особенностью решаемой нами задачи является то, что, как мы уже говорили, взаимодействие электронов с антипа+ раллельными спинами и суммарным импульсом, равным нулю, не может считаться слабым даже при малом взаимодействии. Это следует уже из того, что при сколь угодіго слабом притяженит возникает связанное состояние куперовских пар, а также будет ясно продемонстрировано в результате, к которому мы придем. Отсюда следует, что система операторов $\hat{a}(k), \hat{a}^+(k), \hat{b}(k), \hat{b}^+(k)$ не может служить исходным приблнжением теории возмущений. Введем квазнчастицы, являющиеся суперпозицией тастицы, имеющей импульс k и проекцию спина $\hbar/2$, и частицы, имеющей импульс $-k$ и проекцию спина - /22. Проделаем с этой целью каноническое преобразование Боголюбова

$$a(k) = \hat{\xi}(k)\cos\varphi(k) + \hat{\eta}^+(-k)\sin\varphi(k), \\ \hat{b}(-k) = -\hat{\xi}^+(k)\sin\varphi(k) + \hat{\eta}(-k)\cos\varphi(k), \\ \hat{a}^+(k) = \hat{\xi}^+(k)\cos\varphi(k) + \hat{\eta}(-k)\sin\varphi(k), \\ \hat{b}^+(-k) = -\hat{\xi}(k)\sin\varphi(k) + \hat{\eta}^+(-k)\cos\varphi(k),$$

где $\varphi(k)$ - неопределенная пока функция импульса $\boldsymbol{k}$. Легко проверить, что преобразование (62.9) является каноническим и сохра- няет неизменнымн антикоммутаторы. Гооэтому операторы $\hat{\xi}(k)$, $\hat{\xi}^+(k), \hat{\eta}(k), \hat{\eta}^+(k)$ удовлетворяют перестановочным соотношениям таким же, как и операторы $\hat{a}(k), \hat{a}^+(k), \hat{b}(k), \hat{b}^+(k)$:

$$\hat{\xi}(k)\hat{\xi}\,(k') + \hat{\xi}\,(k')\,\hat{\xi}(k) = 0, \\ \hat{\xi}^+(k)\hat{\xi}^+\,(k') + \hat{\xi}^+\,(k')\,\hat{\xi}^+(k) = 0, \\ \hat{\xi}(k)\hat{\xi}^+\,(k') + \hat{\xi}^+\,(k')\,\hat{\xi}(k) = \delta_{k,k'}.$$

Такие же соонношения имеют место и для $\hat{\eta}(k), \hat{\eta^+}(k)$. Операторы $\hat{\xi}(k), \hat{\xi}^+_+(k)$ антикоммутируют с операторами $\hat{\eta}(k), \hat{\eta}^+(k)$. Это позволяет нам рассматрнвать $\hat{\xi}^+(k), \hat{\eta}^+(k)$ как операторы рождения, а $\hat{\xi}(k), \hat{\eta}(k)$ - как операторы уничтожения квазичастиц двух сортов, причем эти квазичастицы являются, как видно нз (62.9), линейнымн суперпознциями частиц с антипараллельнымн спинами и суммарным импульсом, равным нулю.

Подставляя (62.9) в (62.8), найдем гамнльтоннан в новых переменных

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_k \{\varepsilon(k)(1-\cos 2\varphi(k)) - \Delta(k)\sin 2\varphi(k)\} + \\ + \sum_k \{\varepsilon(k)\cos 2\varphi(k) + \Delta(k)\sin 2\varphi(k)\} \left(\hat{\xi}^+(k)\hat{\xi}(k) + \right. \\ \left. + \eta^+(-k)\eta(-k) \right) + \sum_k \{\varepsilon(k)\sin 2\varphi(k) - \Delta(k)\cos 2\varphi(k)\} \times \\ \times \left(\xi^+(k)\eta^+(-k) + \eta(-k)\xi(k) \right).$$

Выберем теперь параметр $\varphi(k)$, так, чтобы последний член обратился в нуль. При этом гамильтониан в представлении чисел ξ и η квазнчастиц становится днагональным (члены,

опнсывающие процессы одновременного рождения ξ и η квазичастиц и одновременного нсчезновения ξ и η квазнчастиц, исчезают) и диагональные элементы гамнльтоннана дают спектр энергнн системы.

Физически это значит, что мы перешли от рассмотрения реального газа взаимодействующих электронов к картине идеального газа невзаимодействующих квазичастиц.

Условие диагональности гамнльтоннана (62.11) имеет вид

$$\operatorname{tg} 2\varphi(k) = \frac{\Delta(k)}{\varepsilon(k)},$$

и мы выбираем следующие значения $\sin 2\varphi(k)$ и $\cos 2\varphi(k)$, удовлетворяющие условню (62.12):

$$\sin 2\varphi(k) = \frac{\Delta(k)}{\omega(k)}, \quad \cos 2\varphi(k) = \frac{\varepsilon(k)}{\omega(k)},$$

где $\omega(k) = \sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(k)}$.

Подставив (62.13), (62.14) в (62.11), получим

$$\hat{e}^{\hat{H}} = \sum_k [e(k) - \omega(k)] + \sum_k \omega(k) \left(\hat{\xi}^+(k)\hat{\xi}(k) + \hat{\eta}^+(-k)\hat{\eta}(-k) \right)$$

Тут первое слагаемое не зависит от числа квазнчастиц и представляет собой энергию основного состояния, а второе слагаемое есть сумма энергий квазнчастиц ($\omega(k)$ - энергия одной квазнчастицы).

Для построения термоднамики сверхпроводника нам нужио найти среднее значение оператора? по состоянию с определенной температурой T. Это усреднение проводится в два этапа. Сначала мы находим квантовомеханическое среднее (днагональный матричный элемент) от $\hat{\vec{E}}$ по состоянию с определенным (но произвольиым) числом квазнчастиц n_ξ и n_η.

На втором этапе мы усредняем этот матричный элемент по ансамблю Гиббса с температурой T, что сводится к замене произвольных чисел квазнчастиц n_ξ и n_η их наиболее вероятными значениями (при данной температуре) $n_\xi(T)$ и $n_\eta(T)$. Так как квазичастицы представляют собой невзаимодействующие фермионы и число нх не фиксироваио (в противоположность числу реальных частиц - электронов), наиболее вероятные числа $n_\xi(T)$ и $n_\eta(T)$ определяются формулами распределения Фермн-Днрака с химическим поленциалом, равным нулю (подобно тому, как числа фотонов и фононов определяются формуламн БозеЭйнштейна с $\mu = 0$). Прежде чем писать формулы для $n_\xi(T)$ и $n_\eta(T)$, следует, однако, заметить, что процедуре опнсанного выше двухэтапного усреднения подвергаются не только числа квазичастиц $\hat{\xi}^+(k)\hat{\xi}(k), \hat{\eta}^+(k)\hat{\eta}(k)$, но и величина $\Delta(k)$, поскольку в ее определение входят операторы $\hat{b}(k), \hat{a}(k)$. В результате среднее значение $\Delta(k)$ будет зависеть от температуры, и мы будем обозначать его $\Delta(\boldsymbol{k}, T)$. Тем самым и энергия квазнчастицы $\omega(k)$ и параметр преобразования Боголюбова $\uparrow$ (k) станут в результате усреднения функциями температуры. Мы обозначим эти средние велнчины через $\omega(k, T)$ и $\varphi(k, T)$. Имеем для ннх выражения

$$\omega(k, T) = \sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(k, T)},$$
$$\sin 2\varphi(k, T) = \frac{\Delta(k, T)}{\omega(k, T)}$$

В соответствии со сказанньм выше для срединх чисел квазнчастиц находим теперь выражение

$$n_\xi(T) = n_\eta(T) = n(T) = \left(e^{\omega(k,T)/xT} + 1\right)^{-1}.$$

Найдем уравнение, которому подчнняется функцня $\Delta(k,T)$. Заменив в (62.4) операторы $\hat{b}\left(-\boldsymbol{k}'\right), \hat{a}\left(\boldsymbol{k}'\right)$ согласно (62.9), получнм

$$\hat{\Delta}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{2V}\sum_{\boldsymbol{k}'} W\left(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'\right)\left[-\hat{\xi}^{+}\left(\boldsymbol{k}'\right)\sin\varphi\left(\boldsymbol{k}'\right) + \hat{\eta}\left(-\boldsymbol{k}'\right)\cos\varphi\left(\boldsymbol{k}'\right)\right]\times$$

$$\times\left[\hat{\xi}\left(k'\right)\cos\varphi\left(k'\right) + \hat{\eta}^{+}\left(-k'\right)\sin\varphi\left(k'\right)\right].$$

Так как величиина $\Delta(k)$ есть число (с точностью до членов $r/V/V$, то она совпадает со своим диагональным матричным элементом. Сохраняя в правой части (62.19) только диагональные операторы $\hat{\xi} + \left(k'\right)\hat{\xi}\left(k'\right)$ и $\hat{\eta}\left(-k'\right)\hat{\eta}^{+}\left(-k'\right)$ и заменяя нх собственiыми значениями n_ξ и $1 - n_\eta$, находим

$\Delta(k) = \frac{1}{4V}\sum\limits_{k'} W\left(k,k'\right)\sin 2\varphi\left(k'\right)\left(1 - n_\xi - n_\eta\right) =$

$$= \frac{1}{4V}\sum_{\boldsymbol{k}'} W\left(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'\right)\frac{\Delta\left(\boldsymbol{k}'\right)}{\omega\left(\boldsymbol{k}'\right)}\left(1 - n_\xi - n_\eta\right).$$

Усредняя это уравнение по состоянию с температурой T и пользуясь формулой (62.18), находим

$$\Delta(k,T) = \frac{1}{4V}\sum_{k'} W\left(k,k'\right)\frac{\Delta\left(k',T\right)}{\omega\left(k',T\right)}\ \mathrm{th}\ \frac{\omega\left(k',T\right)}{2\varkappa T}$$

Или

$$\Delta(k,T) = \frac{1}{4V}\sum_{k'} W\left(k,k'\right)\frac{\Delta\left(k',T\right)}{\sqrt{\varepsilon^2\left(k'\right) + \Delta^2\left(k',T\right)}}\ \mathrm{th}\ \frac{\sqrt{\varepsilon^2\left(k'\right) + \Delta^2\left(k',T\right)}}{2\times T}.$$

Мы получнли иитегральное уравнение для величнны $\Delta(k,T)$. Это уравнение имеет трнвиальное решение $\Delta(k,T) = 0$. Однако при достаточно снльном электрон-фононном взаимодействии и достаточно низких температурах оио имеет и нетривиальное решение $\Delta(k,T) \neq 0$. Для иахождения этого нетривиального решения произведем дальнейшее упрощение модели и заменим функцию $W\left(k,k'\right)$ (в слое, в котором она считается отлнчной от нуля) ее усредненным (постоянным) значением g. Как видно нз (62.4), велнчина Δ в этом случае не завнсит от импульса. У равнение (62.21) принимает тогда, после сокращения на множитель $\Delta(\Delta \neq 0)$, вид

$$1 = \frac{g}{4V}\sum_{h}\frac{th\frac{\sqrt{\mathrm{e}^2(h)+\Delta^2(T)}}{2xT}}{\sqrt{\varepsilon^2(h)+\Delta^2(T)}},$$

или при $T = 0°\mathrm{K}$

$$1 = \frac{g}{4V}\sum_{k}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(0)}}.$$

Условне разрешимости этого уравнения (условне существования ненулевого решения) имеет вид

$$\frac{g}{4V}\sum_{k}\frac{1}{|e(k)|} > 1$$

(достаточно сильное электрон-фононное взаимодействие). Прежде чем переходить к решению уравнения (62.23), выясиим физическнй смысл велнчнны $\Delta(T)$, имеющей фундаментальное значение в теории сверхпроводимости. Вернемся к формуле (62.15) и произведем усреднение гамильтониана $\hat{\mu}$ по ансамблю Гиббса с температурой T. Чмеем

$$\bar{E}(T) = \sum_k [\varepsilon(k) - \omega(k,T)] + \sum_k \frac{2\omega(k,T)}{e^{\omega(k,T)/xT}+1} =$$

$$= \sum_k \left[\varepsilon(k) - \sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(T)}\right] + \sum_k \frac{2\sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(T)}}{e^{\sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(T)/2xT}+1}}.$$

В частности, при $T = 0°\mathrm{K}$ средняя энергия равиа энергии основного состояния (квазичастнц нет):

$$\bar{E}(0) = \sum_k \left[\varepsilon(k) - \sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(0)}\right].$$

Легко видеть, что нетривнальное решение $\Delta(0) \neq 0$ соответствует меньшему значению энергии основного состояния, чем нулевое решение $\Delta(0) = 0$. при $\Delta(0) = 0$ имеем

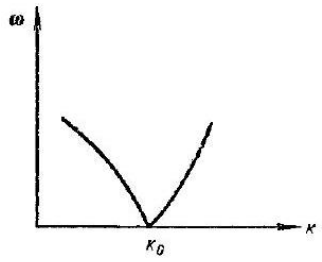
$$\vec{E}(0) = \sum_k [\varepsilon(k) - |\varepsilon(k)|] = 2\sum_{\varepsilon(k)<0} \varepsilon(k),$$

что соответствует состоянию, в котором все электронные уровни внутри сферы Ферми заняты, а все уровии вие сферы Ферми свободны (напомннаем, что $\varepsilon(k) = (\hbar^2 k^2/2m) - \mu$ есть энергия электрона, отсчитанная от границы Фермн). При $\Delta(0) \neq 0$

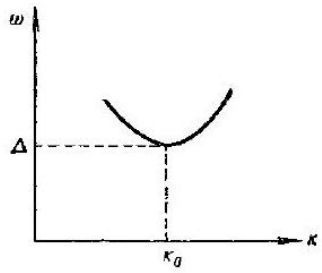
$$\bar{E}(0) < 2\sum_{\varepsilon(k)<0} e(k).$$

Таким ооразом, при $T = 0°\mathrm{K}$ решение с $\Delta(0) \neq 0$ является термодинамически выгодным. Ясно, что такая ситуация сохраияется и при достаточно низких температурах.

Покажем теперь, что решение $\Delta(0) \neq 0$ соответствует сверхпроводящему состоянию электронного газа. Энергия квазнчастнцы $\omega(k,0) = \sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(0)}$ уменьшается по мере приблнжения к поверхности Ферми и иа поверхности Ферми достигает минимального значения $\Delta(0)$. Такнм образом, имеем $\omega(k,0) \geqslant \Delta(0)$. Это значит, что первое возбужденное состояние системы отделено от основиого состояния областью запрещенных значеннй энергнй -энергетической щелью. Так как квазичастнцы E и η обладают спином $\hbar/2$, они могут (согласно закону сохранения спнна) возникать только парами. Следовательно, энергетическая щель при $T = 0°\mathrm{K}$ равна $2\Delta(0)$, а при произвольнов температуре T равна $2\Delta(T)$. Поскольку в состоянии с $\Delta \neq 0$ мннимальное значеине $\omega(k,T)/k \geqslant \geqslant \Delta(T)/k$ отлнчно от нуля, система должиа (см. условне (61.1)) обладать свойством сверхтекучести. Для электронного газа в проводнике это свойство проявляется в форме сверхпроводимости. Действнтельно, если в металле возникло упорядочеиное движение электронов (ток) со средним импульсом P, то связанный с этим прирост энергни определяется величиной $P\partial\varepsilon/\partial P = \hbar kP/m$. Настолько же умеиьшается энергия при распаде токового состояния (при диссипации упорядоченного движения). Но, с другой стороны, для распада токового состояиня должиа быть затрачеиа энергня порядка 2Δ. Это становится особенно ясиым, если рассмотреть процесс в системе отсчета, по отнонению к которой упорядоченное двнжение отсутствует. Чтобы такое движение возннкло, должны родиться квазичастицы, что требует затраты энергии 2Δ. Таким образом, если выполиеио неравенство $kP/m < \Delta$, то токовое состолние



a)



b)

Рис. 76.

является устойчпвым. Иными словами, при достаточно малых P или при достатоцно малых плотностях тока сопротнвление отсутствует.

проиллюстрируем различие между нормальным ($\Delta = 0$) и сверхпроводящим ($\Delta \neq 0$) состояниями, изобразив графнки зависнмости энергии квазнчастицы от импульса. при $\Delta = 0$ имеем

$$\omega(k) = |\varepsilon(k)| = \begin{cases} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu & \text{ррри} \quad k \geqslant k_0, \\ \mu - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & \text{при} \quad k \leqslant k_0 \end{cases}$$

и зависимость энергии возбуждения от импульса изображается графнком на рнс. 76, a. при $\Delta \neq 0$

$$\omega(k) = \sqrt{\left(\frac{h^2 k^2}{2m} - \mu\right)^2 + \Delta^2}$$

и мы имеем график, изображеиный иа рис. 76,6.

Вернемся теперь к уравнению (62.23) для щели при $T = 0°\mathrm{K}$. Перейдем в правой части к ннтегрированию по k, заменяя $\sum\limits_k \ldots$ на $V/2\pi^2 \int dk k^2 \ldots$ Интегрирование должио вестись по тонкому сферическому слою вблизн пюверхности Ферми с толщнной $\approx v_{\max}/v_0$. Получим

$$1 = \frac{g}{8\pi^2} \int\limits_{k_0-\tau}^{k_0+\tau} \frac{k^2 dk}{\sqrt{8^2(k) + \Delta^2(0)}}$$

где $\tau = \beta v_{\max}/v_0$($\beta$ - числеиный коэффнциент). Так как $\tau \leqslant k_0$, мы можем в интеграле в правой части (62.27) медленно меняющийся множитель k^2 заменить на k_0^3 и преобразовать $\varepsilon(k)$ следующнм образом:

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 (k^2 - k_0^2)}{2m} \approx \hbar v_0 (k - k_0).$$

Тогда уравнение (62.27) принимает вид

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \int\limits_0^{\hbar v_0 \tau} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(0)}}, \quad \Lambda = \frac{4\pi^2 h^3}{m p_0}.$$

Вводя новую перемениую нитегрирования φ формулой $\varepsilon = \Delta(0) \operatorname{sh} \varphi$, получнм

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \operatorname{arsh} \left(\frac{\hbar v_0 \tau}{\Delta(0)} \right).$$

Эксперимент показывает, что $\Delta(0)/\hbar v_0 \tau \sim \Delta(0)/\hbar v_{\max} \leqslant 1$. Поэтому последнее уравнение принимает вид

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \ln \frac{2\hbar v_9 \tau}{\Delta(0)},$$

откуда имеем

$$\Delta(0) = 2\hbar v_0 \tau e^{-\Lambda/g} = 2\beta \hbar v_{\max} e^{-\Lambda/g}.$$

Выражение (62.3I) еще раз указывает на неприменимость теорни возмущений: функция $e^{-//g}$ имеет при $g = 0$ существенио особую точку и в окрестности этой точки не может быть разложена в ряд по степеиям g.

Обратим виимание читателя на то, что условне возникновения сверхпроводимости (62.24)

$$\frac{g}{4V} \sum_h \frac{1}{|e(k)|} > 1$$

есть условие достаточно сильиого электрон-фононного взаимодей. ствня. Но именно это взаимодействне при температурах, отличных от нуля, обусловливает сопротивление прохождению электрического тока. Отсюда следует, что металлы, являющиеся хорошими проводиками при высоких температурах, не должны переходить в сверхпроводяшее состояине при иизких температурах, и наобо- рот. Опыт хороно подтверждает это предсказание - медь, серебро, золото не переходят в сверхпроводяшее состояине, вплоть до самых низкнх температур, достигн утых к настоящему времени. Наоборот, такие плохие проводники, как свннец, ртуть, ниобий имеют нанболее высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Отметим далее, что представление о сверхпроводимостн, как - результате возникновения куперовскнх связанных пар, следует принимать как весьма условное. Картина связанных пар является достаточно реалистической в импульсном пространстве. (Корреляция состояний частиц пары приводит к значительной вероятности общего нх состояния с суммарным импульсом, равным нулю.) Но эта же картина имеет весьма огранпченную ценность в координиатиом пространстве. Действительно, оценим средний "размер" пары (расстояние между компоиентами пары). Разброс значений импульса имеет порядок величины $\Delta(0)/v_0$ (соответственно разбросу энергий в коррелированной паре $\sim \Delta(0)$). Следовательно, расстоянне между компонентами пары l имеет порядок $l \sim \hbar/\delta p \sim \hbar\tau_0/\Delta(0)$, т. е. согласно формуле (62.28)$l \sim v_0/v_{\max}\, e^{\Lambda/g}$. Пользуясь формулами (38.8) и (44.5) для $v_{\max}$ и v_0:

имеем оценку

$$v_{\max} = u \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/s} \quad \text{и} \quad v_0 = \frac{2\pi\pi}{m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3},$$

$$l \sim \frac{\hbar}{p_0}\frac{v_0}{u}e^{\Lambda/g} \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}\frac{v_0}{u}e^{\Lambda/g}.$$

Так как отношение скорости Ферми к скорости звука и экспонента $e^{\Delta/\mathrm{g}}$ велики по сравнеиию с едиицей, то «радиус» пары l велик по сравнениюо с межэлектрониымн расстояниями $(V/N)^{1/a}$. Это свидетельствует о сугубой условности представления о связанных куперовских парах в координатном пространстве.

Перейдем к решению уравнения для щели при $T \neq 0°\mathrm{K}$. Проделав с уравнением (62.22) преобразования, аналогичные тем, которые мы проделывали с уравнением (62.23), получим вместо (62.29)

$$I = \frac{g}{\Lambda}\int\limits_0^b d\varphi \ \mathrm{th}\ \left[\frac{\Delta(T)}{2xT}\,\mathrm{ch}\,\varphi\right],\ \text{где } b = \mathrm{arsh}\left(\frac{\hbar v_0 \tau}{\Delta(T)}\right)$$

Преобразуем это уравнение следующнм образом:

$$1 = \frac{g}{A}\left[\int\limits_0^b d\varphi\left[\mathrm{th}\left[\frac{\Delta(T)}{2xT}\,\mathrm{ch}\,\varphi\right] - 1\right] + \mathrm{arsh}\,\frac{\hbar v_0\tau}{\Delta(T)}\right] \approx$$

$$\approx \frac{g}{\Lambda}\left[-2\int\limits_0^\infty \frac{d\varphi}{e^{(\Delta(T)/\alpha T)ch}\varphi + 1} + \ln\frac{2\hbar v_0\tau}{\Delta(T)}\right].$$

(Мы заменили верхний предел в сходящемся интеграле на ∞ и воспользовались неравенством $\hbar v_0\tau/\Delta(T) \geqslant 1$.)

Отсюда, нспользуя (62.30), получаем уравнение, связывающее $\Delta(T)$ и $\Delta(0)$:

$$\ln\frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = 2\int\limits_0^\infty \frac{d\varphi}{e^{i(\Delta(T)/KT)\,\mathrm{ch}\,\varphi} + 1}.$$

Интеграл в правой части может быть вычислен, если воспользоваться разложением

$$\left(e^{\frac{\Delta(T)}{xT}\,\mathrm{ch}\,\varphi} + 1\right)^{-1} = \sum_{m=1}^{\infty}(-1)^{m-1}e^{-\frac{m\Delta(T)}{xT}\,\mathrm{ch}\,\varphi}$$

и фюрмулой

$$\int\limits_0^\infty d\varphi\,\mathrm{ch}\,\alpha\varphi e^{-\beta\,\mathrm{ch}\,\varphi} = K_a(\beta),$$

rде $K_\alpha(\beta)$ - известная бесселева функция от мнимого аргумента (см., например, [20], формула 3.547.4). Отсюда

$$\ln\frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = 2\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^{m-1}K_0\left(\frac{m\Delta(T)}{xT}\right).$$

при низких температурах мы можем ограничиться первым членом ряда и воспользоваться асимптотическим представлением функции K_0:

$$K_0(z) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2z}}e^{-z}.$$

Тогда получаем (с точностью до малых порядка $(\Delta(0)-\Delta(T))/\Delta(0)$,

$$\Delta(T)=\Delta(0)-\sqrt{2\pi\varkappa T\Delta(0)}e^{-\Delta(0)/KT}.$$

С ростом температуры $\Delta(T)$ убывает и при температуре T_c обращается в нуль (фазовый переход от сверхпроводящего в нормальное состояние).

При малых значениях $\Delta(T)/xT$ удобно воспользоваться формулой суммирования ряда в (62.37)

$$\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^m K_0(mx)=$$
$$=\frac{1}{2}\left(C+\ln\frac{x}{\pi}\right)+\pi\sum_{l=1}^{\infty}\left[\frac{1}{\sqrt{x^2+(2l-1)^2\pi^2}}-\frac{1}{(2l-1)\pi}\right],$$

где $C=\ln\gamma=0,577$ - постояиная Эйлера (см., например, [20], формула 8.526.2), Имеем, подставляя в (62.37),

$$\ln\frac{\Delta(0)}{\Delta(T)}=\ln\frac{\pi xT}{\gamma\Delta(T)}+$$
$$+2\pi\sum_{i=1}^{\infty}\left[\frac{1}{(2l-1)\pi}-\frac{1}{\sqrt{(2l-1)^2\pi^2+\frac{\Delta^2(T)}{x^2T^2}}}\right].$$

Полагая $\Delta(T)\to 0$, находим связь между $\Delta(0)$ и темиературой перехода T_c:

$$\frac{\Delta(0)}{xT_c}=\frac{\pi}{\gamma}=1,76.$$

В следуюцем приближении по $(T_c-T)/T_c$ находим из (62.39)

$$\frac{\Delta(T)}{xT_c}=\frac{2\sqrt{2}\pi}{\sqrt{\bar{\tau}_c(3)}}\sqrt{\frac{T_c-T}{T_c}}=3,06\sqrt{\frac{T_c-T}{T_c}}.$$

У равнение (62.39) позволяет найти $\Delta(T)/\Delta(0)$ также и в промежуточной (между 0°К и T_c) области температур. График этой зависимости изображен на рис. 77.

Согласно формуле (62.40)$\Delta(0)$ и температура перехода T_c пропорцнональны дебаевской частоте $v_{\max}\mathrm{H}_2$ следовательно, обратно пропорцнональны $\sqrt{M}$(M - масса атомов)

$$T_c\sim\frac{1}{\sqrt{M}}.$$

Эта закономерность называется изотопическим эффектом и качествен-

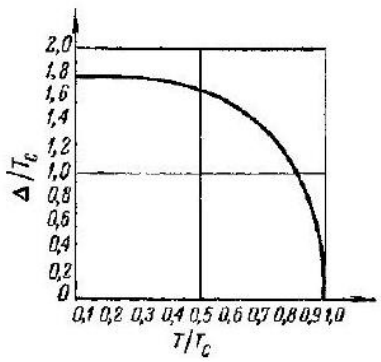


Рис. 77. но подтверждается экспернментом.

Найдем теплоемкость сверхпроводиика. Из формулы для энтропии газа квазнчастиц (см. формулу (33.8))

$$S = -x\sum_k [n_\xi \ln n_\xi + (1-n_\xi)\ln(1-n_\xi) + n_\eta \ln n_\eta +$$
$$+ (1-n_\eta)\ln(1-n_\eta)] = -2x\sum_k [n(T)\ln n(T) +$$
$$+ (1-n(T))\ln(1-n(T))]$$

НахОДИЕм

$$C_s = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = 2xT\sum_k \ln\left[\frac{1-n(T)}{n(T)}\right]\frac{dn}{dT}.$$

(Мы опускаем для краткости у теплоемкости C индекс, указывающий на постоянство объема, и ставим иидекс s, указывающий иа сверхпроводяцее состояние.)

Подставляя равновесное значение $n(T)$ нз (62.18) и переходя к интегрнрованию по ε, получнм

$$C_s = \frac{2V}{\Lambda x T^2}\int\limits_0^{\hbar v_0 \mathrm{x}} \frac{de}{\mathrm{ch}^2\,\frac{\omega(k,T)}{2\kappa T}}\left[\omega^2(k,T) - \frac{T}{2}\frac{d\Delta^2(T)}{dT}\right].$$

Рассмотрнм сначала поведение теплоемкости в низкотемпературной области $xT\&\Delta(0)$. В этом случае в ннтеграле (62.43) можно пренебрець вторым слагаемым в скобках по сравнению с первым, заменить ch $\omega/2 \times T$ выражением $1/2e^{\omega/\times T}$ и распростраиить интегрнрование до ∞. Получим при этом

$$C_S = \frac{8V}{\Lambda x T^2}\int\limits_0^\infty \omega^2 e^{-\omega(k,T)/\alpha T} d\varepsilon$$

Замечаем далее, что в интеграле (62.44) существеиный вклад вносят только малые $\varepsilon(\varepsilon \leqslant \Delta(0))$. Мы можем поэтому заменить множитель ω^2 на $\Delta^2(0)$, а в показателе экспоненты воспользоваться разложением $\omega \approx \Delta(0) + \varepsilon^2/2\Delta(0)$. Находим

$$C_s = \frac{8V^2\Delta^2(0)}{\Delta x T^2}\int\limits_0^\infty d\varepsilon e^{-\varepsilon^2/2\Delta(0)xT} e^{-\Delta(0)/xT}$$

и, вычисляя интеграл, получаем

$$C_s = \frac{4\sqrt{2\pi}V\Delta^{0/2}(0)}{\Delta \dot{x}^{j/2}T^{s/2}} e^{-\Delta(0)/\alpha r}.$$

Относя значение C_s к теплоемкости электронного газа в нормальном состоянии при $T = T_c$

$$C_n(T_c) = \frac{\pi^2 N x^2 m}{\rho_0^2} T_c$$

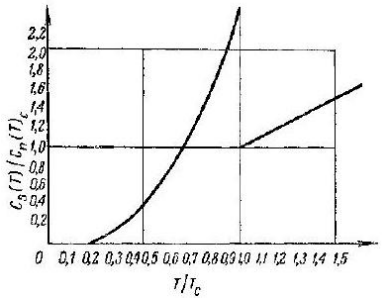
(формула $(44,16)$) и пользуясь формулой (44.5), выражением для A (62.29) и соотношением (62.40), получим оконцательно

$$\frac{C_s}{C_n\left(T_c\right)}=\frac{3}{\gamma}\sqrt{\frac{2}{\pi}\left(\frac{\Delta(0)}{xT}\right)^{3/2}}e^{-\Delta(0)/\varkappa T}.$$

Экспоненцнальный характер убывания теплоемкости сверхпроводинка при $T\to 00°\mathrm{K}$ хорошо подтверждается экспериментом и свидетельствует правильности представления о существованни энергетической щели в спектре энергий квазнчастнц (существо- вание щели затрудняет переход квазичастиц в возбужденные состояния).

Обратимся k рассмотрению области температур, близких к T_c * и поставим целью вычислить скачок теплюемкости при переходе из нормальиого в сверхпроводящее состояние. Так как В нормальном состоянии $\Delta\equiv 0,\omega\equiv\varepsilon$, а в сверхпроводящем состоянии $\Delta=0$, $\boldsymbol{\omega}=\boldsymbol{\varepsilon}$ при $T=T_c$, то скачок теплоемкости определяется вгорым слагаемым в интеграле (62.43), и мы имеем

$$C_s-C_n=-\left.\frac{2V}{\Lambda}\frac{d\Delta^2}{dT}(T)\right|_{T=\tau_c}.$$



Рие. 78.

Дифференцируя выражение для $\Delta^2(T)$, вытекающее из (62.41), подставляя в (62.46) и относя скачок (C_s-C_n) к $C_n\left(T_c\right)$, получим

$$\left.\frac{C_s-C_n}{C_n}\right|_{T=T_c}=\frac{12}{7\xi(3)}=1,43.$$

График зависимости C_s/C_n от температуры изображен на рис. 78. Универсальные формулы (62.38), (62.40), (62.41), (62.45), (62.47) справедливы в приближении слабой связи $(\Delta(0)/\hbar v_{\max}\leqslant 1)$ и качественно согласуются с опытом для «слабых» сверхпроводников

9.2.3 Overview of Other Properties of Superconductivity

(overview of main models of my note on SC)

Part V
Spin Models

В прошлой части мы изучили основы моделей, которые применяются в разных явлениях. В данной части опишем различные широко известные явления и специфические метды для них.

10 Main Methods for Spin Models and Basic Spin Models

10.1 Background, Overview, And General Questions about Spin Models

(comparisons are here!)

10.1.1 Origin of Spin Models

(write that we have exchange integral, so on, so on, thus QM interaction actually can be written as interaction of spins and here are our spin models)

10.1.2 Basic Assumed to be Known Transformations for Spin Models

Changing sum over sites to sum over momenta of moving particles

(It is also assumed to be well-known, however it is not trivial at all!!basically, we have not a spin model now, but a many-body model. I'll write how these methods are at all applicable to that models)

(with momenta - tight binding models, they are in cond matter, here I'll just write connection with them)

Changing of sum to integral

(explain here, why do we have 1/2 pi factor and what does it have to do with Broulien zone????)

10.1.3 Basic Concepts for Spin Models

Concept of Correlation Functions

(here, there is the answer, why in general people are always evaluating them. I am not sure now...)

Importance of correlation functions

(tell, what are the consequences???)

Integrability is reflected in them...

Brillouin zone in spin models

(!!!!!write well, why do we have it here?????)

For example, we write

$$\mu = \langle \sigma_i^z \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \left(2 \left\langle a_k^+ a_k \right\rangle - 1\right) \frac{dk}{2\pi},$$

where the limits of integration is exactly in the Brillouin zone.

Signs of constants in spin models

(??? discuss, how the constants should be??? can they be with arbitrary sign??? maybe yes...)

So, in general, many authors use different notation for constants, not only with multiplying them by some number (by number 2 usually), but also with different sign. Thus, each obtained answers should be used only after checking the notations, are they the same? If not, the constants should be change accordingly. This is obvious, it is a reminder not to forget about it.

10.1.4 Averaging Methods for Spin models

(?????)

Wick's theorem for spin models

(I'll write it later!)

10.1.5 General, Conceptually Important Questions about Spin Models

Differences between classical and quantum spin models

Как вообще понимать классические и квантовые спиновые модели?

(пропишу ответы про это!)

Что с соотношениями неопредленности для их проекций? (!!!!)

(I'll write the answer later)

10.1.6 Overview of Results and Applications of Spin Systems

(в 1й части - основные результаты, тут - просто всякие разные. очень много свойств и моделей, очень многое могу сравнивать!)

10.2 Ising Model

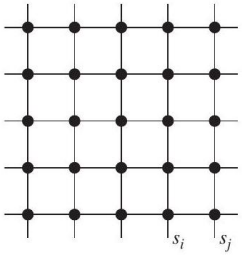
10.2.1 Models and methods

(here is Kardar's theory)

While Wilson's perturbative RG provides a systematic approach to probing critical properties, carrying out the ϵ-expansion to high orders is quite cumbersome. Models defined on a

discrete lattice provide a number of alternative computational routes that can complement the perturbative RG approach. Because of universality, we expect that all models with appropriate microscopic symmetries and range of interactions, no matter how simplified, lead to the same critical exponents. Lattice models are convenient for visualization, computer simulation, and series expansion purposes. We shall thus describe models in which an appropriate "spin" degree of freedom is placed on each site of a lattice, and the spins are subject to simple interaction energies. While such models are formulated in terms of explicit "microscopic" degrees of freedom, depending on their degree of complexity, they may or may not provide a more accurate description of a specific material than the Landau-Ginzburg model. The point is that universality dictates that both descriptions describe the same macroscopic physics, and the choice of continuum or discrete models is then a matter of computational convenience.

Fig. 6.1 Interacting "spins" $\{s_i\}$ defined on a square lattice.



Some commonly used lattice models are described here:

(1) The Ising model is the simplest and most widely applied paradigm in statistical mechanics. At each site i of a lattice, there is a spin σ_i which takes the two values of +1 or -1. Each state may correspond to one of two species in a binary mixture, or to empty and occupied cells in a lattice approximation to an interacting gas. The simplest possible short-range interaction involves only neighboring spins, and is described by a Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{B}\left(\sigma_i, \sigma_j\right),$$

where the notation $\langle i, j \rangle$ is commonly used to indicate the sum over all nearest neighbor pairs on the lattice. Since $\sigma_i^2 = 1$, the most general interaction between two spins is

$$\hat{B}\left(\sigma, \sigma'\right) = -\hat{g} - \frac{\hat{h}}{z}\left(\sigma + \sigma'\right) - J\sigma\sigma'$$

For N spins, there are 2^N possible microstates, and the (Gibbs) partition function is

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left[K \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i\sigma_j + h \sum_i \sigma_i + g\right],$$

where we have set $K = \beta J, h = \beta\hat{h}$, and $g = z\beta\hat{g}/2\,(\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$, and z is the number of bonds per site, i.e. the coordination number of the lattice). For $h = 0$ at $T = 0$, the ground state has a two fold degeneracy with all spins pointing up or down ($K > 0$). This order is destroyed at a critical $K_c = J/k_{\mathrm{B}}T_c$ with a phase transition to a disordered state. The field h breaks the up-down symmetry and removes the phase transition. The parameter g merely shifts the origin of energy, and has no effect on the relative weights of microstates, or the macroscopic properties.

All the following models can be regarded as generalizations of the Ising model.

(2) The $\boldsymbol{O}(n)$ model: Each lattice site is now occupied by an n-component unit vector, i.e

$$S_i \equiv \left(S_i^1, S_i^2, \cdots, S_i^n\right), \quad \text{with} \quad \sum_{\alpha=1}^{n} \left(S_i^\alpha\right)^2 = 1.$$

A nearest-neighbor interaction can be written as

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \hat{\vec{h}} \cdot \sum_i \vec{S}_i$$

In fact, the most general interaction consistent with spherical symmetry is $f\left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j\right)$ for an arbitrary function f. Similarly, the rotational symmetry can be broken by a number of "fields" such as $\sum_i \left(\vec{h}_p \cdot \vec{S}_i\right)^p$. Specific cases are the Ising model ($n = 1$), the XY model ($n = 2$), and the Heisenberg model ($n = 3$).

(3) The Potts model: Each site of the lattice is occupied by a q-valued spin $S_i \equiv 1, 2, \cdots, q$. The interactions between the spins are described by the Hamiltonian

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{S_i,S_j} - \hat{h} \sum_i \delta_{S_i,1}$$

The field h now breaks the permutation symmetry amongst the q-states. The Ising model is recovered for $q = 2$, since $\delta_{\sigma,\sigma'} = (1 + \sigma\sigma')/2$. The three state Potts Fig. 6.2 A configuration of Ising spins on a square lattice. model can for example describe the distortion of a cube along one of its faces. Potts models with $q > 2$ represent new universality classes not covered by the $O(n)$ model. Actually, the transitions for $q \geq 4$ in $d = 2$, and $q > 3$ in $d = 3$ are discontinuous.

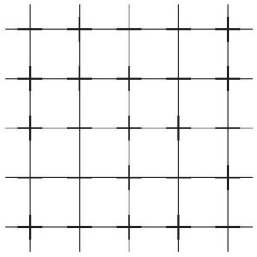
(4) Spin s-models: The spin at each site takes the $2s + 1$ values, $s_i = -s, -s+ 1, \cdots, +s$. A general nearest-neighbor Hamiltonian is

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} \left(J_1 s_i s_j + J_2 \left(s_i s_j\right)^2 + \cdots + J_{2s} \left(s_i s_j\right)^{2s}\right) - \hat{h} \sum_i s_i.$$

The Ising model corresponds to $s = 1/2$, while $s = 1$ is known as the Blume-EmeryGriffith (BEG) model. It describes a mixture of non-magnetic ($s = 0$) and magnetic ($s = \pm 1$) elements. This model exhibits a tricritical point separating continuous and discontinuous transitions. However, since the ordered phase breaks an up-down symmetry, the phase transition belongs to the Ising universality class for all values of s.

Some of the computational tools employed in the study of discrete models are:

(1) Exact solutions can be obtained for a very limited subset of lattice models. These include many one dimensional systems that can be solved by the transfer matrix method described next, and the two-dimensional Ising model discussed in the next chapter.



(2) Position space renormalizations: These are implementations of Kadanoff's RG scheme on lattice models. Some approximation is usually necessary to keep the space of interactions tractable. Most such approximations are uncontrolled; a number of them will be discussed in this chapter.

(3) Monte Carlo simulations: The aim of such methods is to generate configurations of spins that are distributed with the correct Boltzmann weight $\exp(-\beta\mathcal{H})$. There are a number of methods, most notably the Metropolis algorithm, for achieving this aim. Various expectation values and correlation functions are then directly computed from these configurations. With the continuing increase of computer power, numerical simulations have become increasingly popular. Limitations of the method are due to the size of systems that can be studied, and the amount of time needed to ensure that the correctly weighted configurations are generated. There is an extensive literature on numerical simulations which will only be touched upon briefly.

(4) Series expansions: Low-temperature expansions start with the ordered ground state and examine the lowest energy excitations around it (see the next chapter). High temperature expansions begin with the collection of non-interacting spins at infinite temperature and include the interactions between spins perturbatively. Critical behavior is then extracted from the singularities of such series.

10.2.2 1D Ising model: Basics

(here is Kardar's theory)

Statistical sum and free energy by transfer matrices in 1D Ising model

Consider a linear chain of N Ising spins ($\sigma_i = \pm 1$), with a nearest-neighbor coupling K, and a magnetic field h. To simplify calculations, we assume that the chain is closed upon itself such that the first and last spins are also coupled (periodic boundary conditions), resulting in the Hamiltonian

$$-\beta\mathcal{H} = K\left(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \cdots + \sigma_{N-1}\sigma_N + \sigma_N\sigma_1\right) + h\sum_{i=1}^{N}\sigma_i.$$

The corresponding partition function, obtained by summing over all states, can be expressed as the product of matrices, since

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1=\pm1}\sum_{\sigma_2=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}\prod_{i=1}^{N}\exp\left[K\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{h}{2}\left(\sigma_i + \sigma_{i+1}\right)\right] \\ &\equiv \mathrm{tr}\left[\langle\sigma_1|T|\sigma_2\rangle\,\langle\sigma_2|T|\sigma_3\rangle\cdots\langle\sigma_N|T|\sigma_1\rangle\right] = \mathrm{tr}\left[T^N\right] \end{aligned}$$

where we have introduced the 2×2 transfer matrix T, with elements

$$\langle\sigma_i|T|\sigma_j\rangle = \exp\left[K\sigma_i\sigma_j + \frac{h}{2}\left(\sigma_i + \sigma_j\right)\right], \quad \text{i.e.} \quad T = \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{K+h} & \mathrm{e}^{-K} \\ \mathrm{e}^{-K} & \mathrm{e}^{K-h} \end{pmatrix}.$$

The expression for trace of the matrix can be evaluated in the basis that diagonalizes T, in which case it can be written in terms of the two eigenvalues $\lambda_\pm$as

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N\left[1 + \left(\lambda_-/\lambda_+\right)^N\right] \approx \lambda_+^N.$$

We have assumed that $\lambda_+ > \lambda_-$, and since in the limit of $N\to\infty$ the larger eigenvalue dominates the sum, the free energy is

$$\beta f = -\ln Z/N = -\ln\lambda_+.$$

Solving the characteristic equation, we find the eigenvalues

$$\lambda_\pm = \mathrm{e}^K \cosh h \pm \sqrt{\mathrm{e}^{2K} \sinh^2 h + \mathrm{e}^{-2K}}.$$

We shall leave a discussion of the singularities of the resulting free energy (at zero temperature) to the next section, and instead look at the averages and correlations in the limit of $h = 0$.

Average of a spin

To calculate the average of the spin at site i, we need to evaluate

$$\begin{aligned}
\langle \sigma_i \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \sigma_i \prod_{j=1}^{N} \exp\left(K \sigma_j \sigma_{j+1}\right) \\
&\equiv \frac{1}{Z} \operatorname{tr}\left[\langle \sigma_1|T|\sigma_2\rangle \cdots \langle \sigma_{i-1}|T|\sigma_i\rangle \, \sigma_i \, \langle \sigma_i|T|\sigma_{i+1}\rangle \cdots \langle \sigma_N|T|\sigma_1\rangle\right] \\
&= \frac{1}{Z} \operatorname{tr}\left[T^{i-1} \hat{\sigma}_z T^{N-i+1}\right] \\
&= \frac{1}{Z} \operatorname{tr}\left[T^N \hat{\sigma}_z\right]
\end{aligned}$$

where have permuted the matrices inside the trace, and $\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ is the usual 2×2 Pauli matrix. One way to evaluate the final expression in Eq. (6.14) is to rotate to a basis where the matrix T is diagonal. For $h = 0$, this is accomplished by the unitary matrix $U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$, resulting in

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{Z} \operatorname{tr}\left[\begin{pmatrix} \lambda_+^N & 0 \\ 0 & \lambda_-^N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right] = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} 0 & \lambda_+^N \\ \lambda_-^N & 0 \end{pmatrix} = 0.$$

Note that under this transformation the Pauli matrix $\hat{\sigma}_z$ is rotated into $\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

The vanishing of the magnetization at zero field is of course expected by symmetry.

Одномерная модель Изинга по Белавину

В D1 решетка модели Изинга представляет из себя цепочку, содержащую $N = n$ узлов. Будем считать, что первый и последний узлы - соседние. Такие граничные условия называются тороидальными. Узел i характеризуется спином σ_i ($\sigma_i = \pm 1$; см. рис. 3.5).

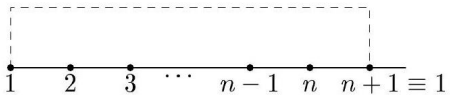


Рис. 3.5.

Статистическая сумма имеет вид

$$Z_N = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} ... \sum_{\sigma_N} \exp\left(K \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \sigma_{i+1} + h \sum_{i=1}^{N} \sigma_i\right)$$

или

$$Z_N = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} ... \sum_{\sigma_N} T\left(\sigma_1, \sigma_2\right) T\left(\sigma_2, \sigma_3\right) ... T\left(\sigma_N, \sigma_1\right)$$

где

$$T(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \exp\left(K\sigma_i\sigma_{i+1} + h\frac{\sigma_i + \sigma_{i+1}}{2}\right)$$

(такая запись удобна симметрией $T(\sigma, \sigma') = T(\sigma', \sigma)$). Матрица T называется трансфер-матрицей.

$T(\sigma, \sigma')$ удобно записать в виде симметрической матрицы 2×2:

$$T = \begin{pmatrix} e^{K+h} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-h} \end{pmatrix}$$

Легко заметить, что в этих обозначениях статсумма дается выражением

$$Z_N = \operatorname{Tr} T^N$$

При замене $T \to XVX^{-1}$ значение следа $\operatorname{Tr} T^N$ не изменится. Можно привести T к диагональному виду $T = \operatorname{diag}\{\lambda_1, \lambda_2\}, \lambda_1 > \lambda_2$, подобрав подходящую матрицу X.

Получаем, что

$$Z_N = \operatorname{Tr} T^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N\left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^N\right)$$

При переходе к термодинамическому пределу второе слагаемое в скобках стремится к нулю, и мы получаем

$$Z_N = \lambda_1^N$$

Вычисляя собственные значения, видим, что

$$\lambda_1 = e^K \operatorname{ch} h + \left(e^{2K}\operatorname{sh}^2 h + e^{-2K}\right)^{1/2}$$

Отсюда следует, что статсумма Z_N, свободная энергия, а также намагниченность являются аналитическими функциями H и T. Таким образом, система не имеет фазового перехода при положительных температурах.

Heat capacity of 1D Ising

In the limit of sufficiently large N,

$$Z = \lambda_+^N$$

since $\lambda_+ > \lambda_-$. The Helmholtz free energy per spin is

$$\begin{aligned}\frac{F}{N} &= -\frac{k_B T}{N}\ln\lambda_+^N \\ &= -k_B T \ln\left[\sqrt{e^{2K}\sinh^2(h) + e^{-2k}} + e^K\cosh(h)\right]\end{aligned}$$

When $h = 0$,

$$\begin{aligned}\frac{F}{N} &= -k_B T\ln(\cosh K) \\ \frac{E}{N} &= -k_B T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\beta F}{N}\right) = -J\tanh(K) = -J\tanh\left(\frac{J}{k_B T}\right) \\ \frac{C}{N} &= \frac{d}{dT}\left(\frac{E}{N}\right) = k_B\frac{K^2}{\cosh^2[K]}\end{aligned}$$

(получаем известный гарфик)

(допишу разложение в нуле, там все норм получается)

Ising model with twisted boundary conditions

(??? think!!)

Now let us compute the partition function of the one-dimensional Ising model with the twisted boundary conditions $\sigma_N = e^{i\alpha}\sigma_1$ with $\alpha = \pi$:

$$Z_{\text{twist}} = \operatorname{tr} \mathscr{T}^L \tau_x.$$

By using the relation $\mathscr{U}\tau_x\mathscr{U}^{-1} = \sin 2\phi\tau_z + \cos 2\phi\tau_x$, we find

$$Z_{\text{twist}} = \sin 2\phi \left(\lambda_+^L - \lambda_-^L\right)$$

We mention that in zero magnetic field at $T \to 0$ and finite L the partition function is $Z_{\text{twist}} = 0$ (since $\lambda_+ = \lambda_-$).

The free energy with the twisted boundary conditions becomes

$$\frac{F_{\text{twist}}}{L} = -T\ln\lambda_+ - \frac{T}{L}\ln\left[\sin 2\phi\left(1-(\lambda_-/\lambda_+)^L\right)\right] \xrightarrow{L\to\infty} f$$
$$-\frac{T}{L}\ln\sin 2\phi + \frac{T}{L}e^{-L/\xi}$$

In the case of the twisted boundary conditions, on the contrary to the case of periodic boundary conditions, the finite size corrections to the free energy are not exponentially small.

Spin-Spin correlations in Ising model

A more interesting quantity is the two-spin correlation function

$$\langle\sigma_i\sigma_{i+r}\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{\sigma_1=\pm1}\sum_{\sigma_2=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}\sigma_i\sigma_{i+r}\prod_{j=1}^{N}\exp\left(K\sigma_j\sigma_{j+1}\right)$$
$$= \frac{1}{Z}\operatorname{tr}\left[T^{i-1}\hat\sigma_z T^r\hat\sigma_z T^{N-i-r+1}\right] = \frac{1}{Z}\operatorname{tr}\left[\hat\sigma_z T^r\hat\sigma_z T^{N-r}\right]$$

Once again rotating to the basis where T is diagonal simplifies the trace to

$$\langle\sigma_i\sigma_{i+r}\rangle = \frac{1}{Z}\operatorname{tr}\left[\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\lambda_+^r&0\\0&\lambda_-^r\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\lambda_+^{N-r}&0\\0&\lambda_-^{N-r}\end{pmatrix}\right]$$
$$= \frac{1}{Z}\operatorname{tr}\begin{pmatrix}\lambda_+^{N-r}\lambda_-^r&0\\0&\lambda_-^{N-r}\lambda_+^r\end{pmatrix} = \frac{\lambda_+^{N-r}\lambda_-^r + \lambda_-^{N-r}\lambda_+^r}{\lambda_+^N+\lambda_-^N}.$$

Note that because of the periodic boundary conditions, the above answer is invariant under $r \to (N-r)$. We are interested in the limit of $N \gg r$, for which

$$\langle\sigma_i\sigma_{i+r}\rangle \approx \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+}\right)^r \equiv \mathrm{e}^{-r/\xi}$$

with the correlation length

$$\xi = \left[\ln\left(\frac{\lambda_+}{\lambda_-}\right)\right]^{-1} = -\frac{1}{\ln\tanh K}.$$

The above transfer matrix approach can be generalized to any one dimensional chain with variables $\{s_i\}$ and nearest-neighbor interactions. The partition function can be written as

$$Z = \sum_{\{s_i\}} \exp\left[\sum_{i=1}^{N} B\left(s_i, s_{i+1}\right)\right] = \sum_{\{s_i\}} \prod_{i=1}^{N} \mathrm{e}^{B(s_i, s_{i+1})},$$

where we have defined a transfer matrix T with elements,

$$\langle s_i|T|s_j\rangle = \mathrm{e}^{B(s_i,s_j)}.$$

In the case of periodic boundary conditions, we then obtain

$$Z = \mathrm{tr}\left[T^N\right] \approx \lambda_{\max}^N.$$

Note that for $N \to \infty$, the trace is dominated by the largest eigenvalue $\lambda_{\max}$. Quite generally the largest eigenvalue of the transfer matrix is related to the free energy, while the correlation lengths are obtained from ratios of eigenvalues. Frobenius' theorem states that for any finite matrix with finite positive elements, the largest eigenvalue is always non-degenerate. This implies that $\lambda_{\max}$ and Z are analytic functions of the parameters appearing in B, and that one dimensional models can exhibit singularities (and hence a phase transition) only at zero temperature (when some matrix elements become infinite).

While the above formulation is framed in the language of discrete variables $\{s_i\}$, the method can also be applied to continuous variables as illustrated by problems at the end of this chapter. As an example of the latter, let us consider three component unit spins $\vec{s}_i = (s_i^x, s_i^y, s_i^z)$, with the Heisenberg model Hamiltonian

$$-\beta\mathcal{H} = K\sum_{i=1}^{N} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_{i+1}$$

Summing over all spin configurations, the partition function can be written as

$$Z = \operatorname*{tre}_{\vec{s}_i}^{K\sum_{i=1}^{N} \vec{s}_i\cdot\vec{s}_{i+1}} = \operatorname*{tre}_{\vec{s}_i}^{K\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2}\mathrm{e}^{K\vec{s}_2\cdot\vec{s}_3}\cdots\mathrm{e}^{K\vec{s}_N\cdot\vec{s}_1} = \mathrm{tr}\,T^N,$$

where $\langle\vec{s}_1|T|\vec{s}_2\rangle = \mathrm{e}^{K\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2}$ is a transfer function. Quite generally we would like to bring T into the diagonal form $\sum_\alpha \lambda_\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha|$ (in Dirac notation), such that

$$\langle\vec{s}_1|T|\vec{s}_2\rangle = \sum_\alpha \lambda_\alpha \langle\vec{s}_1|\alpha\rangle\langle\alpha|\vec{s}_2\rangle = \sum_\alpha \lambda_\alpha f_\alpha\left(\vec{s}_1\right) f_\alpha^*\left(\vec{s}_2\right).$$

From studies of plane waves in quantum mechanics you may recall that the exponential of a dot product can be decomposed in terms of the spherical harmonics $Y_{\ell m}$. In particular,

$$\mathrm{e}^{K\vec{s}_1\cdot\vec{s}_2} = \sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{\ell} 4\pi i^\ell j_\ell(-iK) Y_{\ell m}^*\left(\vec{s}_1\right) Y_{\ell m}\left(\vec{s}_2\right)$$

is precisely in the form of Eq. (6.25), from which we can read off the eigenvalues $\lambda_{\ell m}(K) = 4\pi i^\ell j_\ell(-iK)$, which do not depend on m. The partition function is now given by

$$Z = \operatorname{tr} T^N = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \lambda_{\ell m}^N = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1)\lambda_\ell^N \approx \lambda_0^N,$$

with $\lambda_0 = 4\pi j_0(-iK) = 4\pi \sinh K/K$ as the largest eigenvalue. The second largest eigenvalue is three fold degenerate, and given by $\lambda_1 = 4\pi j_1(-iK) = 4\pi \left[\cosh K/K - \sinh K/K^2\right]$.

10.2.3 Mean field approximation for 1D Ising

(это очень важный метод, напишу потом. В книге Каллана тоже много задач на него.)

MF Ising by Tong

(??? читал, но вопросы еще остаются, нужно еще раз продумать!)

10.2.4 1D Ising model: Extra Properties 1

1D Ising in another notation

Intro

We consider a chain of N interacting spins $s = 1/2$ in the magnetic field. We assume that the pairwise spin interaction involves the spin projection along the magnetic field. Then the Hamiltonian can be written as

$$\mathscr{H} = -\sum_{i=1}^{N-1} \left(J\sigma_i\sigma_{i+1} + h\frac{\sigma_i + \sigma_{i+1}}{2} \right)$$

where $(1/2)\sigma_i$ is the z component of the i-th spin. Since Hamiltonian $\mathscr{H}$ involves the z components of the spin operators, we can treat σ_i as numbers that can be equal to ± 1. The constants $J > 0$ and h play the role of ferromagnetic exchange interaction and magnetic field, respectively.

Before evaluating the partition function, the first question that should be addressed is that about the boundary conditions. The first type of the boundary conditions is the so-called the periodic boundary conditions:

$$\sigma_N = \sigma_1.$$

The periodic boundary conditions correspond to the system on a circle. For the system determined on a segment, another type of boundary conditions is used, so-called the free boundary conditions. This conditions imply that spins σ_1 and σ_N can acquire all possible values ± 1.

Sometimes it is also convenient to use the so-called the twisted boundary conditions

$$\sigma_N = e^{i\alpha}\sigma_1$$

where α is a free parameter. In general, the properties of the system should be insensitive to the boundary conditions in the thermodynamic limit $N \to \infty$ with the exception of the systems with the infinite correlation length (see below).

3.1.2 Transfer matrix approach

The partition function of the model can be written as a sum of the Gibbs factors over all possible spin configurations $\{\sigma_i\} : Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\mathscr{H}}$. The number of such configurations is 2^N. Let us fix two neighboring spins at sites i and $i+1 : \sigma_i = \sigma$ and $\sigma_{i+1} = \sigma'$. Then they enter the expression for the partition function as follows

$$Z = \sum_{\sigma\sigma'=\pm1} \sum_{\{\sigma_j^z\}'} e^{\beta J\sigma_1\sigma_2 + \frac{\beta h}{2}(\sigma_1+\sigma_2)} ... e^{\beta J\sigma_{i-1}\sigma + \frac{\beta h}{2}(\sigma_{i-1}+\sigma)} \begin{pmatrix} e^{\beta J+\beta h} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J-\beta h} \end{pmatrix}_{\sigma\sigma'} \times e^{\beta J\sigma'\sigma_{i+2} + \frac{\beta h}{2}(\sigma'+\sigma_{i+2})} ... e^{\beta J\sigma_{N-1}\sigma_N + \frac{\beta h}{2}(\sigma_{N-1}+\sigma_N)}$$

Here the dash in the sum means that the sites i and $i+1$ are elliminated. Now repeating the procedure, we find the following representation for the partition function:

$$Z = \sum_{\sigma_1,\sigma_N} \left(\mathscr{T}^L\right)_{\sigma_1\sigma_N}$$

Here $L = N-1$ is the dimensionless length of the system and the matrix

$$\mathscr{T} = \begin{pmatrix} e^{\beta J+\beta h} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J-\beta h} \end{pmatrix} = e^{\beta J}\left(\cosh\beta h + \tau_z \sinh\beta h + \tau_x e^{-2\beta J}\right)$$

is referred to as the transfer matrix. Here τ_j are the Pauli matrices. We note that the summation over σ_1 and σ_N in Eq. (3.5) depends on the type of the boundary conditions chosen.

The representation (3.5) for the partition function in terms of the transfer matrix $\mathscr{T}$ simplifies the problem significantly. In order to evaluate the matrix product $\mathscr{T}^N$, it is convenient to diagonalize the transfer matrix $\mathscr{T}$. This can be done by the orthogonal rotation

$$\mathscr{U} = e^{i\phi\tau_y}, \quad \phi = \frac{1}{2}\arcsin\frac{e^{-2\beta J}}{\sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}}$$

such that

$$\mathscr{T} = \mathscr{U}^{-1}\Lambda\mathscr{U}, \quad \Lambda = \mathrm{diag}\left\{\lambda_+, \lambda_-\right\}.$$

The eigenvalues of the transfer matrix becomes

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

We note that $\lambda_+ \geqslant \lambda_-$.

3.1.3 Periodic boundary conditions

Let us start from the periodic boundary conditions (3.2). Then the partition function is given as

$$Z_{\text{per}} = \text{tr}\, \mathscr{T}^L = \lambda_+^L + \lambda_-^L$$

The free energy $F_{\text{per}} = -T \ln Z_{\text{per}}$ in the thermodynamic limit $N \to \infty$ becomes

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{per}}}{L} = &- T \left[\ln \lambda_+ + \frac{1}{L} \ln \left(1 + (\lambda_-/\lambda_+)^L \right) \right] \xrightarrow{L\to\infty} f = -J \\ &- T \ln \left(\cosh(\beta h) + \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}} \right) \end{aligned}$$

Now we can find the magnetization per site

$$m = \frac{M}{L} = -\frac{1}{L} \frac{\partial F_{\text{per}}}{\partial h} = \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}}$$

The magnetization has non-analytic dependence at zero magnetic field $h = 0$ and zero temperature:

$$M\left(h \to 0^+\right)/L = \begin{cases} 0 & T > 0 \\ 1 & T = 0 \end{cases}$$

This result indicates that the one-dimensional Ising model at zero magnetic field is always in the paramagnetic state at $T > 0$. At $T = 0$ the system goes over into the ferromagnetic state. This is a particular example of the Mermin-Wagner theorem.

At $T = 0$ the free energy is given as

$$F_{\text{per}}(T = 0) = -L(J + |h|)$$

At $h = 0$ the free energy as a function of h has a cusp meaning the first-order phase transition between the phases with $M > 0$ and $M < 0$. The phase diagram of the Ising 1D model is shown in Fig. 3.1.

For the finite-sized system, the correction to the free energy in the thermodynamic limit can be found by expanding the logarithm in Eq. (3.11) under assumption $\lambda_- < \lambda_+$. Then we find

$$F_{\text{per}} = fL - Te^{-L/\xi}, \quad \xi = \frac{1}{\ln\left(\lambda_+/\lambda_-\right)}$$

The length scale ξ can be associated with the correlation length. At $h = 0$ it diverges in the limit $T \to 0 : \xi = \exp(2\beta J)/2$.

3.1.4 Twisted boundary conditions

Now let us compute the partition function of the one-dimensional Ising model with the twisted boundary conditions (3.3) with $\alpha = \pi$:

$$Z_{\text{twist}} = \text{tr}\, \mathscr{T}^L \tau_x.$$

By using the relation $\mathscr{U}\tau_x\mathscr{U}^{-1} = \sin 2\phi\tau_z + \cos 2\phi\tau_x$, we find

$$Z_{\text{twist}} = \sin 2\phi \left(\lambda_+^L - \lambda_-^L\right).$$

We mention that in zero magnetic field at $T \to 0$ and finite L the partition function is $Z_{\text{twist}} = 0$ (since $\lambda_+ = \lambda_-$).

The free energy with the twisted boundary conditions becomes

$$\frac{F_{\text{twist}}}{L} = -T\ln\lambda_+ - \frac{T}{L}\ln\left[\sin 2\phi\left(1-(\lambda_-/\lambda_+)^L\right)\right] \xrightarrow{L\to\infty} f$$
$$-\frac{T}{L}\ln\sin 2\phi + \frac{T}{L}e^{-L/\xi}$$

In the case of the twisted boundary conditions, on the contrary to the case of periodic boundary conditions, the finite size corrections to the free energy are not exponentially small.

Finally, we note that the transition between paramagnetic and ferromagnetic phases in the Ising 2D and 3D model occurs at the finite temperature. The 2D Ising model can be solved analytically.

The map of 1D Ising and ϕ^4 theory

(??? I'll write later, see Burmistrov)

Let us consider the Ising model in the d dimensions on the crystalline lattice with coordination number z. (In the case of square lattice one finds $z = 2d$.) The Hamiltonian is given as

$$\mathscr{H} = -\frac{1}{2}\sum_{ij} J_{ij}\sigma_i\sigma_j$$

where the symmetric matrix J_{ij} describes the exchange interaction between spins $\sigma_i = \pm 1$. Let us use the identity

$$\left(\prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} dx_i\right) \exp\left[-\frac{1}{4}\sum_{ij} x_i \left(K^{-1}\right)_{ij} x_j + \sum_i x_i a_i\right]$$
$$= (2\sqrt{\pi})^N \sqrt{\det K}\exp\left(\sum_{ij} a_i K_{ij} a_j\right)$$

Choosing $K_{ij} = \beta J_{ij}/2$, we can express the partition function of the Ising model as follows

$$Z = \frac{(4\pi)^{-N/2}}{\sqrt{\det K}}\left(\prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} dx_i\right) \exp\left[-\frac{1}{4}\sum_{ij} x_i \left(K^{-1}\right)_{ij} x_j + \sum_i \ln\left(2\cosh x_i\right)\right].$$

We can interpret x_j as the local magnetic field conjugated to the local magnetization σ_j. We note that being local variable, generically, x_j fluctuates strongly.

Let us introduce new variable $\phi_i = \sum_j \left(K^{-1}\right)_{ij} x_j/2$ which is a weighted sum of many local fields. One might expect that ϕ_i is weakly fluctuating. Now we expand the term $\ln\left(2\cosh x_i\right)$ in powers of ϕ_i. Then we obtain the approximate expression for the partition function

$$Z \approx 2^{N/2}\sqrt{\det K}\int D[\phi]e^{-\beta\mathscr{H}_{\text{eff}}[\phi]}, \quad \int D[\phi] \equiv \prod_{i=1}^{N}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\phi_i}{\sqrt{\pi}}$$

where the effective Hamiltonian reads

$$\mathscr{H}_{\text{eff}}\left[\phi\right] = \frac{1}{2}\sum_{ij}\phi_i\left[J_{ij} - \beta\left(J^2\right)_{ij}\right]\phi_j + \frac{\beta^3}{12}\sum_{ijklm}J_{ij}J_{ik}J_{il}J_{im}\phi_j\phi_k\phi_l\phi_m + ...$$

For the sake of definiteness, we consider now a square lattice in the d dimensions and assume that the exchange interaction is non-zero for the neighboring spins alone. Then the Fourier transform of J_{ij} becomes

$$J_{\boldsymbol{q}} = \sum_j J_{jk}e^{i\boldsymbol{q}\left(\boldsymbol{r_j}-\boldsymbol{r_k}\right)} = 2J\sum_{\alpha=1}^{d}\cos\left(q_\alpha\mathbf{a}\right) \approx J\left(2d - q^2\mathbf{a}^2\right) + ...$$

Here $\boldsymbol{r}_j$ is the vector from the origin to the position of the j-th spin and a is the lattice spacing. Introducing the Fourier transform for the variable ϕ_j:

$$\phi_j = \sum_{\boldsymbol{q}}\phi_{\boldsymbol{q}}e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}_j},$$

we rewrite the effective Hamiltonian in the following form:

$$\mathscr{H}_{\text{eff}} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{q}}\left(J_{\boldsymbol{q}} - \beta J_{\boldsymbol{q}}^2\right)\left|\phi_{\boldsymbol{q}}\right|^2 + \frac{\beta^3}{12}\sum_{\boldsymbol{q}_1,\boldsymbol{q}_2,\boldsymbol{q}_3}J_{\boldsymbol{q}_1}J_{\boldsymbol{q}_2}J_{\boldsymbol{q}_3}J_{-\boldsymbol{q}_1-\boldsymbol{q}_2-\boldsymbol{q}_3}\phi_{\boldsymbol{q}_1}\phi_{\boldsymbol{q}_2}\phi_{\boldsymbol{q}_3}\phi_{-\boldsymbol{q}_1-\boldsymbol{q}_2-\boldsymbol{q}_3}$$

Here we use the relation $\phi_{-\boldsymbol{q}} = \phi_{\boldsymbol{q}}^*$. Using the expansion of $J_{\boldsymbol{q}}$ at small momenta, cf. Eq. (3.38), we obtain the effective Hamiltonian near $T = T_c = 2dJ$:

$$\mathscr{H}_{\text{eff}} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{q}}\left(T - T_c + Jq^2\mathbf{a}^2\right)\left|\phi_{\boldsymbol{q}}\right|^2 + \frac{2dJ}{12}\sum_{\boldsymbol{q}_1,\boldsymbol{q}_2,\boldsymbol{q}_3}\phi_{\boldsymbol{q}_1}\phi_{\boldsymbol{q}_2}\phi_{\boldsymbol{q}_3}\phi_{-\boldsymbol{q}_1-\boldsymbol{q}_2-\boldsymbol{q}_3}.$$

Transforming into the real space representation, we write the effective Hamiltonian in terms of the continuous variable $\varphi(\boldsymbol{r}) = \mathrm{a}^{-d/2}\sum_{\boldsymbol{q}}\phi_{\boldsymbol{q}}\exp(i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r})$:

$$\mathscr{H}_{\text{eff}} = \frac{1}{2}\int d^d\boldsymbol{r}\left[\left(T - T_c\right)\varphi^2(\boldsymbol{r}) + b(\nabla\varphi)^2 + \frac{\lambda}{2}\varphi^4(\boldsymbol{r})\right]$$

where $b = J\mathrm{a}^2$ and $\lambda = dJ\mathrm{a}^d/3$. Now in order to compute the partition function for the Ising model, one should integrate over all possible configurations of the field $\varphi(\boldsymbol{r})$, i.e., to compute the functional integral,

$$Z = \int D[\varphi]e^{-\mathscr{H}^2/T}$$

Integrating the spatially independent configurations φ, we find that $\ln Z \approx -\Phi(T,P,M)/T$ where $\Phi(T,P,M)$ is given by the Landau expansion

$$\Phi(T,P,M) = \Phi_0(T,P) + \frac{1}{2}A(T,P)M^2 + \frac{1}{4}B(T,P)M^4 + ...$$

Correlation length in 1D Ising

(?????)

Одномерная задача Изинга по Румеру Рывкину 1

Рассмотрим одномерный «кристалл», иа котором расположены "узлы» иа равных расстояниях (общее число узлов $N \geqslant 1$). В узлах решетки находятся магнитные диполи с магнитным моментом μ. Проекция магнитного момента на направление внешнего магнитного поля $\mathscr{C}$ (которое мы будем считать постоянным и однородным) может принимать два значения $\pm\mu_{\mathrm{B}}$. Мы будем считать, что взаимодействуют друг с другом только соседние диполи, и обозначим через ε и ε' энергии взаимодействия двух диполей с параллельными и антипараллельными магиитиыми момеитами соответствеино. В случае, когда $\varepsilon < \varepsilon'$, параллельная орнентация моментов является энергетически более выгодной (при $\mathscr{H} = 0$), когда $\varepsilon > \varepsilon'$, энергетически более выгодной оказывается антипараллельная орнентация соседних диполей.

Опнсанная модель называется моделью Изинаа и может быть, естественно, сформулирована и для двумерного и трехмерного случая. Двумерная задача Изинга (без магнитного поля) может быть решена точно (см., иапример, [4]), и это решение описывает фазовый переход второго рода между упорядоченным (ферромагиитным) и неупорядочениы (парамагиитным) состояниями. Точное решеине трехмерной задачи Изиига до сих пор не иайдено. Одномерная задача Изннга может быть решена точно и при налични магиитного поля.

Поставим себе целью найти термодинамические функции одномерного кристалла. Статистическая сумма Z выражается формулой

$$Z = \sum_{(C)} e^{-E(C)/kT},$$

где суммирование ведется по всем конфигурациям, т. е. по всем возможным расположениям диполей 1-го внда (с проекцией момента μ_{B}) и диполей 2-го вида (с проекцией момента - μ_{B}) по узлам решетки. Очевидно, полное число конфигураций равно 2^N. Введем для каждого узла перемениую σ_j, принимающую значение 1, если в j-м узле находится днполь 1-го внда (орнентированный по полю), и -1, если в нем находится днполь 2-го внда (ориентированный против поля). Тогда конфнгурация определяется заданием всех чисел σ_j (мы будем при этом счнтать решетку цикличесКн замкиутой, т. е. отождествлять последний узел с первым: $\sigma_{N+1} = \sigma_1$). Энергия конфигураций $E(C)$ выразится формулой

$$E(C) = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2} + \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{2} \sigma_j \sigma_{j+i} - \mu_{\mathrm{B}} \mathscr{H} \sigma_j \right].$$

Введем обозначения

$$\rho(T) = \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2kT}, \quad \theta(T) = \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{2kT}, \quad \tau(\mathscr{H}, T) = \frac{\mu_{\mathrm{B}} \mathscr{H}}{2kT}.$$

Учитывая цнклическую замкнутость решетки, мы можем запнсать выражение для Z в виде

$$Z = e^{-N\rho} \sum_{\sigma_1 \cdot \sigma_2, \ldots, \sigma_N} \exp\left[\theta\sigma_1\sigma_2 + \tau\left(\sigma_1 + \sigma_2\right)\right] \times$$
$$X \exp\left[\theta\sigma_2\sigma_3 + \tau\left(\sigma_2 + \sigma_9\right)\right] \ldots \exp\left[\theta\sigma_N\sigma_1 + \tau\left(\sigma_N + \sigma_1\right)\right].$$

Введем двурядную матрнцу $\hat{P}$ с матрнчными элементами

$$(\sigma|P|\sigma') = \exp\left[\theta\sigma\sigma' + \tau\left(\sigma + \sigma'\right)\right],$$
$$\hat{P} = \left| \begin{array}{cc} e^{\theta} + 2\tau & e^{-\theta} \\ e^{-\theta} & e^{\theta - 2\tau} \end{array} \right|.$$

Нетрудно видеть, что сумма в (63.4) представляет собой шпур от N-й степени этой матрицы

$$Z = e^{-N\rho}\,\mathrm{Sp}\left(\hat{P}^r\right)$$

Так как шпур матрицы инвариантен по отношению к унитарным преобразованиям подобня, то, приведя матрнцу $\hat{P}$ к диагональной форме $\left| \begin{array}{cc} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{array} \right|$, получим из (63.7)

$$Z = e^{-N\rho}\left[\lambda_1^N + \lambda_2^N\right] \approx e^{-N\rho}\lambda_1^N,$$

где λ_1 - ббльшее из собственных значеннй матрицы P. Секулярное уравнение для определения собственных значений λ_1 и λ_2 имеет вид

$$\mathrm{Det}\left| \begin{array}{cc} e^{\theta+2\tau} - \lambda & e^{-\theta} \\ e^{-\theta} & e^{\theta-2\tau} - \lambda \end{array} \right| = \lambda^2 - 2\lambda e^9 \operatorname{ch} 2\tau + 2\operatorname{sh} 2\theta = 0,$$

откуда находим

$$\lambda_1 = e^{\theta}\operatorname{ch} 2\tau + \sqrt{e^{2\theta}\operatorname{ch}^2 2\tau - 2\operatorname{sh} 2\theta} = e^{\theta}\left[\operatorname{ch} 2\tau + \sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}\right].$$

Следовательно, статистическая сумма равна

$$Z = e^{N(\theta-\rho)}\left[\operatorname{ch} 2\tau + \sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-40}}\right]^N.$$

Так как подкоренное выражение в (63.10) положительно при любых (вещественных) т и θ, то статистическая сумма Z, а следовательно, и все термодинамические функции непрерывны при любых значениях температуры T и напряженности магнитного поля . Поэтому фазовые переходы в одномерной модели Изнига невозможны.

Одномерная задача Изинга по Румеру Рывкину 2

Пользуясь формулой $U = kT^2(\partial/\partial T)(\ln Z)$ и формулами (63.3), иайдем внутрениюю энергию цепочки

$$U = N\left\{\boldsymbol{\varepsilon} + 2kT\frac{\theta e^{-4\theta} - \tau\operatorname{sh} 2\tau\left[\operatorname{ch} 2\tau + \sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}\right]}{\left[\operatorname{ch} 2\tau + \sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}|\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}\right.}\right\}.$$

Выражение для теплоемкости может быть получено из (63.11) дифференцированием по T, однако, в виду его громоздкости, мы его не приводим. В отсутствне магнитного поля ($\tau = 0$) выражение (63.11) существенно упрощается:

откуда находим

$$U_{e\mathscr{U}=0} = N\left[\varepsilon + \frac{\theta kTe^{-\theta}}{\operatorname{ch}\theta}\right],$$

$$C_{\mathscr{H}\mathscr{H}} = 0 = 2Nk\left(\frac{\theta}{\operatorname{ch}\theta}\right)^2 = \frac{Nk}{2}\left(\frac{\varepsilon - \boldsymbol{e}'}{kT\operatorname{ch}\frac{\varepsilon\boldsymbol{\varepsilon}'}{2kT}}\right)^2.$$

Теплоемкость стремится к нулю и при $T \to 0°\mathrm{K}$ и при $T \to \infty$ и достигает максимума при температуре T_0, равной $kT_0 = |\varepsilon - \varepsilon'|/2\theta_0$, где θ_0 - корень уравнений $\theta_0 = \operatorname{cth}\theta_0$. Отметим, что эти результаты справедлнвы независимо от знака разности $\varepsilon' - \boldsymbol{\varepsilon}$. Найдем намагничение цепочки M. Подставляи в формулу

$$M = \frac{\sum\limits_{(C)}\sum\limits_{i=1}^{N} \mu_{\mathrm{B}}\sigma_j e^{-EC_)/kT}}{Z} = \frac{1}{2}\mu_{\mathrm{B}}\frac{\partial}{\partial\tau}(\ln Z)$$

эначение Z из (63.10), получнм

$$M = \frac{M_0 \operatorname{sh} 2t}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-46}}},$$

где $M_0 = N\mu_{\mathrm{B}}$ - макснмальное намагничивание.

Прежде чем переходить к анализу физическнх следствий формулы (63.15), введем некоторые величины, характернзующие закономерности в распределении диполей 1-го и 2-го вида в решетке. Обозначим через N_1 число днполей 1-го вида, а через N_2 число диполей 2-го вида. Для средиих значений N_1 и N_2 имеем

$$\bar{N}_1 + \bar{N}_2 = N, \quad \vec{N}_1 - \bar{N}_2 = \frac{M}{\mu_{\mathrm{B}}},$$

откуда с помощью формулы (63.15) находим

$$\bar{N}_1 = \frac{1}{2}\left(N + \frac{M}{\mu_{\mathrm{B}}}\right) = \frac{N}{2}\frac{\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}} + \operatorname{sh} 2t}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}},$$
$$\bar{N}_2 = \frac{1}{2}\left(N - \frac{M}{\mu_{\mathrm{B}}}\right) = \frac{N}{2}\frac{\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}} - \operatorname{sh} 2\tau}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}}.$$

10.2.5 1D Ising model: Extra Properties 1

Одномерная задача Изинга по Румеру Рывкину 3

Введем, кроме того, числа пар соседних диполей с магнитнымн моментами, направленными вверх $-N_{11}$, вниз $-N_{22}$ и в протнвоположные стороны - N_{12}. Между ними существуют очевидные соотношения

$$N_1 = N_{11} + \frac{N_{12}}{2}, \quad N_2 = N_{22} + \frac{N_{12}}{2},$$

следующие непосредственно из подсчета числа диполей каждого сорта, входящих в однородные и в смешанные пары. Имеем, кроме того, равенство

$$\sum_{i=1}^{N} \sigma_i\sigma_{j+1} = N_{11} + N_{22} - N_{12}$$

Из (63, 17) и (63.18) находим

$$\sum_{j=1}^{N} \sigma_j\sigma_{j+1} = N_1 + N_2 - 2N_{12} = N - 2N_{12}$$

Мы можем теперь найти средние значения N_{12}, N_{11}, N_{22}. Имеем

$$\bar{N}_{12} = \frac{1}{2}\left[N - \sum_{j=1}^{N} \sigma_j \sigma_{j+i}\right] = \frac{1}{2}\left[N - \frac{\sum\limits_{(C)}\sum\limits_{i=1}^{N} \sigma_j \sigma_{j+1} e^{-E(C)/kT}}{Z}\right].$$

Последисе выражение с помощью формулы (63.4) приводится к виду

$$\bar{N}_{12} = \frac{1}{2}\left[N - \frac{\partial}{\partial\theta}(\ln Z)\right].$$

Дифференцируя (63.10), получаем

$$\bar{N}_{12} = N\frac{e^{-4\theta}}{\left[\operatorname{ch} 2\tau + \sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}\right]\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}}.$$

Накоиец, с помощью формул (63.19) находим

$$\vec{N}_{11} = \frac{N}{2}\frac{e^{2\tau}\left[\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{--4\theta}} + \operatorname{sh} 2\tau\right]}{\left[\operatorname{ch} 2\tau + \sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}\right]\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}},$$

$$\tilde{N}_{22} = \frac{N}{2}\frac{e^{-2\tau}\left[\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}} - \operatorname{sh} 2\tau\right]}{\left[\operatorname{ch} 2\tau + \sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}\right]\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}}.$$

Рассмотрим предельные случаи низких ($T \to 0°\mathrm{K}$) и высокнх ($T \to \infty$) температур.

I. $T \to 0°\mathrm{K}$.

В пределе $T \to 0°\mathrm{K}$ следует раздельно рассмотреть случан $\theta > 0$ и $\theta < 0$.

А. $\theta > 0$. при $T \to 0°\mathrm{K}$ имеем $\theta \to \infty$, $\tau \to \infty$ и формулы (63.15), (63.16), (63.21), (63.22) дают для предельных значений M, $\overline{N_1}, \bar{N}_2, \bar{N}_{12}, \bar{N}_{11}, \bar{N}_{22}$

$M(0) = M_0$, $\overline{N_1(0)} = N$, $\overline{N_2(0)} = 0$, $\overline{N_{12}(0)} = 0$, $\overline{N_{11}(0)} = N$,

$$\bar{N}_{22}(0) = 0.$$

Мы получили естественный результат: наиболее вероятное (среднее) распределение магиитных моментов в цепочке является при $T \to 0°\mathrm{K}$ полностью угорядоченным по направлению поля ($\uparrow\uparrow$ ... $\uparrow\uparrow$), а намагничение равно своему максимальному значению M_0.

Б. $\theta < 0$. В этом случае удобно для исследования низкотемпературной области переписать формулы (63.15), (63.16), (63.21), (63.22) в виде (учитывая, что $2\tau \approx \operatorname{ch} 2\tau \approx \frac{1}{2}e^{2\tau}$)

$$M = \frac{M_0}{\sqrt{1 + 4e^{4\left(1\theta_i - x_i\right)}}},$$

$$\tilde{N}_1 = \frac{N}{2}\frac{\sqrt{1 + e^{4(1\theta - \tau)}} + 1}{\sqrt{1 + e^{4(1\theta 1 - \tau)}}},$$

$$N_2 = \frac{N}{2}\frac{\sqrt{1 + 4e^4(10 - \tau)} - 1}{\sqrt{1 + 4e^{4(1)01 - \tau)}}},$$

$$N_{12} = 4N \frac{e^{4(1\theta|-\tau)}}{\left[\sqrt{1+4e^{4(\|\theta-\tau)}}+1|\sqrt{1+4e^{4(i\theta},-\tau)}\right.},$$
$$\bar{N}_{\mathbf{1I}} = \frac{N}{\sqrt{1+4e^{4\left(\bar{6}|-\mathrm{r}_1\right.}}},$$
$$\bar{N}_{22} = N \frac{e^{-4\tau}\left[\sqrt{1+4e^4(16,-\tau)}-1\right]}{\left[\sqrt{1+4e^{4(181-\tau)}}+1\right]\sqrt{1+4e^{4(16|-\tau)}}}.$$

Из этих формул следует, что поведение цепочки с $\theta < 0$ при $T \to 0°\mathrm{K}$ существенно зависит от того, выполняется ли неравенство $|\theta| > \tau$ или противоположное неравенство $|\theta| < \tau$.

1) Пусть $|\theta' > \tau\tau, \varepsilon' < \varepsilon - \mu_\mathrm{B}\mathscr{H}$. Это значит, что магнитное поле является настолько слабым ($< \mathscr{K}_\mathrm{K} = (\varepsilon - \varepsilon')/\mu_\mathrm{B}$), что антипараллельная ориентация сосединх магнитных моментов, энергетически более выгодная в отсутствие поля ($\varepsilon' < \varepsilon$), остается таковой и при налични поля. В этом случае при $T \to 0°\mathrm{K}$ имеем $e^{(4\theta_i - t)} \to \to \infty$ и из формул (63.24) – (63.29) получаем $M(0) = 0, \overline{N_1(0)} = N/2, \overline{N_2(0)} = N/2, \overline{N_{12}(0)} = N, \overline{N_{11}(0)} = 0, \overline{N_{22}(0)} = 0$. Наиболее вероятное (среднее) расположение магнитных диполей имеет вид (↑↑↓↑↓ .... ↑↓).

2) Пусть $|0| < \tau, \varepsilon - \mu_\mathrm{B}\mathscr{A}^C < \varepsilon' < \varepsilon$. Это значит, что магнитное поле является настолько сильным ($\mathscr{H} > \mathscr{H}_\mathrm{K} = (\varepsilon - \varepsilon')/\mu_\mathrm{B}$), что аитипараллельная ориентация соседних магнитных моментов, энергетически более выгодная в отсутствие поля, становится энергетически менее выгодной в присутствии поля. В этом случае при $T \to$ $\to 0°\mathrm{K}$ имеем $e^{4(,1,-\tau)} \to 0$ и по формулам (63.24) – (63.29) получаем

$$M(0) = M_0, \quad \overline{N_1(0)} = N, \quad \overline{N_2(\bar{0})} = 0,$$
$$\overline{N_{12}(0)} = 0, \overline{N_{11}(0)} = N, \quad \overline{N_{22}(0)} = 0.$$

Наиболее вероятное расположение магнитных моментов является полностью упорядоченным по направлению поля.

Таким образом, хотя в одномерной модели Изинга фазовые переходы не происхадят, в случае цепочки с $\theta < 0$ существует критическое значение напряженности магнитного поля $e^{\mathscr{L}\mathcal{C}_\mathrm{A}} = (\varepsilon - \varepsilon')\,\mu_\mathrm{B}$, вблизи от которого происходит переход от состояния с чередующимися диполями 1-го и 2-го вида (при $\mathscr{K} \ll \mathscr{X}$) к полностью упорядоченному состоянию (при $\mathscr{C}\mathscr{H}^C > \mathscr{K}_\mathrm{k}$), причем при $T \to 0°\mathrm{K}$ этот переход становится скачкообразным.

Одномерная задача Изинга по Румеру Рывкину 4

II. $T \to \infty$ (или $\mathscr{H} \to 0$).

При этом имеем $\tau \to 0, \theta \to 0$ и по формулам (63.15), (63.16), (63.21), (63.22) находим

$$M(\infty) = 0, \quad \overline{N_1(\infty)} = N/2, \quad \overline{N_2(\infty)} = N/2,$$
$$\overline{N_{12}(\infty)} = N/2, \quad \overline{N_{11}(\infty)} = N/4, \quad \overline{N_{22}(\infty)} = N/4.$$

Это значит, в частности, что в одномерной цепочке Мзинга ферромагнетизм невозможен ($M = 0$ при $\mathscr{A} = 0$). Физически это объясняется тем, что при малом числе соседей в одномерной цепочке (два ближайших соседа вместо четырех в плоской решетке) тенденцня к корреляции в расположении соседних днпольных моментов недостаточна для возникновения спонтанцого намагничнвания.

Модели Изинга можно дать и иную физическую иитерпретацию, отличную от магнитной цепочки. Допустим, что каждый узел решетки может быть занят либо атомом сорта A, лнбо атомом сорта B, причем взаимодействуют друг с другом только соседние атомы. Мы будем при этом считать, что одномерная цепочка находится в растворе, содержащем большее дисло атомов и того и другого сорта, которые могут адсорбироваться узлами цепочки, так что числа атомов в узлах решетки N_A и N_B не фикснрованы, а заданной является только сумма $N_A + N_B = N$. В такой нитерпретации решетка Нзинга называется бинарной решеткой. Обозначим через $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}, \varepsilon_{AB}$ энергии взаимодействия двух соседних атомов сорта A друг с другом, сорта B друг с другом и атома A с атомом B соответственно. Имеем тогда для энергии конфигурации $E(C)$ выражение

$$E(C) = \sum_{j=1}^{N} \left[\frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + 2\varepsilon_{AB}}{4} + \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}}{4} \sigma_j \sigma_{j+1} + \frac{\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}}{4} (\sigma_j + \sigma_{j11}) \right]$$

Вводя обозначения

$$\rho(T) = \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + 2\varepsilon_{AB}}{4kT}, \quad \theta(T) = \frac{2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}}{4kT},$$
$$\tau(T) = \frac{\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AA}}{8kT},$$

мы убеждаемся, что задача о свойствах бннарной одномерной цепочки полностью эквивалентна задаче о поведенни магнитной одномерной цепочки в магнитном поле. При этом соответствие между величниамн, характеризующими бинарную и магнитную цепочку, таково:

$$\varepsilon + \varepsilon' \to \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + 2_{AB}}{2}, \quad \varepsilon \to \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2},$$
$$\varepsilon - \varepsilon' \to \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}}{2}, \quad \varepsilon' \to \varepsilon_{AB},$$
$$\mu_{\mathrm{B}}{}^{Q} AC \to \frac{\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AA}}{4}, \quad N_1 \to N_A, \quad N_2 \to N_B$$

(мы можем, не нарушая общности, считать $\varepsilon_{BB} > \varepsilon_{AA}$, так что параметр τ, определенный формулой (63.31), положителен, так же как и в магнитной цепочке).

Все результаты, относящиеся к распределению атомов A и B в бинарной цепочке (поведение величии $\bar{N}_A, \bar{N}_B, \bar{N}_{AB}, \bar{N}_{AA}, \bar{N}_{BB}$), могут быть получены из соответствующих формул магнитной цепочки Изнига путем простых переобозначений.

10.2.6 Transverse Field Ising Model

TFI and TFI after The Jordan-Wigner transformation

Let us consider the spin 1/2 chain with the Ising-type ferromagnetic interaction ($J > 0$) in the transverse magnetic field $h > 0$:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^{N} \sigma_i^x \sigma_{i+1}^x - h \sum_{i=1}^{N} \sigma_i^z$$

Here $(1/2)\sigma_i^x$ and $(1/2)\sigma_i^z$ are the operators for the x and z projections of the spin 1/2 at site i. There is a crucial difference between Hamiltonians (3.71) and (3.1). The spin operators

$(1/2)\sigma_i^{x,z}$ do not commute with the Hamiltonian. Therefore, we cannot apply the method of the transfer matrix for computing the partition function for Hamiltonian (3.71).

As we discuss in the case of the classical Ising model, the result for the partition function Z at finite N depends on the choice of the boundary conditions. In this lecture we employ the periodic boundary conditions:

$$\sigma_{N+1}^{x,y,z} = \sigma_1^{x,y,z}$$

To solve the Hamiltonian (3.71), it is convenient to use the relation between the spin 1/2 operators and fermionic operators. Let us introduce fermionic operators $a_i^\dagger$ and a_i at each site. Then, we can use the following representation (referred to as the Jordan-Wigner transformation):

$$\sigma_j^x = K_j \left(a_j^\dagger + a_j\right), \quad \sigma_j^y = iK_j \left(a_j^\dagger - a_j\right),$$
$$\sigma_j^z = 1 - 2a_j^\dagger a_j = 1 - 2n_j, \quad K_j = \prod_{k=1}^{j-1} (1 - 2n_k).$$

We emphasize that the transformation from fermions to spins is non-local. It involves the so-called string operator K_j. The operator has the following property:

$K_j^2 = 1$, i.e. its eigenvalues are ± 1. Using the fermionic commutation relations for the operators $a_j^\dagger$ and a_j, one can show that the spin operators defined in Eq. (3.73) satisfy the proper commutation relations $\left[\sigma_j^a, \sigma_k^b\right] = 2i\epsilon_{abc}\delta_{jk}\sigma_j^c$.

Next we use the following exact relation (for $1 \leqslant j < N$)

$$\sigma_j^x \sigma_{j+1}^x = a_j^\dagger a_{j+1} + a_j^\dagger a_{j+1}^\dagger + \text{ h.c.}$$

We note that the string operators drop out from the above expression. For the last term $\sigma_N^x \sigma_{N+1}^x$, it is not so:

$$\sigma_N^x \sigma_{N+1}^x = \sigma_N^x \sigma_1^x = K_N a_N^\dagger a_1 + K_N a_N^\dagger a_1^\dagger + \text{ h.c.}$$

Therefore, we obtain the exact fermionic representation of Hamiltonian (3.71)

$$\mathcal{H} = -J \sum_{j=1}^{N-1} \left(a_j^\dagger a_{j+1} + a_j^\dagger a_{j+1}^\dagger + \text{ h.c }\right) - JK_N \left(a_N^\dagger a_1 + a_N^\dagger a_1^\dagger + \text{ h.c }\right) + h \sum_{j=1}^{N} \left(2a_j^\dagger a_j - 1\right)$$

The Jordan-Wigner transformation helps us to formulate the transverse Ising model as a model of free fermions hopping on the one-dimensional lattice. The transverse magnetic field becomes the potential energy. There exist also superconducting correlations describing by the term $a_j^\dagger a_{j+1}^\dagger$. We note that the fermionic model (3.76) is equivalent to the one-dimensional Kitaev model.

Fermionic parity operator

The presence of terms $a_j^\dagger a_{j+1}^\dagger$ in Hamiltonian (3.76) indicates that the number of fermions $\mathcal{N}_F = \sum_{j=1}^N n_j$ is not conserved, i.e. $[\mathcal{N}_F, \mathcal{H}] \neq 0$. Let us define the fermionic parity operator as

$$\mathcal{P}_F = (-1)^{\mathcal{N}_F} = e^{i\pi \sum_{j=1}^{N} n_j} = \prod_{j=1}^{N} (1 - 2n_j) = \prod_{j=1}^{N} \sigma_j^z$$

Using the obvious relations $\mathcal{P}_F \sigma_j^{x,y} \mathcal{P}_F = -\sigma_j^{x,y}$, it is readily to show that the fermionic parity operator commutes with the Hamiltonian, $[\mathcal{P}_F, \mathcal{H}] = 0$. Physically, it corresponds to changing the sign of σ^x operators at all sites simultaneously. Since $\mathcal{P}_F^2 = 1$, its eigenvalues are equal to ± 1. Therefore, the Hamiltonian $\mathcal{H}$ can be thought as a block diagonal matrix in the eigen basis of $\mathcal{P}_F$. The symmetry is related with the operator $\mathcal{P}_F$ is termed as $\mathbb{Z}_2$ symmetry. As we will discuss below it can spontaneously be broken.

Using the relation $K_N a_N^\dagger = -\mathcal{P}_F a_N^\dagger$, the Hamiltonian (3.76) can be explicitly rewritten as

$$\mathcal{H} = -J \sum_{j=1}^{N-1} \left(a_j^\dagger a_{j+1} + a_j^\dagger a_{j+1}^\dagger + \text{ h.c } \right) + J \left(\mathcal{P}_F a_N^\dagger a_1 + \mathcal{P}_F a_N^\dagger a_1^\dagger + \text{ h.c } \right) + h \sum_{j=1}^{N} \left(2 a_j^\dagger a_j - 1 \right)$$

Let us introduce projection operators onto the sectors with the even and odd number of fermions (correspondingly +1 and -1 eigenvalues of the parity operator $\mathcal{P}_F$):

$$\mathcal{P}_{e/o} = \left(1 \pm \mathcal{P}_F\right)/2$$

With the help of the projection operators we define the Hamiltonians in the sectors with the even and odd number of fermions

$$\mathcal{H}_{e/o} = \mathcal{P}_{e/o} \mathcal{H} \mathcal{P}_{e/o} = -J \sum_{j=1}^{N-1} \left(a_j^\dagger a_{j+1} + a_j^\dagger a_{j+1}^\dagger + \text{ h.c } \right) + h \sum_{j=1}^{N} \left(2 a_j^\dagger a_j - 1 \right) + p_{e/o} J \left(a_N^\dagger a_1 + a_N^\dagger a_1^\dagger + \text{ h.c } \right)$$

where $p_{e/o} = \pm 1$. We note that for the even number of fermions, $\mathcal{H}_e$ corresponds to the anti-periodic boundary conditions $a_{N+1} = -a_1$, whereas for the odd number of fermions, $\mathcal{H}_o$ corresponds to the periodic boundary conditions $a_{N+1} = a_1$. Therefore, the operator $\mathcal{P}_F$ plays an important role in the reformulation of the periodic boundary conditions (3.72) in terms of the fermionic operators.

As is mentioned above, the original Hamiltonian can be written in the blockdiagonal form

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_e & 0 \\ 0 & \mathcal{H}_o \end{pmatrix}$$

We emphasize that, for each block, the boundary conditions are different.

The spectrum of Jordan-Wigner fermions

In order to diagonalize the Hamiltonian (3.81) we rewrite it in the momentum space. Let us start from the sector with odd number of fermions, $\mathcal{H}_o$, and periodic boundary conditions. Let us define the fermionic operators in the momentum space as

$$a_p = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{-ipj} a_j, \quad a_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p} e^{ipj} a_p$$
$$a_p^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{ipj} a_j^\dagger, \quad a_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p} e^{-ipj} a_p^\dagger$$

Here $p = 2\pi n/N$ with $n = -N/2+1, ..., 0, ..., N/2$ in order to preserve the periodic boundary condition: $\exp(ipN) = 1$. We assume that the number of sites N is even. Here we used the normalization condition $(1/N)\sum_{j=1}^{N} \exp[i(p- \ p')\, j] = \delta_{p,p'}$. Then we obtain

$$\mathcal{H}_o = \sum_{p\neq 0,\pi} \left[2(h - J\cos p) a_p^\dagger a_p - J\left(e^{ip} a_p^\dagger a_{-p}^\dagger + e^{-ip} a_{-p} a_p \right) \right]$$
$$+2(h-J)n_0 + 2(h+J)n_\pi - hN.$$

Here we have used that $a_{-\pi} \equiv a_\pi$. We note that, in the first line of Eq. (3.83) for each $p > 0$, there is a term with $-p$ in the sum. Let us use this symmetry explicitly,

$$\mathcal{H}_o = \sum_{0<p<\pi} \begin{pmatrix} a_p^\dagger & a_{-p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2h - 2J\cos p & -2iJ\sin p \\ 2iJ\sin p & -2h + 2J\cos p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_p \\ a_{-p}^\dagger \end{pmatrix}$$
$$+ \sum_{0<p<\pi} 2(h - J\cos p) + 2(h-J)n_0 + 2(h+J)n_\pi - hN$$

Now in order to diagonalize Hamiltonian $\mathcal{H}_o$ we employ the Bogoliubov transformation for fermions with $0 < p < \pi$:

$$a_p^\dagger = \cos\theta_p \alpha_p^\dagger + i\sin\theta_p \alpha_{-p}, \quad a_{-p} = \cos\theta_{-p}\alpha_{-p} - i\sin\theta_{-p}\alpha_p^\dagger$$

We note that it corresponds to the rotation of the matrix in Eq. (3.84). The corresponding matrix is referred to as the Bogoliubov-de Gennes Hamiltonian. We take the angle θ_p to satisfy the following relation:

$$\cos 2\theta_p = \frac{2h - 2J\cos p}{E_p}, \quad \sin 2\theta_p = -\frac{2J\sin p}{E_p}$$
$$E_p = 2\sqrt{(h - J\cos p)^2 + J^2 \sin^2 p}$$

and we transform the Hamiltonian (3.84) as

$$\mathcal{H}_o = E_o + \sum_{\substack{-\pi<p<\pi \\ p\neq 0}} E_p \alpha_p^\dagger \alpha_p + 2(h-J)n_0 + 2(h+J)n_\pi$$

Here as usual, E_p is the energy of excitations (see Fig. 3.4) while the constant term E_o may be interpreted as the ground state energy (see next subsection)

$$E_o = 2\sum_{0<p<\pi} \left[h - J\cos p - \sqrt{(h - J\cos p)^2 + J^2\sin^2 p} \right] - hN.$$

In the case of the even number of fermions the procedure of diagonalization of $\mathcal{H}_e$ is similar. The antiperiodic boundary condition, $a_{N+1} = -a_1$ implies $\exp(ipN) = -1$. To satisfy it, we put $p = \pm(2n-1)\pi/N$ with $n = 1, ..., N/2$. We again assume N to be even. Then, we find

$$\mathcal{H}_e = E_e + \sum_{-\pi<p<\pi} E_p \alpha_p^\dagger \alpha_p.$$

Here the constant term E_e can be interpreted as the ground state energy

$$E_e = 2 \sum_{0<p<\pi} \left[h - J\cos p - \sqrt{(h - J\cos p)^2 + J^2 \sin^2 p} \right] - hN.$$

We emphasize that the excitation spectrum E_p has the gap equal to $2|h - J|$ (see Fig. 3.4). However, at $h = J$ the gap is closed and the spectrum becomes linear at small p. Usually, such behavior of the excitation spectrum suggests a phase transition.

The phase diagram and topology of TFI

Let us start from the ground state of the system. In the sector with the even number of fermions the ground state is the vacuum in which the quasiparticles α_p are absent, $\alpha_p|\text{vac}\rangle = 0$. Then the energy of the corresponding ground state is given as

$$\mathcal{E}_e^{(g)} = E_e = -2 \sum_{n=1}^{N/2} \sqrt{h^2 + J^2 - 2Jh\cos[(2n-1)\pi/N]}$$

where we use $\sum_{n=1}^{N/2} \cos[(2n-1)\pi/N] = 0$. In the sector with the odd number of fermions the ground state is given as $c_0^\dagger|\text{vac}\rangle$ (for $h > 0$), i.e. the single fermion state at $p = 0$ is occupied. The corresponding ground state energy reads

$$\mathcal{E}_o^{(g)} = E_e + 2(h - J) = -2J - 2 \sum_{n=1}^{N/2-1} \sqrt{h^2 + J^2 - 2Jh\cos[2n\pi/N]},$$

where we used $\sum_{n=1}^{N/2-1} \cos[2n\pi/N] = 0$. In the limit $N \to \infty$ we find the difference between two ground state energies (see Fig. 3.5(a))

$$\lim_{N\to\infty} \left[\mathcal{E}_o^{(g)} - \mathcal{E}_e^{(g)}\right] = \begin{cases} 0, & h \leqslant J \\ 2(h - J), & h > J \end{cases}$$

Therefore, there is a quantum phase transition, i.e. phase transition at $T = 0$, between the double degenerate ground state, $\mathcal{E}_o^{(g)} = \mathcal{E}_e^{(g)}$, for $h < J$ and the ground state with the energy $\mathcal{E}_e^{(g)} < \mathcal{E}_o^{(g)}$.

The physics of these phases can be understood from the limiting cases of $h = 0$ and $h = \infty$. At $h = 0$ we have one dimensional Ising model with the ferromagnetic exchange. It has the ferromagnetic ground state with $\langle\sigma_j^x\rangle = 1$ for all $1 \leqslant j \leqslant N$ (or with $\langle\sigma_j^x\rangle = -1$). At $h = \infty$ we have the independent spins in the magnetic field. The ground state corresponds to $\langle\sigma_j^z\rangle = 1$ for all $1 \leqslant j \leqslant N$. Consequently, at $h = \infty$ the average spin projection along the x direction vanishes, $\langle\sigma_j^x\rangle = 0$. Therefore, we can expect that the magnetization along x direction, $\langle\sigma_j^x\rangle$,

can serve as an order parameter for the quantum phase transition. Indeed, one can show that at $N \to \infty$ and $T = 0$ (see Fig. 3.5(b)):

$$\left\langle \sigma_j^x \right\rangle = \begin{cases} (1 - h^2/J^2)^{1/8}, & h \leqslant J \\ 0, & h > J \end{cases}$$

We note the exponent 1/8 is not occasional. It reflects the fact that the quantum critical point at $h = J$ describes the same critical theory as a critical point in the two-dimensional classical Ising model.

The difference between phases at $h < J$ and $h > J$ can be comprehended from the topological point of view. Let us consider the evolution of unit vector $\{\cos 2\theta_p, \sin 2\theta_p\}$ while p changes from $-\pi$ to π (see Fig. 3.5(c)). For $h < J$, the vector starts at the direction along the x axis, $\{1, +0\}$, for $p = -\pi$. Then it makes full counter clockwise rotation around the origin, becoming $\{1, -0\}$ at $p = \pi$. Therefore, the unit vector makes the single winding around the origin, $W = -1$. The minus sign indicates that the winding is counterclockwise. For $h > J$, the vector starts at the direction along the x axis, $\{1, +0\}$, at $p = -\pi$. Then it rotates counterclockwise until $p = -\arccos(J/h)$. At that point the vector changes the direction of its rotation and starts to rotate clockwise until $p = \arccos(J/h)$. Then again the vector changes the direction of its rotation and becomes to rotate counterclockwise arriving at $\{1, -0\}$ for $p = \pi$. Therefore, on the whole, there is no winding of unit vector around the origin, $W = 0$.

The free energy can be written in the standard form

$$F = \mathcal{E}_e^{(g)} - 2T \sum_{0<p<\pi} \ln\left(1 + e^{-\beta E_p}\right)$$

where we remind $p = (2n-1)\pi/N$ with $n = 1, \ldots N/2$. In particular, we obtain the average magnetization in the z direction per site

$$\left\langle \sigma_j^z \right\rangle = -\frac{1}{N}\frac{\partial F}{\partial h} = \frac{4}{N} \sum_{0<p<\pi} \frac{h - J\cos p}{E_p} \tanh \frac{E_p}{2T}$$

$$\xrightarrow{N\to\infty} \int_0^\pi \frac{dp}{\pi} \frac{h - J\cos p}{\sqrt{h^2 + J^2 - 2hJ\cos p}} \tanh \frac{\sqrt{h^2 + J^2 - 2hJ\cos p}}{T}.$$

At $T = 0$ the integral over p can be evaluated in the terms of the elliptic integrals

$$\left\langle \sigma_j^z \right\rangle = \frac{h - J}{\pi h} K\left(\frac{4hJ}{(h+J)^2}\right) + \frac{h + J}{\pi h} E\left(\frac{4hJ}{(h+J)^2}\right)$$

where $K(m) = \int_0^{\pi/2} d\phi / \sqrt{1 - m\sin^2\phi}$ and $E(m) = \int_0^{\pi/2} d\phi \sqrt{1 - m\sin^2\phi}$. The behavior of $\left\langle \sigma_j^z \right\rangle$ as a function of h is shown in Fig. 3.6. We emphasize that $\left\langle \sigma_j^z \right\rangle$ is nonzero for all $h > 0$ and tends to unity as $h \to \infty$. There is a cusp at $h = J$ for $T = 0$, indicating the quantum phase transition. At $T > 0$ the cusp in $\left\langle \sigma_j^z \right\rangle$ disappears. It indicates the absence of the phase transition at $T > 0$.

Finally, we note that the one-dimensional Ising model in the transverse field describes magnetic properties of $CoNb_2O_6$.

TFI: Other properties

(write what is else known about it)

10.2.7 Position space RG in one dimension

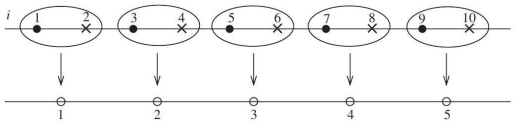
(here is Kardar's theory)

An exact RG treatment can be carried out for the Ising model with nearestneighbor interactions (Eq. 6.1) in one dimension. The basic idea is to find a transformation that reduces the number of degrees of freedom by a factor b, while preserving the partition function, i.e.

$$Z = \sum_{\{\sigma_i | i=1,\cdots,N\}} \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}[\sigma_i]} = \sum_{\left\{\sigma'_{i'} | i'=1,\cdots,N/b\right\}} \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}'\left[\sigma'_{i'}\right]}$$

There are many mappings $\{\sigma_i\} \mapsto \{\sigma'_{i'}\}$ that satisfy this condition. The choice of the transformation is therefore guided by the simplicity of the resulting RG. With $b = 2$, for example, one possible choice is to group pairs of neighboring spins and define the renormalized spin as their average. This majority rule, $\sigma'_i = (\sigma_{2i-1} + \sigma_{2i})/2$, is in fact not very convenient as the new spin has three possible values $(0, \pm 1)$ while the original spins are two valued. We can remove the ambiguity by assigning one of the two spins, e.g. σ_{2i-1}, the role of tiebreaker whenever the sum is zero. In this case the transformation is simply $\sigma'_i = \sigma_{2i-1}$. Such an RG procedure effectively removes the even numbered spins, $s_i = \sigma_{2i}$ and is usually called a decimation.

Fig. 6.3 Renormalization treatment of a one-dimensional chain via decimation by a factor of $b = 2$.



Note that since $\sigma' = \pm 1$ as in the original model, no renormalization factor ζ is necessary in this case. Since the interaction is over adjacent neighbors, the partition function can be written as

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left[\sum_{i=1}^{N} B\left(\sigma_i, \sigma_{i+1}\right)\right] = \sum_{\left\{\sigma'_i\right\}}^{N/2} \sum_{\{s_i\}}^{N/2} \exp\left[\sum_{i=1}^{N/2} \left[B\left(\sigma'_i, s_i\right) + B\left(s_i, \sigma'_{i+1}\right)\right]\right].$$

Summing over the decimated spins, $\{s_i\}$, leads to

$$\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}'\left[\sigma'_i\right]} \equiv \prod_{i=1}^{N/2} \left[\sum_{s_i=\pm 1} \mathrm{e}^{\left[B\left(\sigma'_i, s_i\right) + B\left(s_i, \sigma'_{i+1}\right)\right]}\right] \equiv \mathrm{e}^{\sum_{i=1}^{N/2} B'\left(\sigma'_i, \sigma'_{i+1}\right)},$$

where following Eq. (6.2)

$$B\left(\sigma_1, \sigma_2\right) = g + \frac{h}{2}\left(\sigma_1 + \sigma_2\right) + K\sigma_1\sigma_2,$$

and

$$B'\left(\sigma'_1, \sigma'_2\right) = g' + \frac{h'}{2}\left(\sigma'_1 + \sigma'_2\right) + K'\sigma'_1\sigma'_2$$

are the most general interaction forms for Ising spins.

Following Eq. (6.30), the renormalized interactions are obtained from

$$R(\sigma_1', \sigma_2') \equiv \exp\left[K'\sigma_1'\sigma_2' + \frac{h'}{2}(\sigma_1' + \sigma_2') + g'\right]$$
$$= \sum_{s_1=\pm 1} \exp\left[Ks_1(\sigma_1' + \sigma_2') + \frac{h}{2}(\sigma_1' + \sigma_2') + hs_1 + 2g\right].$$

To solve for the renormalized interactions it is convenient to set

$$\begin{cases} x = \mathrm{e}^K, & y = \mathrm{e}^h, & z = \mathrm{e}^g \\ x' = \mathrm{e}^{K'}, & y' = \mathrm{e}^{h'}, & z' = \mathrm{e}^{g'}. \end{cases}$$

The four possible configurations of the bond are

$$\begin{cases} R(+,+) = x'y'z' = z^2 y\,(x^2 y + x^{-2}y^{-1}) \\ R(-,-) = x'y' - 1z' = z^2 y^{-1}\,(x^{-2}y + x^2 y^{-1}) \\ R(+,-) = x' - 1z' = z^2\,(y + y^{-1}) \\ R(-,+) = x' - 1z' = z^2\,(y + y^{-1}) \end{cases}$$

The last two equations are identical, resulting in three equations in three unknowns, with the solutions,

$$\begin{cases} z'^4 = z^8\,(x^2 y + x^{-2}y^{-1})\,(x^{-2}y + x^2 y^{-1})\,(y + y^{-1})^2 \\ y'^2 = y^2 \frac{x^2 y + x^{-2}y^{-1}}{x^{-2}y + x^2 y^{-1}} \\ x'^4 = \frac{\left(x^2 y + x^{-2}y^{-1}\right)\left(x^{-2}y + x^2 y^{-1}\right)}{(y + y^{-1})^2}. \end{cases}$$

Taking the logarithms, we find recursion relations of the form

$$\begin{cases} g' = 2g + \delta g(K, h) \\ h' = h + \delta h(K, h) \\ K' = K'(K, h). \end{cases}$$

The parameter g is just an additive constant to the Hamiltonian. It does not affect the probabilities and hence does not appear in the recursion relations for K and h; $\delta g(K, h)$ is the contribution of the decimated spins to the overall free energy. Fig. 6.4 Fixed points and RG flows for the coupling K in one dimension.

Fig. 6.5 Fixed points and RG flows in the space of coupling $(\tanh h, \tanh K)$ in one dimension. (1) Fixed points: The $h = 0$ subspace is closed by symmetry, and it can be checked that for $y = 1$ Eqs. (6.36) imply $y' = 1$, and

$$\mathrm{e}^{4K'} = \left(\frac{\mathrm{e}^{2K} + \mathrm{e}^{-2K}}{2}\right)^2, \quad \Longrightarrow \quad K' = \frac{1}{2}\ln\cosh 2K.$$

The recursion relation for K has the following fixed points:

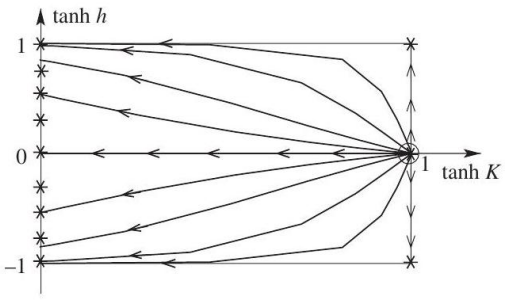
(a) An infinite temperature fixed point at $K^* = 0$, which is the $\sin k$ for the disordered phase. If K is small, $K' \approx \ln(1 + 4K^2/2)/2 \approx K^2$, is even smaller, indicating that this is a stable fixed point with zero correlation length.

(b) A zero temperature fixed point at $K^* \to \infty$, describing the ordered phase. For a large but finite K, the renormalized interaction $K' \approx \ln\left(\mathrm{e}^{2K}/2\right)/2 \approx K - \ln 2/2$ is somewhat smaller. This fixed point is thus unstable with an infinite correlation length.



Clearly any finite interaction renormalizes to zero, indicating that the onedimensional chain is always disordered at sufficiently long length scales. The absence of any other fixed point is apparent by noting that the recursion relation of Eq. (6.38) can alternatively be written as $\tanh K' = (\tanh K)^2$.

(2) Flow diagrams indicate that in the presence of a field h, all flows terminate on a line of fixed points with $K^* = 0$ and arbitrary h^*. These fixed points describe independent spins and all have zero correlation length. The flows originate from the fixed point at $h^* = 0$ and $K^* \to \infty$ which has two unstable directions in the (K, h) parameter space.



(3) Linearizing the recursion relations around this fixed point ($x \to \infty$) yields

$$\begin{cases} x' = x^4/4 \\ y'^2 \approx y^4 \end{cases} \Longrightarrow \begin{cases} \mathrm{e}^{-K'} = \sqrt{2}\mathrm{e}^{-K} \\ h' = 2h. \end{cases}$$

We can thus regard e^{-K} and h as scaling fields. Since $\xi' = \xi/2$, the correlation length in the vicinity of the fixed point satisfies the homogeneous form ($b = 2$)

$$\begin{aligned} \xi\left(\mathrm{e}^{-K}, h\right) &= 2\xi\left(\sqrt{2}\mathrm{e}^{-K}, 2h\right) \\ &= 2^{\ell}\xi\left(2^{\ell/2}\mathrm{e}^{-K}, 2^{\ell}h\right). \end{aligned}$$

The second equation is obtained by repeating the RG procedure ℓ times. Choosing ℓ such that $2^{\ell/2}\mathrm{e}^{-K} \approx 1$, we obtain the scaling form

$$\xi\left(\mathrm{e}^{-K}, h\right) = \mathrm{e}^{2K} g_{\xi}\left(h\mathrm{e}^{2K}\right).$$

The correlation length diverges on approaching $T = 0$ for $h = 0$. However, its divergence is not a power law of temperature. There is thus an ambiguity in identifying the exponent ν related to the choice of the measure of vicinity to $T = 0\,(1/K$ or $\mathrm{e}^{-K})$.

The hyperscaling assumption states that the singular part of the free energy in d dimensions is proportional to ξ^{-d}. Hence we expect

$$f_{\mathrm{sing}}(K, h) \propto \xi^{-1} = \mathrm{e}^{-2K} g_f\left(h\mathrm{e}^{2K}\right).$$

At zero field, the magnetization is always zero, while the susceptibility behaves as

$$\chi(K) \sim \left.\frac{\partial^2 f}{\partial^2 h}\right|_{h=0} \sim \mathrm{e}^{2K}.$$

On approaching zero temperature, the divergence of the susceptibility is proportional to that of the correlation length. Using the general forms, $\langle s_i, s_{i+x}\rangle \sim \mathrm{e}^{-x/\xi}/x^{d-2+\eta}$, and $\chi \sim \int \mathrm{d}^d\mathbf{x}\,\langle s_0 s_{\mathbf{x}}\rangle_c \sim \xi^{2-\eta}$, we conclude that $\eta = 1$.

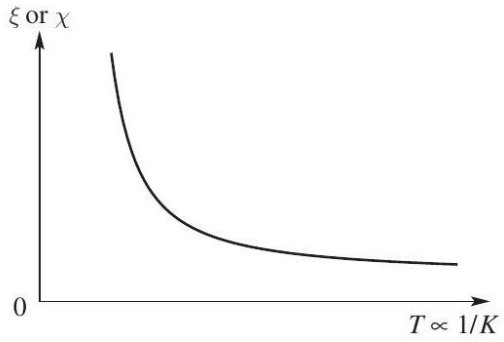


Fig. 6.6 The susceptibility (and correlation length) diverge similarly at zero temperature in the one-dimensional Ising model.

The transfer matrix method also provides an alternative RG scheme for all general one-dimensional chains with nearest-neighbor interactions. For decimation by a factor b, we can use $Z = \mathrm{tr}\left[\left(T^b\right)^{N/b}\right]$ to construct the rescaled bond energy from

$$\mathrm{e}^{B\left(s_i', s_j'\right)} \equiv \left\langle s_i' \left| T' \right| s_j' \right\rangle = \left\langle s_i' \left| T^b \right| s_j' \right\rangle$$

10.2.8 The Niemeijer-van Leeuwen cumulant approximation

Unfortunately, the decimation procedure cannot be performed exactly in higher dimensions. For example, the square lattice can be divided into two sublattices. For an RG with $b = \sqrt{2}$, we can start by decimating the spins on one sublattice. The interactions between the four spins surrounding each decimated spin are obtained by generalizing Eq. (6.33). If initially $h = g = 0$, we obtain

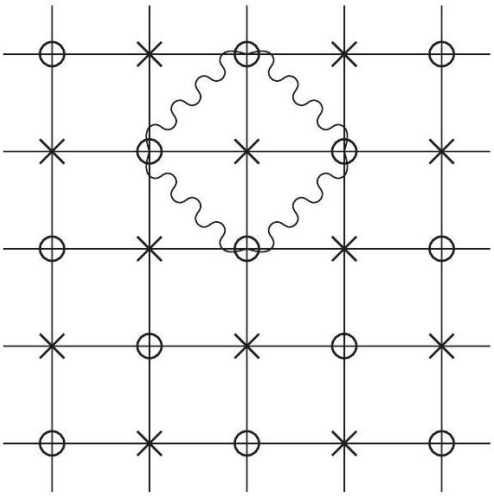
$$R\left(\sigma_1', \sigma_2', \sigma_3', \sigma_4'\right) = \sum_{s=\pm 1} \mathrm{e}^{Ks\left(\sigma_1' + \sigma_2' + \sigma_3' + \sigma_4'\right)} = 2\cosh\left[K\left(\sigma_1' + \sigma_2' + \sigma_3' + \sigma_4'\right)\right].$$

Clearly the four spins appear symmetrically in the above expression, and hence are subject to the same two-body interaction. This implies that new interactions along the diagonals of the renormalized lattice are also generated, and the nearest-neighbor form of the original Hamiltonian is not preserved. There is also a four-point interaction, and

$$R = \exp\left[g' + K'\left(\sigma_1'\sigma_2' + \sigma_2'\sigma_3' + \sigma_3'\sigma_4' + \sigma_4'\sigma_1' + \sigma_1'\sigma_3' + \sigma_2'\sigma_4'\right) + K_4'\sigma_1'\sigma_2'\sigma_3'\sigma_4'\right]$$

The number (and range) of new interactions increases with each RG step, and some truncating approximation is necessary. Two such schemes are described in the following sections.

Fig. 6.7 Removal of a spin in two (and higher) dimensions results in more than nearest-neighbor interactions.

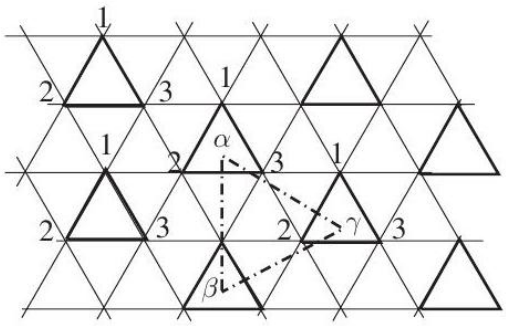


One of the earliest approaches was developed by Niemeijer and van Leeuwen (NvL) for treating the Ising model on a triangular lattice, subject to the usual nearest-neighbor Hamiltonian $-\beta\mathcal{H} = K\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j$. The original lattice sites are grouped into cells of three spins (e.g. in alternating up pointing triangles). Labeling the three spins in cell α as $\{\sigma_\alpha^1, \sigma_\alpha^2, \sigma_\alpha^3\}$, we can use a majority rule to define the renormalized cell spin as

$$\sigma'_\alpha = \text{sign}\left[\sigma_\alpha^1 + \sigma_\alpha^2 + \sigma_\alpha^3\right]$$

(There is no ambiguity in the rule for any odd number of sites, and the renormalized spin is two-valued.) The renormalized interactions corresponding to the above map are obtained from the constrained sum

$$\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}'[\sigma'_\alpha]} = \sum_{\{\sigma_\alpha^i \mapsto \sigma'_\alpha\}}{}' \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}\left[\sigma_\alpha^i\right]}.$$



To truncate the number of interactions in the renormalized Hamiltonian, NvL introduced a perturbative scheme by setting $\beta\mathcal{H} = \beta\mathcal{H}_0 + \mathcal{U}$. The unperturbed Hamiltonian

$$-\beta\mathcal{H}_0 = K\sum_\alpha\left(\sigma_\alpha^1\sigma_\alpha^2 + \sigma_\alpha^2\sigma_\alpha^3 + \sigma_\alpha^3\sigma_\alpha^1\right)$$

involves only intracell interactions. Since the cells are decoupled, this part of the Hamiltonian can be treated exactly. The remaining intercell interactions are treated as a perturbation

$$-\mathcal{U} = K\sum_{\langle\alpha,\beta\rangle}\left(\sigma_\beta^{(1)}\sigma_\alpha^{(2)} + \sigma_\beta^{(1)}\sigma_\alpha^{(3)}\right).$$

The sum is over all neighboring cells, each connected by two bonds. (The actual spins involved depend on the relative orientations of the cells.) Equation (6.48) is now evaluated perturbatively as

$$\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}'[\sigma'_\alpha]} = \sum_{\{\sigma^i_\alpha \mapsto \sigma'_\alpha\}}{}' \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}_0[\sigma^i_\alpha]} \left[1 - \mathcal{U} + \frac{\mathcal{U}^2}{2} - \cdots\right].$$

The renormalized Hamiltonian is given by the cumulant series

$$\beta\mathcal{H}'[\sigma'_\alpha] = -\ln Z_0[\sigma'_\alpha] + \langle\mathcal{U}\rangle_0 - \frac{1}{2}\left(\langle\mathcal{U}^2\rangle_0 - \langle\mathcal{U}\rangle_0^2\right) + \mathcal{O}\left(\mathcal{U}^3\right),$$

where \langle\rangle$_0$ refers to the expectation values with respect to $\beta\mathcal{H}_0$, with the restriction of fixed $[\sigma'_\alpha]$, and Z_0 is the corresponding partition function.

To proceed, we construct a table of all possible configurations of spins within a cell, their renormalized value, and contribution to the cell energy: Fig. 6.8 Each cell spin is assigned from the majority of its three site spins.

	σ'_α	σ^1_α	σ^2_α	σ^3_α	$\exp[-\beta\mathcal{H}_0]$	
	+	+	+	+	e^{3K}	
	+	-	+	+	e^{-K}	
	+	+	-	+	e^{-K}	
	+	+	+	-	e^{-K}	
	-	-	-	-	e^{3K}	
	-	+	-	-	e^{-K}	
	-	-	+	-	e^{-K}	

The restricted partition function is the product of contributions from the independent cells,

$$Z_0[\sigma'_\alpha] = \prod_\alpha \left[\sum_{\{\sigma^i_\alpha \mapsto \sigma'_\alpha\}}{}^1 \mathrm{e}^{K\left(\sigma^1_\alpha\sigma^2_\alpha + \sigma^2_\alpha\sigma^3_\alpha + \sigma^3_\alpha\sigma^1_\alpha\right)}\right] = \left(\mathrm{e}^{3K} + 3\mathrm{e}^{-K}\right)^{N/3}$$

It is independent of $[\sigma'_\alpha]$, thus contributing an additive constant to the Hamiltonian. The first cumulant of the interaction is

$$-\langle\mathcal{U}\rangle_0 = K\sum_{\langle\alpha,\beta\rangle}\left[\left\langle\sigma^1_\beta\right\rangle_0\left\langle\sigma^2_\alpha\right\rangle_0 + \left\langle\sigma^1_\beta\right\rangle_0\left\langle\sigma^3_\alpha\right\rangle_0\right] = 2K\sum_{\langle\alpha,\beta\rangle}\left\langle\sigma^i_\alpha\right\rangle_0\left\langle\sigma^j_\beta\right\rangle_0,$$

where we have taken advantage of the equivalence of the three spins in each cell. Using the table, we can evaluate the restricted average of site spins as

$$\left\langle\sigma^i_\alpha\right\rangle_0 = \left\{\begin{array}{ll} \frac{+\mathrm{e}^{3K}-\mathrm{e}^{-K}+2\mathrm{e}^{-K}}{\mathrm{e}^{3K}+3\mathrm{e}^{-K}} & \text{for } \sigma'_\alpha = +1 \\ \frac{-\mathrm{e}^{3K}+\mathrm{e}^{-K}-2\mathrm{e}^{-K}}{\mathrm{e}^{3K}+3\mathrm{e}^{-K}} & \text{for } \sigma'_\alpha = -1 \end{array}\right\} \equiv \frac{\mathrm{e}^{3K}+\mathrm{e}^{-K}}{\mathrm{e}^{3K}+3\mathrm{e}^{-K}}\sigma'_\alpha.$$

Substituting in Eq. (6.54) leads to

$$-\beta\mathcal{H}'[\sigma'_\alpha] = \frac{N}{3}\ln\left(\mathrm{e}^{3K}+3\mathrm{e}^{-K}\right) + 2K\left(\frac{\mathrm{e}^{3K}+\mathrm{e}^{-K}}{\mathrm{e}^{3K}+3\mathrm{e}^{-K}}\right)^2\sum_{\langle\alpha\beta\rangle}\sigma'_\alpha\sigma'_\beta + \mathcal{O}\left(\mathcal{U}^2\right).$$

At this order, the renormalized Hamiltonian involves only nearest-neighbor interactions, with the recursion relation

$$K' = 2K\left(\frac{\mathrm{e}^{3K}+\mathrm{e}^{-K}}{\mathrm{e}^{3K}+3\mathrm{e}^{-K}}\right)^2.$$

(1) Equation (6.57) has the following fixed points:

(a) The high-temperature sink at $K^*=0$. If $K \ll 1, K' \approx 2K(2/4)^2 = K/2 < K$, i.e. this fixed point is stable, and has zero correlation length.

(b) The low-temperature sink at $K^*=\infty$. If $K \gg 1$, then $K' \approx 2K > K$, i.e. unlike the one-dimensional case, this fixed point is also stable with zero correlation length.

(c) Since both of the above fixed points are stable, there must be at least one unstable fixed point at finite $K' = K = K^*$. From Eq. (6.57), the fixed point position satisfies

$$\frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{\mathrm{e}^{3K^*}+\mathrm{e}^{-K^*}}{\mathrm{e}^{3K^*}+3\mathrm{e}^{-K^*}}, \quad \Longrightarrow \sqrt{2}\mathrm{e}^{4K^*} + \sqrt{2} = \mathrm{e}^{4K^*} + 3.$$

The fixed point value

$$K^* = \frac{1}{4}\ln\left(\frac{3-\sqrt{2}}{\sqrt{2}-1}\right) \approx 0.3356$$

can be compared to the exactly known value of 0.2747 for the triangular lattice.

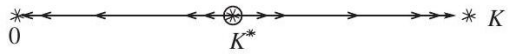


Fig. 6.9 Fixed points and RG flows for the coupling K in two dimensions.

(2) Linearizing the recursion relation around the non-trivial fixed point yields,

$$\left.\frac{\partial K'}{\partial K}\right|_{K^*} = 2\left(\frac{\mathrm{e}^{4K^*}+1}{\mathrm{e}^{4K^*}+3}\right)^2 + 32K^*\mathrm{e}^{4K^*}\frac{\left(\mathrm{e}^{4K^*}+1\right)}{\left(\mathrm{e}^{4K^*}+3\right)^3} \approx 1.624.$$

The fixed point is indeed unstable as required by the continuity of flows. This RG scheme removes 1/3 of the degrees of freedom, and corresponds to $b=\sqrt{3}$. The thermal eigenvalue is thus obtained as

$$b^{y_t} = \left.\frac{\partial K'}{\partial K}\right|_{K^*} \quad \Longrightarrow \quad y_t \approx \frac{\ln(1.624)}{\ln(\sqrt{3})} \approx 0.883.$$

This can be compared to the exactly known value of $y_t = 1$, for the two-dimensional Ising model. It is certainly better than the mean-field (Gaussian) estimate of $y_t = 2$. From this eigenvalue we can estimate the exponents

$$\nu = 1/y_t \approx 1.13 \quad (1), \qquad \text{and} \qquad \alpha = 2 - 2/y_t = -0.26 \quad (0),$$

where the exact values are given in the brackets.

(3) To complete the calculation of exponents, we need the magnetic eigenvalue y_h, obtained after adding a magnetic field to the Hamiltonian, i.e. from

$$\beta\mathcal{H} = \beta\mathcal{H}_0 + \mathcal{U} - h\sum_i \sigma_\alpha^i$$

Since the fixed point occurs for $h^*=0$, the added term can also be treated perturbatively, and to the lowest order

$$\beta\mathcal{H}' = \beta\mathcal{H}_0 + \langle\mathcal{U}\rangle_0 - h\sum_\alpha \left\langle\left(\sigma_\alpha^1+\sigma_\alpha^2+\sigma_\alpha^3\right)\right\rangle_0,$$

where the spins are grouped according to their cells. Using Eq. (6.55),

$$\beta\mathcal{H}' = \ln Z_0 + K' \sum_{\langle\alpha,\beta\rangle} \sigma'_\alpha \sigma'_\beta - 3h \sum_\alpha \left(\frac{\mathrm{e}^{3K} + \mathrm{e}^{-K}}{\mathrm{e}^{3K} + 3\mathrm{e}^{-K}} \right) \sigma'_\alpha,$$

thus identifying the renormalized magnetic field as

$$h' = 3h \left(\frac{\mathrm{e}^{3K} + \mathrm{e}^{-K}}{\mathrm{e}^{3K} + 3\mathrm{e}^{-K}} \right).$$

In the vicinity of the unstable fixed point

$$b^{y_h} = \left. \frac{\partial h'}{\partial h} \right|_{K^*} = 3 \frac{\mathrm{e}^{4K^*} + 1}{\mathrm{e}^{4K^*} + 3} = \frac{3}{\sqrt{2}},$$

and

$$y_h = \frac{\ln(3/\sqrt{2})}{\ln(\sqrt{3})} \approx 1.37$$

This is lower than the exact value of $y_h = 1.875$. (The Gaussian value of $y_h = 2$ is closer to the correct result in this case.)

(4) NvL carried out the approach to the second order in $\mathcal{U}$. At this order two additional interactions over further neighbor spins are generated. The recursion relations in this three parameter space have a non-trivial fixed point with one unstable direction. The resulting eigenvalue of $y_t = 1.053$ is tantalizingly close to the exact value of 1, but this agreement is likely accidental.

10.2.9 The Migdal-Kadanoff bond moving approximation

Consider a $b = 2$RG for the Ising model on a square lattice, in which every other spin along each lattice direction is decimated. As noted earlier, such decimation generates new interactions between the remaining spins. One way of overcoming this difficulty is to simply remove the bonds not connected to the retained spins. The renormalized spins are then connected to their nearest neighbors by two successive bonds. Clearly after decimation, the renormalized bond is given by the recursion relation in Eq. (6.38), characteristic of a one dimensional chain. The approximation of simply removing the unwanted bonds weakens the system to the extent that it behaves one dimensionally. This is remedied by using the unwanted bonds to strengthen those that are left behind. The spins that are retained are now connected by a pair of double bonds (of strength $2K$), and the decimation leads to

$$K' = \frac{1}{2} \ln \cosh(2 \times 2K).$$

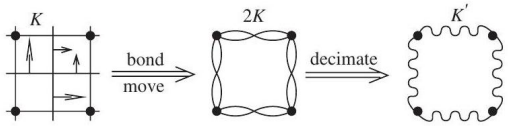


Fig. 6.10 The bond moving scheme for the Migdal-Kadanoff RG for $b = 2$ in dimension $d = 2$.

(1) Fixed points of this recursion relation are located at

(a) $K^* = 0$: For $K \ll 1, K' \approx \ln(1 + 8K^2)/2 \approx 4K^2 \ll K$, i.e. this fixed point is stable.

(b) $K^* \to \infty$: For $K \gg 1, K' \approx \ln\left(\mathrm{e}^{4K}/2\right)/2 \approx 2K \gg K$, indicating that the lowtemperature sink is also stable.

(c) The domains of attractions of the above sinks are separated by a third fixed point at

$$\mathrm{e}^{2K^*} = \frac{\mathrm{e}^{4K^*} + \mathrm{e}^{-4K^*}}{2} \Longrightarrow K^* \approx 0.305,$$

which can be compared with the exact value of $K_c \approx 0.441$.

(2) Linearizing Eq. (6.68) near the fixed point gives

$$b^{y_t} = \left.\frac{\partial K'}{\partial K}\right|_{K^*} = 2\tanh 4K^* \approx 1.6786 \quad \Longrightarrow \quad y_t \approx 0.747,$$

compared to the exact value of $y_t = 1$.

The bond moving procedure can be extended to higher dimensions. For a hypercubic lattice in d-dimensions, the bond moving step strengthens each bond by a factor of 2^{d-1}. After decimation, the recursion relation is

$$K' = \frac{1}{2}\ln\cosh\left[2 \times 2^{d-1}K\right].$$

The high and low temperature sinks at $K^* = 0$ and $K^* \to \infty$ are stable since

$$K \ll 1 \quad \Longrightarrow \quad K' \approx \frac{1}{2}\ln\left(1 + 2^{2d-1}K^2\right) \approx 2^{2(d-1)}K^2 \ll K,$$

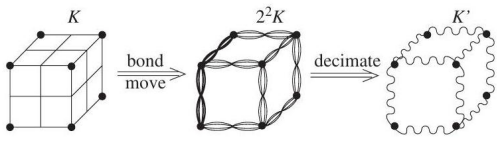
and

$$K \gg 1 \quad \Longrightarrow \quad K' \approx \frac{1}{2}\ln\frac{\mathrm{e}^{2^d k}}{2} \approx 2^{d-1}K \gg K.$$

(Note that the above result correctly identifies the lower critical dimension of the Ising model, in that the low-temperature sink is stable only for $d > 1$.) The intervening fixed point has an eigenvalue

$$2^{y_t} = \left.\frac{\partial K'}{\partial K}\right|_{K^*} = 2^{d-1}\tanh\left(2^d K^*\right).$$

The resulting values of $K^* \approx 0.065$ and $y_t \approx 0.934$ for $d = 3$ can be compared with the known values of $K_c \approx 0.222$ and $y_t \approx 1.59$ on a cubic lattice. Clearly the approximation gets worse at higher dimensions. (It fails to identify an upper critical dimension, and as $d \to \infty, K^* \to 2^{2(1-d)}$ and $y_t \to 1$.) Fig. 6.11 The bond moving scheme for the Migdal-Kadanoff RG for $b = 2$ in dimension $d = 3$.



The Migdal-Kadanoff scheme can also be applied to more general spin systems. For a one-dimensional model described by the set of interactions $\{K\}$, the transfer matrix method in Eq. (6.44) allows construction of recursion relations from

$$T_b'(\{K'\}) = T(\{K\})^b$$

For a d-dimensional lattice, the bond moving step strengthens each bond by a factor of b^{d-1}, and the generalized Migdal-Kadanoff recursion relations are

$$T'_b\left(\{K'\}\right) = T\left(\left\{b^{d-1}K\right\}\right)^b.$$

The above equations can be used as a quick way of estimating phase diagrams and exponents. The procedure is exact in $d = 1$, and does progressively worse in higher dimensions. It thus complements mean-field (saddle point) approaches that are more reliable in higher dimensions. Unfortunately, it is not possible to develop a systematic scheme to improve upon its results. The RG procedure also allows evaluation of free energies, heat capacities, and other thermodynamic functions. One possible worry is that the approximations used to construct RG schemes may result in unphysical behavior, e.g. negative values of response functions C and χ. In fact most of these recursion relations (e.g. Eq. 6.75) are exact on hierarchical (Berker) lattices. The realizability of such lattices ensures that there are no unphysical consequences of the recursion relations.

10.2.10 Ising by Monte Carlo

(see https://farside.ph.utexas.edu/teaching/329/lectures/ by Richard Fitzpatrick Там же много хороших графиков!!!)

$$e_i = -\frac{J}{2}\sum_{k=1,z} s_k s_i - \mu H s_i$$

ghbours of atom i. The factor $1/2$ is needed to ensure

$$E = \sum_{i=1,N} e_i$$

ng atoms twice.

$$e_i = -\mu H_{\text{eff}} s_i$$
$$H_{\text{eff}} = H + \frac{J}{2\mu}\sum_{k=1,z} s_k$$

10.3 Potentially Useful Analytical Methods for 1D Spin Models

10.3.1 Jordan-Wigner transformation

(now it is written in sections before, later I'll collect theory exactly about this method in this section)

(see note on cond matter for now about it)

Method

(write later)

Deeper understanding of Jordan-Wigner transformation

Are new particles are ordinary 1D fermions?

(seems that yes, I'll write better how they work)

10.3.2 Holstein-Primakoff transformation

(see note on cond matter for now about it)

10.3.3 Schrieffer-Wolff Transformation

(see note on cond matter for now about it)

10.3.4 Other Analytical Method for Heat Capacity of 1D Spin Models

Определние теплоемкости при низких температурах графически, по площади под графиком

(??? пока этот способ сомнительный, потому что нигде его не видел и не проверял, верные ли он выдает результаты, однако, почему он не работает - тоже нет идей)

(окажется рабочим - в следующей части с методами создам отдельный раздел про него)

10.3.5 Green Function Method for 1D Spin Models

(просто напишу, что да, это известный метод и так тоже можно делать. см. пока Левитов ШИтов, они так сделали, и всё, особо не разбираюсь пока в этом)

Green Function for theory of Ferromagnetism by HERBERT B. CALLEN

(в этой статье развит этот метод. профессиональная статья, нужно пару дней думать про неё)

A theory of ferromagnetism for general spin, approximately valid through the entire temperature range, is given. At low temperatures the magnetization agrees with the Dyson results, having no term in T^3 and having a term in T^4 equal to that found by Dyson in first Born approximation; terms arising from the approximations of the theory first appear in order $T^{3(2S+1)/2}$, so that a spurious T^3 term does appear for $S = 1/2$, but for no other spin. Curie temperatures are within a few percent of the Brown and Luttinger estimates for spins greater than unity, and agree within 1% of the Domb and Sykes estimate of the large-spin limit. The susceptibility at high temperatures agrees with the Opechowski expansion to terms in $1/T^2$. The quasiparticle energies are renormalized by the energy at low temperature and by the magnetization at higher temperature. The Green function is decoupled by a physical criterion involving self-consistency of the decoupling at all temperatures. The Green function method is extended to higher spin by a technique of parametrizing the Green function and explicitly finding the functional dependence on this parameter by solution of an auxiliary differential equation.

10.3.6 CFT Methods for 1D Spin Models: Main Ideas

(????)

(про это много статей написано, я пока об этом не думал, всякие особо углубленные методы теорфиза. и без них многое решить можно.)

10.4 XY model

10.4.1 1.1 The isotropic XY model: Main Properties

1.1.1 Diagonalization of isotropic XY model

As the simplest case of a solvable model we consider the following spin 1/2 Hamiltonian,

$$\mathscr{H} = J\sum_{i=1}^{N} S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y - 2h\sum_{i=1}^{N} S_i^z, \quad S_{N+1}^{\alpha} \equiv S_1^{\alpha} \tag{1.1}$$

$$\left[S_k^{\alpha}, S_l^{\beta}\right] = i\delta_{kl}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}S_k^{\gamma} \tag{1.2}$$

Each site has two states: an up-spin state and a down-spin state. S_i^x and S_i^y are represented by the Pauli matrices,

$$\begin{aligned} &S_j^x = \frac{1}{2}\sigma_j^x, \quad S_j^y = \frac{1}{2}\sigma_j^y, \quad S_j^z = \frac{1}{2}\sigma_j^z \\ &\sigma_j^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_j^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_j^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{1.3}$$

For this Hamiltonian there are 2^N states, and it can be transformed as follows:

$$\mathscr{H} = \frac{J}{2}\sum_{i=1}^{N} S_i^+ S_{i+1}^- + S_i^- S_{i+1}^+ - 2h\sum_{i=1}^{N} S_i^z, \tag{1.4}$$

where $S_k^{\pm} \equiv S_k^x \pm iS_k^y$.

Lieb, Schultz and Mattis [61] and Katsura [47] investigated this model in detail. The operators $S_k^{\pm}$satisfy the relations

$$\left\{S_i^+, S_i^-\right\} = 1, \quad \left[S_i^+, S_j^-\right] = 0 \quad \text{for} \quad i \neq j \tag{1.5}$$

The above commutation relations are neither fermionic nor bosonic. But if we introduce the operators

$$c_k = \prod_{i=1}^{k-1}\left(2S_i^+ S_i^- - 1\right) S_k^+, \quad c_k^\dagger = S_k^- \prod_{i=1}^{k-1}\left(2S_i^+ S_i^- - 1\right)$$

these satisfy the fermionic commutation relations
(check!!!)

$$\left\{c_k^\dagger, c_l\right\} = \delta_{kl}, \quad \{c_k, c_l\} = \left\{c_k^\dagger, c_l^\dagger\right\} = 0 \tag{1.6}$$

Fortunately one can find the expression for spin operators using these fermionic operators
(check!!!)

$$S_k^- = \prod_{i=1}^{k-1}\left(1 - 2c_i^\dagger c_i\right) c_k^\dagger, \quad S_k^+ = \prod_{i=1}^{k-1}\left(1 - 2c_i^\dagger c_i\right) c_k \tag{1.7}$$

This transformation of spin operators to fermion operators (1.7) is called the Jordan-Wigner transformation.

The Hamiltonian (1.1) is transformed as

$$\mathscr{H} = -\frac{J}{2}\sum_{i=1}^{N-1} c_{i+1}^{\dagger}c_i + c_i^{\dagger}c_{i+1} + \frac{J}{2}\alpha\left(c_1^{\dagger}c_N + c_N^{\dagger}c_1\right) - hN + 2h\sum_{i=1}^{N} c_i^{\dagger}c_i \tag{1.8}$$

where $\alpha \equiv \prod_{k=1}^{N}\left(1-2c_k^{\dagger}c_k\right)$.

The total number of down-spins M is a constant of motion (??? why???).

The value of α is $(-1)^M$, because if there is a down-fermion, it will give $(+1)$ (since c will annihilate it and give 0) and a up-fermion will give (-1). (??? for some reason, it is vice versa... Am I missing something??)

We introduce the Fourier transformation of these fermionic operators:

$$c_q = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{k=1}^{N}\exp(-iqk)c_k, \quad q = 2\pi n/N \tag{1.9}$$

where n is integer (half-odd integer) for odd (even) M. (check!!!why???? not vice versa!!)

These operators satisfy

$$\{c_q, c_p\} = \left\{c_q^{\dagger}, c_p^{\dagger}\right\} = 0, \quad \left\{c_q, c_p^{\dagger}\right\} = \delta_{pq} \tag{1.10}$$

(check!!!)

The Hamiltonian is the same as that of one-dimensional spinless fermions

$$\mathscr{H} = -hN + \sum_q (2h - J\cos q)c_q^{\dagger}c_q \tag{1.11}$$

(check!!!)

The lowest energy state at fixed number of spin-down spins M is

$$\prod_{l=1}^{M} c_{\pi(M+1-2l)/N}^{\dagger}|0\rangle \tag{1.12}$$

M and N are fixed and l is the summation index. This can be proven by $\sum_{l=1}^{M}\frac{\pi(M+1-2l)}{N} = -2\pi\frac{M}{N}$, which is exactly what we expected.

(??? how to derive it???)

(??? right???)

The total energy is

$$E = -h(N-2M) - J\sum_{l=1}^{M}\cos(\pi(M+1-2l)/N). \tag{1.13}$$

This one is trivially obtained from acting on states with different q, namely on $\prod_{l=1}^{M} c_{\pi(M+1-2l)/N}^{\dagger}|0\rangle$.

1.1.2 Energy eigenvalues, partition function, entropy of isotropic XY model

General eigenstates for fixed M are

$$\prod_{j=1}^{M} c^{\dagger}\left(2\pi I_j/N\right)|0\rangle \tag{1.14}$$

Here $\{I_1, I_2, ..., I_M\}$ is a set of different integers or half-odd integers. If two sets of integers are different, the two corresponding states are orthogonal.

The total number of states with M down-spins and $N-M$ up-spins is given by the binomial coefficient

$$C_N^M = \frac{N!}{M!(N-M)!} \tag{1.15}$$

The total number of states represented by (1.14) is

$$C_N^1 + C_N^2 + ... + C_N^N = 2^N \tag{1.16}$$

Thus the states represented by (1.14) give a complete orthonormal set of eigenstates of the Hamiltonian (1.1).

(??? think more about it, how exactly??)

The partition function of the Hamiltonian $\mathscr{H} = -hN + \sum_q (2h - J\cos q) c_q^\dagger c_q$ is

$$Z = z^{-N/2}\left(\frac{1}{2}\left[\prod_{l=1}^{N}\left(1+ze^{\frac{J\cos(2\pi l/N)}{T}}\right) - \prod_{l=1}^{N}\left(1-ze^{\frac{J\cos(2\pi l/N)}{T}}\right)\right] + \frac{1}{2}\left[\prod_{l=1}^{N}\left(1+ze^{\frac{J\cos(\pi(2l-1)/N)}{T}}\right) + \prod_{l=1}^{N}\left(1-ze^{\frac{J\cos(\pi(2l-1)/N)}{T}}\right)\right]\right) \tag{1.17}$$

where $z \equiv \exp(-2h/T)$. The first bracket gives the odd M states and the second gives the even M states. Here, the factor $z^{-N/2}$ appears because of the term $-hN$ in the Hamiltonian. The term $\prod_{l=1}^{N}\left(1+ze^{\frac{J\cos(2\pi l/N)}{T}}\right)$ is telling us that we are walking through all states on the odd sites, each can have or 0, or 1 fermions, so such a product will give all configurations. Same is for $\prod_{l=1}^{N}\left(1+ze^{\frac{J\cos(\pi(2l-1)/N)}{T}}\right)$, but for even sites. The quantization of momenta originates from the Fourier transform.

(??? I have no idea about the terms like $\prod_{l=1}^{N}\left(1-ze^{\frac{J\cos(2\pi l/N)}{T}}\right)$ and 1/2 factor (????????))

The second term in each bracket is much smaller than the first term, and so we can neglect them in the thermodynamic limit. (why???)

So, my version is that

$$Z = z^{-N/2}\prod_{l=1}^{N}\left(1+ze^{\frac{J\cos(2\pi l/N)}{T}}\right)\left(1+ze^{\frac{J\cos(\pi(2l-1)/N)}{T}}\right) \tag{1.17}$$

$z \equiv \exp(-2h/T)$.

In the case of the lowest energy state $\prod_{l=1}^{M} c^\dagger_{\pi(M+1-2l)/N}|0\rangle$, the energy per site in the large N, M limit is

$$e = -h + \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi M/N}^{\pi M/N}(2h - J\cos q)dq = -h(1-2M/N) + \frac{J}{\pi}\sin(\pi M/N) \tag{1.18}$$

This is again the immediate consequence of $\mathscr{H} = -hN + \sum_q (2h - J\cos q)c_q^\dagger c_q$. We change sum to integral by $\sum \to \int_{-\pi}^{\pi} dq/(2\pi)$, we have M same sums (????? no, I don't know better explanation why there is M???), and we divide by N to get energy exactly per site. Thus we have a factor M/N, which we put to the integration variable, thus range is changed to $\{-\pi M/N, \pi M/N\}$. Then the integration is trivial.

The free energy per site in the thermodynamic limit is the same as for non-interacting fermions

$$f = -\frac{T}{N}\ln Z = -h - T\int\limits_{-\pi}^{\pi} \ln\left(1+\exp[-\frac{2h - J\cos q}{T}]\right)\frac{\mathrm{d}q}{2\pi} \tag{1.19}$$

This is trivially given from $Z = z^{-N/2}\prod_{l=1}^{N}\left(1+ze^{\frac{J\cos(2\pi l/N)}{T}}\right)\left(1+ze^{\frac{J\cos(\pi(2l-1)/N)}{T}}\right)$, where $z \equiv \exp(-2h/T)$. the logarithm of product becomes a sum of logarithms, and we change it to the integral.

(?????? is that statistical sum wrong in the textbook????)

Entropy of XY model

(I'll write a really good theory of it, for now see problem-solution section, where a bad theory is written)

Heat capacity of XY model

(I'll write a really good theory of it, for now see problem-solution section, where a bad theory is written)

Magnetization of 1D XY chain

Думаю, если взять свободную энергию, просто продифференцировать по магнитному полю, то всё и получится. Нужно сделать бы, хорошая тренировка.

The Magnetization at $T = 0$ is

$$M = \begin{cases} (2/\pi)\arcsin B/J & |B| < J \\ \operatorname{sign} B/J & |B| > J. \end{cases}$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \begin{cases} (2/\pi)\left(J^2 - B^2\right)^{-1/2} & |B| < J \\ 0 & |B| > J \end{cases}.$$

(write comments, it is written now in the problem-solution section)

1.1.3 Correlation functions of isotropic XY model

The static correlation function $\langle S_l^z S_m^z\rangle$ is called the longitudinal correlation function and $\left\langle S_l^- S_m^+\right\rangle$is the transverse correlation function. These can be calculated analytically [65]. In the fermion representation, the correlation functions are written as follows:

$$\langle S_l^z S_m^z\rangle = \left\langle \left(1-2c_l^\dagger c_l\right)\left(1-2c_m^\dagger c_m\right)\right\rangle/4 = \frac{1}{4} - \frac{M}{N} + \left\langle c_l^\dagger c_l c_m^\dagger c_m\right\rangle \tag{1.25}$$

$$\left\langle S_l^- S_m^+\right\rangle = \left\langle c_l^\dagger \prod_{k=l+1}^{m-1}\left(1-2c_k^\dagger c_k\right) c_m\right\rangle \tag{1.26}$$

It should be noted that the longitudinal correlation function is represented by averages of four fermion operators, but the transverse correlation function is represented by averages of many fermion operators. The value of $\left\langle c_l^\dagger c_l c_m^\dagger c_m\right\rangle$ is given by $\left\langle c_l^\dagger c_l\right\rangle\langle c_m^\dagger c_m\rangle - \left\langle c_l^\dagger c_m\right\rangle\langle c_m^\dagger c_l\rangle$. Here we have used Wick's theorem. Thus we have

$$\langle S_l^z S_m^z \rangle = \left(\frac{1}{2} - \frac{M}{N}\right)^2 - u_{lm}u_{ml} \tag{1.27}$$

$$u_{lm} \equiv \left\langle c_l^\dagger c_m \right\rangle \tag{1.28}$$

In principle we can decompose the thermal average of complicated operators of non-interacting fermions into products of averages of two fermion operators using Wick's theorem. Thus we can calculate (1.26) analytically. The highest order term is

$$(-2)^{m-l-1} \left\langle c_l^\dagger \prod_{k=l+1}^{m-1} \left(c_k^\dagger c_k\right) c_m \right\rangle$$

This is decomposed as

$$2^{m-l-1} \det \begin{bmatrix} u_{l,l+1} & u_{l+1,l+1} & u_{l+2,l+1} & \cdots & u_{m-1,l+1} \\ u_{l,l+2} & u_{l+1,l+2} & u_{l+2,l+2} & \cdots & u_{m-1,l+2} \\ u_{l,l+3} & u_{l+1,l+3} & u_{l+2,l+3} & \cdots & u_{m-1,l+3} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ u_{l,m} & u_{l+1,m} & u_{l+2,m} & \cdots & u_{m-1,m} \end{bmatrix}$$

The other terms are also written as determinants of this kind. Summing up all terms we have the transverse correlation function,

$$\left\langle S_l^- S_m^+ \right\rangle = 2^{m-l-1} \det \begin{bmatrix} u_{l,l+1} & u_{l+1,l+1} - \frac{1}{2} & u_{l+2,l+1} & \cdot & u_{m-1,l+1} \\ u_{l,l+2} & u_{l+1,l+2} & u_{l+2,l+2} - \frac{1}{2} & \cdot & u_{m-1,l+2} \\ u_{l,l+3} & u_{l+1,l+3} & u_{l+2,l+3} & \cdot & u_{m-1,l+3} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ u_{l,m-1} & u_{l+1,m-1} & u_{l+2,m-1} & \cdot & u_{m-1,m-1} - \frac{1}{2} \\ u_{l,m} & u_{l+1,m} & u_{l+2,m} & \cdot & u_{m-1,m} \end{bmatrix}.$$

In the limit $N \to \infty$ we have u_{lm} for the ground state at $N = 2M$

$$u_{lm} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} e^{ik(l-m)} \mathrm{d}k = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{for } l = m \\ \frac{\sin \pi(l-m)/2}{\pi(l-m)} & \text{for } l \neq m \end{cases}$$

Then we have the longitudinal correlation function

$$\langle S_l^z S_m^z \rangle = \begin{cases} \frac{1}{4} & \text{for } l = m \\ -\left(1 - (-1)^{l-m}\right) \frac{1}{\pi^2 (l-m)^2} & \text{for } l \neq m \end{cases} \tag{1.29}$$

and a determinant expression of the transverse correlation function,

$$S_{xy}(m-l) = 2\left\langle S_l^- S_m^+ \right\rangle =$$

$$2^{m-l} \pi^{-(m-l)} \det \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & -\frac{1}{3} & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & \cdots \\ -\frac{1}{3} & 0 & 1 & 0 & 1 & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \\ \cdot & \cdot & -\frac{1}{3} & 0 & 1 & 0 \\ \cdot & \cdot & 0 & -\frac{1}{3} & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{1.30}$$

The determinant is represented by A_n^2 for $l-m=2n$ and A_nA_{n-1} for $l-m=2n-1$, where A_n is the determinant of an $n\times n$ matrix with elements $x_{i,j}=(-1)^{i-j}/(2(i-j)+1)$

$$A_n \equiv \det \begin{bmatrix} 1 & 1 & -\frac{1}{3} & ... & \frac{(-1)^n}{2n-3} \\ -\frac{1}{3} & 1 & 1 & ... & \\ . & . & . & ... & . \\ . & . & . & ... & . \\ . & . & -\frac{1}{3} & 1 & 1 \\ \frac{(-1)^{n-1}}{2n-1} & . & . & -\frac{1}{3} & 1 \end{bmatrix} \tag{1.31}$$

One can eliminate $x_{1,j}, j\geq 2$ by putting $x'_{i,j}=x_{i,j}-x_{i,1}x_{1,j}$ without changing the value of the determinant. The new elements are

$$\frac{4(i-1)(j-1)(-1)^{i-j}}{(2i-1)(2j-3)(2(i-j)+1)}, \quad j\geq 2$$

By this operation one gets the following recursion relation:

$$A_1=1, \quad A_n=\frac{((2n-2)!!)^2}{(2n-1)!!(2n-3)!!}A_{n-1} \tag{1.32}$$

Then we have

$$A_n=\prod_{j=1}^{n-1}\frac{(2n-2j)^{2j}}{(2n+1-2j)^{2j-1}} \tag{1.33}$$

If we define $B_n=(2/\pi)^nA_n$, the two-point function is given as

$$S_{xy}(2n)=B_n^2, \quad S_{xy}(2n-1)=B_nB_{n-1}$$

B_n satisfies:

$$\frac{B_{n+1}}{B_n}=\frac{2}{\pi}\prod_{j=1}^{n}\left(1-\left(\frac{1}{2j}\right)^2\right)^{-1}$$

Using $2/\pi=\prod_{j=1}^{\infty}(1-(2j)^{-2})$, we have:

$$\ln\frac{B_{n+1}}{B_n}=\sum_{j=n+1}^{\infty}\ln\left(1-(2j)^{-2}\right)\simeq -\frac{1}{4n} \tag{1.34}$$

Then we can expect that B_n behaves as $n^{-1/4}$. The two-point function $S_{xy}(n)$ decays as $n^{-1/2}$. On the other hand, $S_{zz}(n)$ decays as n^{-2}. Thus the correlation exponents are different for S_{zz} and S_{xy}. We find that two-point functions decay algebraically and not exponentially at zero temperature. At finite temperature these decay exponentially.

10.4.2 Lieb, Schultz and Mattis's Solution of XY model

(??? write it)

10.4.3 The isotropic XY model: Other Properties and Questions

Applications of 1D isotropic XY chain

(I'll write about them from the articles later)

Some famous papers about 1D isotropic XY chain and some very similar models

(??)

"Specific heat of the impure spin- $\frac{1}{2}XY$ chain" by G. Gildenblat

He obtains very nontrivial plots of heat capacity as function of h in

$$H = \sum_{j=1}^{N} J_j \left(S_j^x S_{j+1}^x + S_j^y S_{j+1}^y \right) + \sum_{j=1}^{N} h_j S_j^z \tag{1}$$

(see information about it in special note. Plots are nontrivial, results are not obvious!)

"Thermodynamics of dilute XY quantum chains" by M. F. Thorpe and S. Miyazima

In this article, the heat capacity and susceptibility as a function of temperature were obtained for the

$$H = J \sum_{i=1}^{r-1} \left(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y \right) + g\mu_B H \sum_{i=1}^{r} S_i^z. \tag{1}$$

(see information about it in special note. Plots are nontrivial, results are not obvious!)

Other nearly useless theoretical features of the isotropic XY model

Specific heat of XY model up to the h^4 (???)

This is a hard and useless question, since we can compute all numerically.
Still, it is a challenging theoretical question, about which I might think one day. There were many approximations before, so it is very not easy to trace back and see how to make the result more precise.

Historical overview of the isotropic XY model

(also, there were a lot of studies, so it is interesting to write about it)

10.4.4 1.2 The anisotropic XY model

We consider the anisotropic case of the XY model:

$$\mathscr{H} = \sum_{j=1}^{N} J_x S_j^x S_{j+1}^x + J_y S_j^y S_{j+1}^y - 2h \sum_{j=1}^{N} S_j^z \tag{1.35}$$

This is written in terms of $S^{\pm}$operators as follows:

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N} J \left(S_j^+ S_{j+1}^- + S_j^- S_{j+1}^+ \right) + J' \left(S_j^+ S_{j+1}^+ + S_j^- S_{j+1}^- \right)$$
$$- 2h \sum_{j=1}^{N} S_j^z, \quad J \equiv \frac{J_x + J_y}{2}, \quad J' \equiv \frac{J_x - J_y}{2} \tag{1.36}$$

This Hamiltonian changes the number of down-spins by two. Thus space is divided by the parity of number of down-spins. By the Jordan-Wigner transformation (1.7) we have

$$\begin{aligned}\mathscr{H} &= -\frac{J}{2}\left[-\alpha\left(c_1^\dagger c_N + c_N^\dagger c_1\right) + \sum_{j=1}^{N-1} c_{j+1}^\dagger c_j + c_j^\dagger c_{j+1}\right] \\ &\quad - \frac{J'}{2}\left[-\alpha\left(c_1^\dagger c_N^\dagger + c_N c_1\right) + \sum_{j=1}^{N-1} c_{j+1}^\dagger c_j^\dagger + c_j c_{j+1}\right] \\ &\quad - hN + 2h\sum_{j=1}^{N} c_j^\dagger c_j, \quad \alpha = \prod\left(1 - 2c_j^\dagger c_j\right)\end{aligned} \tag{1.37}$$

We can show that $\alpha^2 = 1$ and $[\mathscr{H}, \alpha] = 0$. The Hamiltonian and α are simultaneously diagonalized and the eigenvalue of α is ± 1. The Fourier transformation of these fermionic operators is

$$c_q = \frac{1}{\sqrt{N}}\frac{1-i}{\sqrt{2}}\sum_{k=1}^{N}\exp(-iqk)c_k, \quad q = 2\pi n/N \tag{1.38}$$

where n is integer (half-odd integer) for $\alpha = -1(+1)$.

$$\mathscr{H} = -hN + \sum_q{}'(2h - J\cos q)\left(c_q^\dagger c_q + c_{-q}^\dagger c_{-q}\right) + J'\sin q\left(c_q^\dagger c_{-q}^\dagger + c_{-q}c_q\right) \tag{1.39}$$

Here $\sum_q{}'$ means the sum over $0 < q < \pi$.

1.2.1 The subspace $\alpha = 1$

In this Hamiltonian, particles with momentum q and $-q$ are coupled. We apply the following transformation for fermion operators c_q and c_{-q},

$$\begin{aligned} c_q &= \cos\theta_q\eta_q + \sin\theta_q\eta_{-q}^\dagger, \quad c_{-q} = -\sin\theta_q\eta_q^\dagger + \cos\theta_q\eta_{-q} \\ \eta_q &= \cos\theta_q c_q - \sin\theta_q c_{-q}^\dagger, \quad \eta_{-q} = +\sin\theta_q c_q^\dagger + \cos\theta_q c_{-q}\end{aligned} \tag{1.40}$$

$Nq/2\pi$ is half-odd integer. The Hamiltonian (1.36) is transformed as

$$\begin{aligned}\mathscr{H} &= -hN + \sum_q{}' 2\sin^2\theta_q(2h - J\cos q) + 2\sin\theta_q\cos\theta_q J'\sin q \\ &\quad + \left[(2h - J\cos q)\cos 2\theta_q - J'\sin q\sin 2\theta_q\right]\left(\eta_q^\dagger\eta_q + \eta_{-q}^\dagger\eta_{-q}\right) \\ &\quad + \left[(2h - J\cos q)\sin 2\theta_q + J'\sin q\cos 2\theta_q\right]\left(\eta_q^\dagger\eta_{-q}^\dagger + \eta_{-q}\eta_q\right)\end{aligned} \tag{1.41}$$

The last term is removed if we put

$$\tan 2\theta_q = \frac{J'\sin q}{J\cos q - 2h} \tag{1.42}$$

Thus the Hamiltonian becomes

$$\mathscr{H} = \sum_q \epsilon(q) \left(\eta_q^\dagger \eta_q - \frac{1}{2} \right)$$
$$\epsilon(q) = \sqrt{(J\cos q - 2h)^2 + (J' \sin q)^2} \tag{1.43}$$

The lowest energy state $|\Psi\rangle$ must satisfy $\eta_q|\Psi\rangle = 0$. The following state satisfies this condition,

$$|\Psi\rangle = \prod_q{}' \left(\cos\theta_q + \sin\theta_q c_q^\dagger c_{-q}^\dagger \right) |0\rangle \tag{1.44}$$

As we are considering the case $\alpha = 1$, the total number of quasi particles must be even. So the number of states which belong to this subspace is not 2^N but $\sum_j C_{2j}^N = 2^{N-1}$.

1.2.2 The subspace $\alpha = -1$

The number of particles must be odd in this subspace. Then the Hamiltonian is the same form as (1.43) but $qN/2\pi$ must be an integer. The lowest energy state in this subspace is

$$|\Psi\rangle = c_0^\dagger \prod_q{}' \left(\cos\theta_q + \sin\theta_q c_q^\dagger c_{-q}^\dagger \right) |0\rangle \tag{1.45}$$

The general states are given by an even number of excitations from this state. The number of states is also 2^{N-1}. These states are orthogonal to each other and therefore all these states together form a complete set of wave vectors.

1.2.3 The free energy

Using the results of 1.2.1 and 1.2.2, one obtains the partition function of the system,

$$Z = \exp\left(\frac{\sum_q \epsilon(q)}{2T} \right) \frac{1}{2} \left\{ \prod_q \left(1 + e^{-\epsilon(q)/T} \right) + \prod_q \left(1 - e^{-\epsilon(q)/T} \right) \right\}$$
$$+ \exp\left(\frac{\sum_{q'} \epsilon\left(q'\right)}{2T} \right) \frac{1}{2} \left\{ \prod_{q'} \left(1 + e^{-\epsilon(q')/T} \right) - \prod_{q'} \left(1 - e^{-\epsilon(q')/T} \right) \right\} \tag{1.46}$$

where $qN/2\pi$ is a half-odd integer and $q'N/2\pi$ is an integer. In the thermodynamic limit the second term in $\{\ldots\}$ is much smaller than the first term and we obtain the free energy per site. The free energy is given by the logarithm of the partition function

$$f = -\frac{T}{N} \ln Z$$
$$= e_0 - \frac{T}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln \left(1 + \exp\left(-\sqrt{(J\cos q - 2h)^2 + (J' \sin q)^2}/T \right) \right) \mathrm{d}q \tag{1.47}$$

Here e_0 is the ground state energy per site

$$e_0 = -\frac{1}{4\pi}\int\limits_{-\pi}^{\pi}\sqrt{(J\cos q - 2h)^2 + (J'\sin q)^2}\ \mathrm{d}q$$

Effects of anisotropy of 1D spin model

(есть инфа в интернете про это, пока не думал об этом. понадобится - впишу)

10.4.5 Grand potential and GF method for anisotropic XY model

(тут будет та странная теория из ЛШ. пока ее не понимаю, потом напишу её, все-таки с ней тоже можно двигаться, но вопросов в ее использовании пока очень много, поэтому не думаю про нее особо.)

Green's function for XY model's thermodynamics (???)

Discussion about applicability of GF for spin chains

(??? I'll discuss all about it here and write what I understand.)
(??? is it a good method??? maybe no because people don't use it)

10.5 Fundamentals of 2D spin model

(тут самые общие основы и самые самые известные модели. другие известные модели - следующая часть, в для полноты - огромные книги про это написаны, в дополнительных частях что-то мб напишу, но если буду заниматься - с отдельной записи начну.)

10.5.1 General ideas about 2D spin models

Is it important to know 2D spin models?

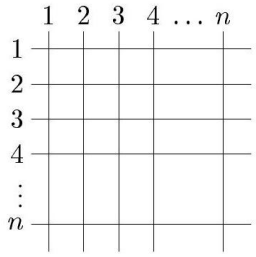
There are very special mathematical methods, which is hard to understand and they are not much used and it is nearly impossible to generalize them. So, maybe it is not an important part of statistical physics. But here, there are genius ideas and genius solution, so it is a very beautiful part of science.
(write the answer better)

Как нужно видеть мир, чтобы решение 2D модели Изинга было очевидным

(оставшийся вопрос, но пока не занимаюсь ответом на него, вряд ли многие это знают.)

Теория по Белавину Кулаковскому

Рассмотрим двумерную квадратную решетку, образованную пересечением m горизонтальных и n вертикальных прямых. Полное число узлов в решетке обозначим через N. Обычно мы будем рассматривать случай $m = n$, поэтому $N = n^2$. Каждый узел задается вектором $x = (x_1, x_2)$. Будем считать, что в каждом узле x расположена частица. Состояние частицы в узле x определяется величиной σ_x, называемой спином, которая может принимать два значения ± 1. Спины тогда можно представлять себе как стрелочки, торчащие перпендикулярно плоскости решетки, соответственно вверх или вниз. Таким образом, на решетке задана функция σ_x. Так введенная модель носит название двумерной модели Изинга.



Совокупность значений всех N спинов решетки σ назовем конфигураццией или состоянием системы. Поскольку каждый спин может принимать два значения, и все спины не зависят друг от друга, мы, таким образом, получаем 2^N различных конфигураций.

Энергией состояния σ назовем функционал

Рис. 3.1.

$$E(\sigma) = -J \sum_{(x,y)} \sigma_x \sigma_y - H \sum_x \sigma_x.$$

В первом слагаемом суммирование ведется по всем парам соседних узлов (x, y), во втором - по всем узлам решетки $x.J, H$ - некоторые параметры.

В 1901 году Гиббсом было получено так называемое каноническое распределение (его также часто называют распределением Гиббса), играющее важнейшую роль в статистической физике. Суть его заключается в том, что статистическое распределение любого макроскопического тела, являющегося сравнительно малой частью некоторой большой замкнутой системы, определяется выражением

$$w_n = A \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right)$$

где w_n есть вероятность того, что система находится в состоянии n, E_n - энергия этого состояния, T - абсолютная температура. Мы видим, что вероятность уменьшается с ростом E_n. Поэтому система большую часть времени проводит в состоянии с наименьшей энергией.

В частности, если J и H в выражении (3.1) положительны, модель Изинга описывает идеализированную физическую систему - двумерный ферромагнетик. Решетка модели соответствует кристаллической решетке магнетика, спины изображают магнитные моменты атомов кристалла. Параметрам J и H можно придать физический смысл: H - это напряженность внешнего магнитного поля, перпендикулярного плоскости решетки, J характеризует обменное взаимодействие магнитных моментов. В основном состоянии все спины направлены в одну сторону, что приводит к возникновению ненулевого магнитного момента всего кристалла.

Используя математический аппарат статфизики, можно, как говорят, решить модель Изинга, то есть найти связи между макроскопическими величинами, характеризующими систему, такими как температура, теплоемкость, полный магнитный момент.

Величина

$$Z_N = \sum_\sigma e^{-E(\sigma)/T} = \sum_\sigma \exp\left(K \sum_{(x,y)} \sigma_x \sigma_y + h \sum_x \sigma_x\right)$$

где $K = J/T, h = H/T$, называется статистической суммой (или статсуммой). Здесь суммирование ведется по всем возможным состояниям системы.

Через Z_N выражаются все термодинамические функции. В частности, свободная нергия определяется следующим образом:

$$F_N = -T \ln Z_N$$

Весом состояния σ называется величина (3.2), в которой нормировочная постоянная A положена равной Z_N^{-1}.

$$W(\sigma) = Z_N^{-1} e^{-E(\sigma)/T}$$

Сумма весов по всем состояниям равна 1.

Для любой функции состояния $X(\sigma)$ можно определить ее среднее)математическое ожидание), взяв сумму с весами по всем состояниям:

$$\langle X(\sigma) \rangle = \sum_{\sigma} X(\sigma) W(\sigma)$$

Важные примеры средних:

а) Средняя энергия $U = \langle E(\sigma) \rangle$.

б) Намагниченность $m_N = \langle M(\sigma) \rangle / N$, где $M(\sigma) = \sum\limits_x \sigma_x$.

Имеет место следующее тождество для средней энергии:

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right).$$

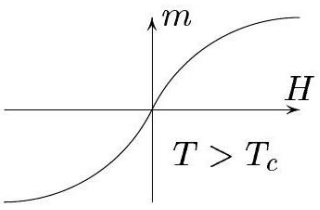
Среднее вида $\langle \sigma_{x_1} \sigma_{x_2} ... \sigma_{x_M} \rangle$ называется M - точечной корреляционной функцией.

Термодинамический предел по Белавину Кулаковскому

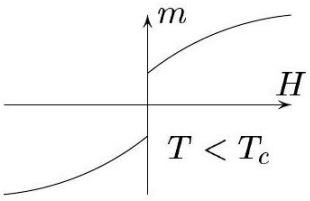
Из интуитивных соображений в физике делается вывод о существовании так называемых термодинамических пределов. Рассматриваются решетки все больших размеров и осуществляется предельный переход при $N \to \infty$:

$$\varepsilon = \lim_{N \to \infty} \frac{\langle E(\sigma) \rangle}{N}, \quad f = \lim_{N \to \infty} \frac{F}{N}, \quad m = \lim_{N \to \infty} m_N$$

При этом считается, что большая решетка получается из меньшей как бы наращиванием узлов по краям меньшей, а термодинамические пределы не зависят от того, как именно происходит это наращивание. В частности, предел будет тем же, если мы рассмотрим вместо квадратной решетки $n \times n$ решетку $n_1 \times n_2$, где n_1 и n_2 стремятся к бесконечности независимо друг от друга.



а)



б)

Рис. 3.2.

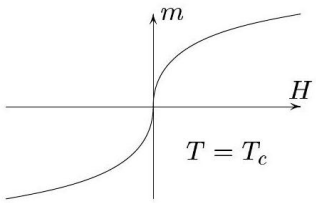


Рис. 3.3.

Например, предполагается существование термодинамического предела корреляционных функций $\langle \sigma_{x_1} \sigma_{x_2} ... \sigma_{x_M} \rangle$, и этот предел зависит только от взаимного расположения узлов решетки $x_1, ..., x_M$. На самом деле такая ситуация осуществляется, если в системе нет дальнего порядка. В общем случае в зависимости от граничных условий могут существовать разные термодинамические пределы.

Для ферромагнетиков характерно явление спонтанной намагниченности. При достаточно высокой температуре T зависимость намагниченности m от внешнего магнитного поля H такова, что при уменьшении H до нуля m также падает до нуля (рис. 3.2а). Если же температура меньше некоторой критической температуры $T < T_c$, то даже в отсутствие магнитного поля ($H = 0$) намагниченность отлична от нуля (рис. 3.2б). Ее величина и называется спонтанной намагниченностью m_0, а критическая температура T_c называется температурой Кюри.

В точке $T = T_c$ в отсутствие магнитного поля намагниченность m равна нулю, однако, производная $\chi = \partial m / \partial H$ (восприимчивость), обращаясь в бесконечность, терпит в этой точке разрыв (рис. 3.3).

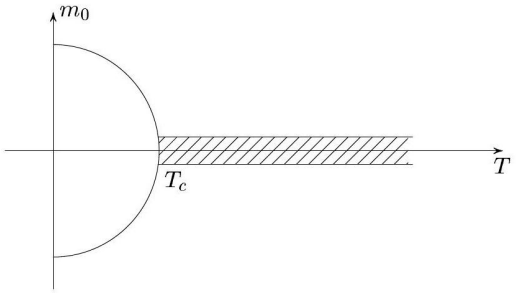


Рис. 3.4.

На рис. 3.4 показана зависимость спонтанной намагниченности от температуры. В точке $T = T_c$ имеет место фазовый переход второго рода, который и будет главным предметом нашего изучения. Он характеризуется тем, что термодинамические функции либо их производные как функции H и T имеют особенности)обращаются в бесконечность) в точке фазового перехода ($T = T_c, H = 0$).

Возникает естественный вопрос: «Может ли статистическая физика объяснить эти сингулярности?»

Если взять большое, но конечное N, никаких сингулярностей в модели Изинга не возникает, поскольку все функции, определенные нами, являются аналитическими. Сингулярности появляются при переходе к термодинамическому пределу.

В одномерной модели, решенной Изингом в 1925 году расходимости отсутствуют даже после предельного перехода. Это обстоятельство вызывало сомнения в том, что решеточные модели смогут объяснить существование критической точки.

Только в 1944 году, после блестящего решения Онсагером двумерной модели Изинга, стало ясным, что решеточные модели действительно являются мощнейшим средством

изучения фазовых переходов второго рода. Однако не будем забегать вперед и рассмотрим сейчас одномерную модель, поскольку в процессе ее решения мы введем ряд понятий, играющих важнейшую роль во всем дальнейшем изложении.

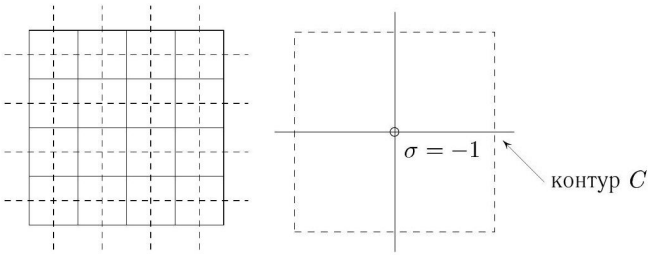
10.5.2 Low-Temperature Expansion of 2D Ising

Теория

Рассмотрим двумерную модель Изинга вне магнитного поля, то есть при $h = 0$. Будем накладывать тороидальные граничные условия, то есть отождествлять узлы, принадлежащие противоположным границам. Статсумма имеет вид:

$$Z = \sum_{\sigma} \exp\left(K \sum_{(x,y)} \sigma_x \sigma_y\right).$$

Центры граней нашей решетки $\mathcal{L}$ образуют новую решетку $\mathcal{L}^*$ (рис. 3.6), называемую дуальной решеткой.



Тут сплошной линией показана решетка $\mathcal{L}$, пунктирной - дуальная решетка $\mathcal{L}^*$.

Пусть M - число всех соседних пар, то есть количество ребер в решетке $\mathcal{L}$, N - число всех узлов. Тогда $M = 2N$ в случае тороидальных граничных условий, потому что у каждого узла есть 4 ребра, однако каждое ребро соответствует двум узлам, так что всего разных ребер получается $4N/2 = 2N$. В случае незамкнутой решетки $M = 2N - n - m$, где n, m - суммарное число узлов слева и справа по бокам. Потому что у нас число ребров равно сумме ребер для центральных узлов и для боковых. Для центральных $(N - m - n)$ имеется $2(M - m - n)$ ребер, а для боковых - столько же, сколько узлов $(m + n)$.

В статсумме выделим вклад суммы от нуля:

$$\begin{aligned} Z = \sum_{\sigma} e^{K\sum[(\sigma_x\sigma_y - 1) + 1]} &= e^{KM} \sum_{\sigma} e^{K\sum(\sigma_x\sigma_y - 1)} \\ &\equiv e^{KM} X(\sigma) \end{aligned}$$

где $X(\sigma) := e^{K\sum(\sigma_x\sigma_y - 1)}$.

Состояния системы можно упорядочить естественным образом.

1) Существуют два состояния, в которых все спины направлены в одну сторону. Для них все $\sigma_x\sigma_y = 1$ и, следовательно,

$$X(\sigma) := e^{K\sum(\sigma_x\sigma_y - 1)} = 1$$

2) Существуют состояния, в которых один какой-то спин направлен в одну сторону, а остальные - в противоположную. Число таких состояний равно N. Для таких состояний $X(\sigma) = \left(e^{-2K}\right)^4$. Поставим в соответствие каждому такому состоянию замкнутый контур C на дуальной решетке вокруг того узла, в котором расположен перевернутый спин (рис. 3.7). Легко видеть, что $X(\sigma) = \kappa^{l(C)}$, где $l(C)$ - длина контура, а $\kappa = e^{-2K}$.

3) Существуют состояния с двумя перевернутыми спинами. И в этом случае можно поставить в соответствие состоянию контур на дуальной решетке. Здесь имеются две возможности (см. рис. 3.8). И так далее.

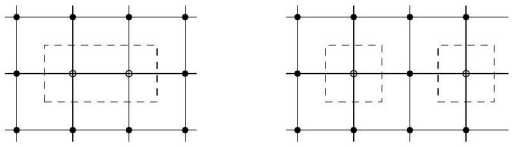


Рис. 3.8.

Заметим, что произвольному замкнутому (не обязательно связанному) контуру C на дуальной решетке $\mathcal{L}^*$ отвечают две конфигурации σ, причем

$$X(\sigma) = \kappa^{l(C)}.$$

Еще раз подчеркнем, что мы понимает под словом «контур»не обязательно связанный контур. Важно только то, что он должен быть замкнутым.

Таким образом,

$$Z_{\text{low}} = e^{MK} \sum_C \left(e^{-2K}\right)^{l(C)}$$

где C - замкнутые контуры на дуальной решетке, а $\kappa := e^{-2K}$.

Такое разложение статсуммы называется низкотемпературным, поскольку оно хорошо сходится при малых $T(K = J/T \gg 1)$.

10.5.3 High-Temperature Expansion of 2D Ising

(??? пока не понял на самом деле, в чем идея???? в более хорошем месте прочитаю это, у Белавина очень плохо это понятно.)

Теория

Другое представление для $Z = \sum_\sigma \exp\left(K \sum_{(x,y)} \sigma_x \sigma_y\right)$ можно получить, воспользовавшись разложением сомножителя, отвечающего одному ребру решетки $\mathcal{L}$

$$e^{K\sigma_x\sigma_y} = \operatorname{ch} K + \sigma_x\sigma_y \operatorname{sh} K = \operatorname{ch} K \left(1 + \sigma_x\sigma_y \operatorname{th} K\right)$$

Тогда

$$Z = (\operatorname{ch} K)^M \sum_\sigma \prod_{(x,y)} \left(1 + \sigma_x\sigma_y \operatorname{th} K\right).$$

Разложим произведение по степеням $\operatorname{th} K$:

$$\prod_{(x,y)} \left(1 + \sigma_x\sigma_y \operatorname{th} K\right) = 1 + a_1 \operatorname{th} K + a_2 \operatorname{th}^2 K + \ldots + a_M \operatorname{th}^M K.$$

(???? тут ключевые рассуждения и я их нихрена не понял.) Каждый член в этой сумме может быть представлен графически следующим образом: проводим линию вдоль ребра (x, y), если из соответствующего множителя выбирается слагаемое $\sigma_x\sigma_y \operatorname{th} K$. Если же выбирается 1, то линия не проводится. Такие контура чаще всего не замкнутые. Выполнив эту операцию для всех ребер, получим контур на самой решетке $\mathcal{L}$ (не на дуальной). Коэффициент a_1 есть сумма по всем ребрам (x, y) решетки произведений $\sigma_x\sigma_y$ (произведений спинов на концах контура). Аналогично, коэффициент a_i есть сумма по всем контурам длины i на решетке $\mathcal{L}$ (не обязательно связным) произведений спинов на

концах контура (для замкнутых контуров в сумму входит 1, вне зависимости от того, какая рассматривается конфигурация). (???? почему???)

При суммировании коэффициентов a_i по всем конфигурациям сократятся слагаемые, отвечающие незамкнутым контурам. (????????)

Получим

$$Z_{\text{high}} = (\operatorname{ch} K)^M 2^N \sum_C (\operatorname{th} K)^{l(C)} = (\operatorname{ch} K)^M 2^N \sum_C \kappa^{l(C)}$$

где сумма берется по всем замкнутым контурам на $\mathcal{L}$, а $\kappa := \operatorname{th} K$. Такое разложение называется высокотемпературнымм, поскольку оно хорошо сходится при больших $T(K = J/T \ll 1)$.

10.5.4 Peierls Argument (???)

Теория

(заботаю скоро его!!!)

10.5.5 Mean-Field Method for 2D Ising

Теория

10.5.6 Kramers–Wannier Duality

Теория

Пусть ψ - свободная энергия на один узел решетки, то есть

$$-\psi(K) = \lim_{N\to\infty} \frac{\ln Z_N}{N}$$

Суммы $\sum_C \kappa^{l(C)}$ в высокотемпературном и низкотемпературном разложениях:

$$Z_{\text{high}} = (\operatorname{ch} K)^M 2^N \sum_C (\operatorname{th} K)^{l(C)}$$

где сумма берется по всем замкнутым контурам на $\mathcal{L}$.

$$Z_{\text{low}} = e^{MK} \sum_C \left(e^{-2K}\right)^{l(C)}$$

где C - замкнутые контуры на дуальной решетке, а $\kappa := e^{-2K}$.

Они похожи, но в одном случае сумма берется по всем замкнутым контурам на решетке $\mathcal{L}$, а в другом - по всем замкнутым контурам на дуальной ей решетке $\mathcal{L}^*$. Для квадратных решеток конечного размера $\mathcal{L}$ и $\mathcal{L}^*$ различаются на границе. При переходе к термодинамическому пределу, когда обе решетки становятся бесконечными, этим различием можно пренебречь. В этом пределе $M/N \to 2$, подставим $M = 2N$, возьмем логарифм, сумму выделим как отдельную функцию, приравняем два выражения, потому что они - вид одной и той же функции. Получим так называемое соотношение дуальности:

$$-\psi(K) = 2K + \Phi\left(e^{-2K}\right) = \ln\left(2\operatorname{ch}^2 K\right) + \Phi(\operatorname{th} K)$$

где

$$\Phi(\kappa) := \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln\left(\sum_C \kappa^{l(C)}\right).$$

Определим переменную K^* соотношением

$$K^*: \qquad \operatorname{th} K^* = e^{-2K}$$

Его можно написать в более симметричной форме, которая ясно показывает симметрию этого соотношения относительно замены K на K^* и наоборот:

$$\operatorname{sh} 2K^* \operatorname{sh} 2K = 1$$

(??????? я хз, как вывести его, у меня не получилось.) В дальнейшем мы всегда будем считать, что величины K и K^* связаны этим соотношением. Заметим, что если K велико, то K^* мало.

Теперь можно исключить Φ записав,

$$-\psi(K) = 2K + \Phi\left(e^{-2K}\right) = \ln\left(2\operatorname{ch}^2 K\right) + \Phi(\operatorname{th} K)$$
$$-\psi(K) = 2K + \Phi\left(e^{-2K}\right) = \ln\left(2\operatorname{ch}^2 K\right) + \Phi(\operatorname{th} K)$$

$$\psi\left(K^*\right) = \psi(K) + 2K - \ln\left(2\operatorname{ch}^2 K^*\right)$$

Тут мы приравняли $\Phi(\operatorname{th} K^*) = \Phi(e^{-2K})$.

В критической точке свободная энергия является неаналитической функцией T, а следовательно, и K. Допустим, что при $K = K_c$ имеется критическая точка, но тогда при $K^* = K_c$ функция ψ также будет неаналитична. Если мы предположим, что существует лишь одна критическая точка, то $K = K^*$, тогда в равенстве дуальности $\psi(K)$ сокращается и получаем уравнение для критической точки:

$$2K = \ln\left(2\operatorname{ch}^2 K\right)$$

(????? почему не восользоваться бы $\operatorname{th} K^* = e^{-2K}$???? там в итоге другое решение получается ведь????)

Последнее равенство тоже можно переписать в симметричной форме:

$$\operatorname{sh}^2 2K_c = 1$$

(????? тоже как бы, я хз, каким образом это получается????)

10.5.7 Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition

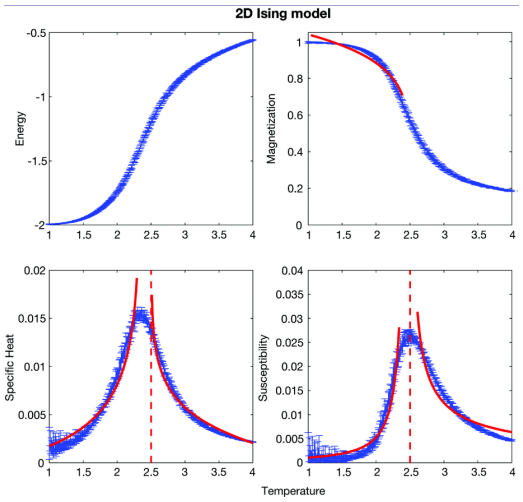
(I'll write about BKT here later, currenlty I haven't been working with it much yet)

10.5.8 2D Ising Model: Numerical Simulations

(below I'll discuss how to use different methods)

Overview of the results of the numerical simulations

(main formulas!)



(??? я очень сомневаюсь в этом графике, там фазовый переход же должен быть)

10.5.9 Vdovichenko's Solution by Belavin, Kulakovskii

В настоящее время не существует ни одного (?? аналитического????) решения двумерной модели Изинга с отличным от нуля магнитным полем. Тем не менее, эта модель содержит важные предпосылки, оправдывающие ее использование в качестве модели магнетика, а именно ненулевые короткодействующие взаимодействия и наличие критической точки.

Идея решения Вдовиченко

В этом разделе мы приводим решение двумерной модели Изинга в отсутствие магнитного поля, принадлежащее Вдовиченко. Из существующих решений оно, по-видимому, наиболее простое. Суть его заключается в сведении статистической суммы в высокотемпературном приближении, $Z_{N\text{high}} = \left(\operatorname{ch}^2 K\right)^M 2^N \sum\limits_C \kappa^{l(C)}$, где $\kappa = \operatorname{th} K$ к спектру некоторого бесконечного оператора, который легко вычисляется.

В статсумме $Z_{N\text{high}}$ суммирование ведется по замкнутым контурам C на решетке $\mathcal{L}$, то есть таким подмножествам ребер $\mathcal{L}$, у которых в каждом узле сходится четное число ребер. Используя это обстоятельство, можно ввести более удобное графическое представление.

Пусть по решетке $\mathcal{L}$ блуждает частица, оставляя за собой след. Рассматриваем только замкнутые траектории частицы, представляющие из себя совокупность одной или нескольких замкнутых петель. Единственным ограничением, которое мы накладываем, является отсутствие «клювов»- таких участков пути, на которых частица проходит какое-то ребро и тут же возвращается обратно.

Замкнутому контуру C на решетке $\mathcal{L}$ (не обязательно связному) можно поставить в соответствие такие траектории частицы, от которых остается след в виде Этого контура. Для контуров с самопересечениями такое представление неоднозначно. Например, контуру на рис. 3.9 можно сопоставить три разные пути частицы: одна или две петли без самопересечений и одна петля с самопересечением.

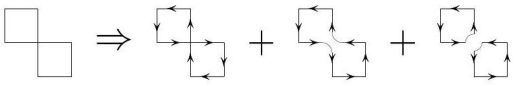


Рис. 3.9.

Пути не различаются ориентацией или последовательностью прохождения перекрестков. Важен лишь качественный характер пути (который остается, когда точка начинает двигаться не строго по линиям сетки и срезать углы).

Пусть $l(\Gamma)$ - длина пути Γ. Сумму по контурам на решетке

$$\Sigma = \sum_C \kappa^{l(C)}$$

можно выразить через сумму по всевозможным путям чернильной точки, если для каждого пути ввести множитель $(-1)^\nu$, где $\nu = \nu(\Gamma)$ - число самопересечений данного пути:

$$\Sigma = \sum_\Gamma (-1)^{\nu(\Gamma)} \kappa^{l(\Gamma)}.$$

Заметим, что в правой части (3.10) фигурируют члены, не соответствующие никаким кривым в исходной сумме.

Но фактически они выпадают из суммы: при построении соответствующих такому графику петель получающиеся совокупности войдут в сумму с противоположными знаками и взаимно сократятся.

Для дальнейшего нам понадобится следующая лемма.

Лемма.

Пусть γ - связная замкнутая петля на Плоскости, имеющая ν точек самопересечения, а полный угол поворота касательной при обходе γ равен $2\pi(n+1)$. Тогда

$$(-1)^n = (-1)^\nu$$

Сопоставим каждому узлу, через который проходит траектория, множитель $e^{i\varphi/2}$, где φ - угол поворота касательной в нем ($\varphi = 0, \pm\pi/2$). Тогда после обхода петли полный множитель будет равным $(-1)^{\nu+1}$. Если же путь несвязный, то в результате мы получаем множитель $(-1)^{m+s}$, где s - число компонент, а $m = \sum \nu$.

Преобразование статсуммы (???)

Таким образом, вместо того, чтобы учитывать число пересечений, можно каждый узел в петле брать с весом $e^{i\varphi/2}$, а для всего пути ввести еще множитель $(-1)^s$:

$$\Sigma = \sum_\Gamma (-1)^{s(\Gamma)} \prod_{x\in\Gamma} e^{i\varphi_x/2} \kappa^{l(\Gamma)}.$$

Обозначим через $F_l^{(1)} \equiv F_l$ сумму по всем одиночным петлям длины l, причем каждая петля входит с множителем $e^{i\varphi_x/2}$ на каждый узел в ней:

$$F_l^{(1)} = \sum_{l(\Gamma)=l} \prod_{x\in\Gamma} e^{i\varphi_x/2}.$$

Тогда для аналогичной суммы $F_l^{(2)}$ по путям, имеющим две компоненты связности, будем иметь

$$F_l^{(2)} = \frac{1}{2!} \sum_{l_1+l_2=l} F_{l_1}^{(1)} F_{l_2}^{(1)}$$

Тонким местом в этом утверждении является возможность совпадения участков компонент пути (рис. 3.10). Но такие вклады сокращаются путем, описанным выше.

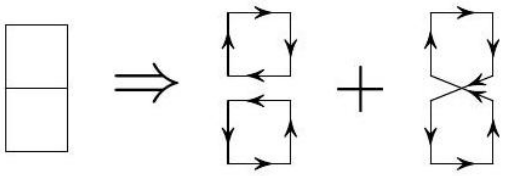


Рис. 3.10.

Далее, для путей, имеющих s компонент связности, получим

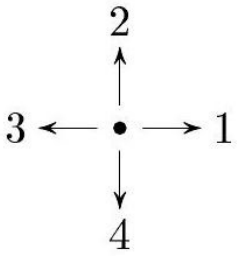
$$F_l^{(s)} = \frac{1}{s!} \sum_{l_1+\ldots+l_s=l} F_{l_1}^{(1)} \ldots F_{l_s}^{(1)}.$$

В итоге сумма по всем петлям принимает вид (петли с числом узлов больше N не дают вклада в сумму, так как обязательно содержат повторяющиеся связи).

$$\begin{aligned}\Sigma &= \sum_{s=0}^{\infty}(-1)^s \frac{1}{s!} \sum_{l_1,\ldots,l_s=1}^{\infty} \kappa^{l_1+\ldots+l_s} F_{l_1} \ldots F_{l_s} = \\ &= \sum_{s=0}^{\infty}(-1)^s \frac{1}{s!} \left(\sum_{l=1}^{\infty} \kappa^l F_l \right)^s = \\ &= \exp\left(-\sum_{l=1}^{\infty} \kappa^l F_l \right).\end{aligned}$$

Как видно, для того чтобы вычислить Σ, необходимо и достаточно уметь вычислять F_l - сумму по всем одиночным петлям длины l.

Свяжем с каждым узлом решетки четыре возможные направления выхода из него, перенумеровав их специальным индексом ν (рис. 3.11).



Через $W_L(n, m, \nu)$ обозначим сумму по связным путям длины L, соединяющим некоторый заданный узел $x_0 = (n_0, m_0, \nu_0)$ с узлом $x = (n, m, \nu)$. В этой сумме учитываются множители $e^{i\varphi/2}$ во всех узлах пути, начиная с узла, следующего за x_0 и кончая узлом x. Угол φ_x есть изменение направления при переходе к следующей связи. Последний шаг, приводящий в узел n, m, ν, не должен происходить в направлении, противоположном ν.

В частности, $W_L(n_0, m_0, \nu_0)$ есть количество замкнутых путей длины L.

Искомая сумма F_l выражается через W_l следующим образом:

$$F_l = \frac{1}{2l} \sum_{x \in \mathcal{L}} \sum_{\mu=1}^{\infty} W_l(x, \mu | x, \mu)$$

Появление $2l$ в знаменателе объясняется тем, что каждая петля является элементом $2l$ различных сумм вида $W_l(x, \mu|x, \mu)$, а именно: x пробегает l узлов, и, кроме того, возможны два направления обхода петли.

Фиксируем некоторое начало траектории (x_0, μ_0). Тогда можно выразить суммы по путям длины $l+1$ через суммы по путям длины l:

$$W_{l+1}(n,m,1) = W_l(n-1,m,1) + e^{-i\pi/4}W_l(n,m-1,2) + e^{i\pi/4}W_l(n,m+1,4)$$
$$W_{l+1}(n,m,2) = e^{i\pi/4}W_l(n-1,m,1) + W_l(n,m-1,2) + e^{-i\pi/4}W_l(n+1,m,3)$$
$$W_{l+1}(n,m,3) = e^{i\pi/4}W_l(n,m-1,2) + W_l(n+1,m,3) + e^{-i\pi/4}W_l(n,m+1,4)$$
$$W_{l+1}(n,m,4) = e^{-i\pi/4}W_l(n-1,m,1) + e^{i\pi/4}W_l(n+1,m,3) + W_l(n,m+1,4)$$

Вводя матрицу коэффициентов Λ, можно записать эту систему в виде

$$W_{l+1}(x,\mu) = \sum_{y,\eta} \Lambda(x,\mu|y,\eta) W_l(y,\eta)$$

Матричный элемент $\Lambda(x,\mu|y,\eta)$ равен нулю, если узлы x и y не являются соседними.

Λ не зависит от начала пути (x_0,μ_0). Следовательно, если мы рассмотрим матрицы $\mathcal{W}_l$ с элементами $W_l(x,\mu|x_0,\mu_0)$, то получим для них рекуррентную формулу, обобщающую (3.14):

$$\mathcal{W}_{l+1} = \Lambda \mathcal{W}_l$$

Согласно формуле (3.12),

$$F_l = \frac{1}{2l} \operatorname{Tr} \mathcal{W}_l = \frac{1}{2l} \operatorname{Tr} \Lambda^l \mathcal{W}_0$$

Поскольку $\mathcal{W}_0$ - единичная матрица, получим

$$F_l = \frac{1}{2l} \operatorname{Tr} \Lambda^l = \frac{1}{2l} \sum_i (\lambda_i)^l ,$$

где λ_i - собственные значения Λ.

Итак, F_l, а, следовательно, и сумма Σ, выражаются через собственные значения оператора, представленного матрицей Λ:

$$\Sigma = \exp\left(-\sum_{l=1}^{\infty} \kappa^l F_l\right) = \exp\left(-\sum_{l=1}^{\infty} \frac{\kappa^l}{2l} \operatorname{Tr} \Lambda^l\right) =$$
$$= \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_i \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\kappa\lambda_i)^l}{l}\right) = \exp\left(\frac{1}{2}\sum_i \ln(1-\kappa\lambda_i)\right) =$$
$$= \prod_i (1-\kappa\lambda_i)^{1/2} = (\det(E-\kappa\Lambda))^{1/2}$$

(здесь E - единичная матрица).

Для того, чтобы вычислить собственные значения Λ, перейдем к представлению Фурье)считаем, что решетка квадратная):

$$W_l(x,\mu) = \sum_p W_l(p,\mu) e^{2\pi i p x/\sqrt{N}}$$

где $p = (p_1, p_2), px = p_1 n + p_2 m$. Подставляя разложение (3.16) в (3.13), получим систему рекуррентных соотношений на $W_l(p,\mu)$. Матрица этой системы имеет блочно-диагональный вид

$$\Lambda(p,\mu|q,\eta) = \delta_{p,q}\Lambda_p(\mu,\eta)$$

с блоками

$$\Lambda_p(\mu,\eta)=\begin{pmatrix} \beta^{p_1} & \alpha^{-1}\beta^{p_2} & 0 & \alpha\beta^{p_2} \\ \alpha\beta^{p_1} & \beta^{p_2} & \alpha^{-1}\beta^{-p_1} & 0 \\ 0 & \alpha\beta^{p_2} & \beta^{-p_1} & \alpha^{-1}\beta^{-p_2} \\ \alpha^{-1}\beta^{p_1} & 0 & \alpha\beta^{-p_1} & \beta^{-p_2} \end{pmatrix}$$

где обозначено $\alpha=e^{i\pi/4}, \beta=e^{2\pi i/\sqrt{N}}$.

Тогда оператор $E-\kappa\Lambda$ в этом представлении также имеет блочнодиагональный вид с блоками

$$\begin{pmatrix} 1-\kappa\beta^{p_1} & -\kappa\alpha^{-1}\beta^{p_2} & 0 & -\kappa\alpha\beta^{p_2} \\ -\kappa\alpha\beta^{p_1} & 1-\kappa\beta^{p_2} & -\kappa\alpha^{-1}\beta^{-p_1} & 0 \\ 0 & -\kappa\alpha\beta^{p_2} & 1-\kappa\beta^{-p_1} & -\kappa\alpha^{-1}\beta^{-p_2} \\ -\kappa\alpha^{-1}\beta^{p_1} & 0 & -\kappa\alpha\beta^{-p_1} & 1-\kappa\beta^{-p_2} \end{pmatrix}.$$

Определитель оператора $E-\kappa\Lambda$ есть произведение определителей составляющих его блоков. Поэтому

$$\Sigma=\prod_p D_p^{1/2}$$

где

$$D_p=\left(1+\kappa^2\right)^2-2\kappa\left(1-\kappa^2\right)\left(\cos\frac{2\pi p_1}{\sqrt{N}}+\cos\frac{2\pi p_2}{\sqrt{N}}\right).$$

Преобразование свободной энергии

В итоге для статсуммы получается формула

$$Z_N=\left(2\,\mathrm{ch}^2\,K\right)^N\prod_p D_p^{1/2}$$

Тогда свободная энергия на узел решетки есть

$$\begin{aligned} f&=-T\lim_{N\to\infty}\frac{\ln Z_N}{N}= \\ &=-T\lim_{N\to\infty}\left(\ln\left(2\,\mathrm{ch}^2\,K\right)+\frac{1}{2N}\sum_p\ln D_p\right). \end{aligned}$$

В термодинамическом пределе сумма по импульсам переходит в интеграл. Для того, чтобы осуществить этот переход, мы вводим переменные

$$w_1=\frac{2\pi p_1}{\sqrt{N}},\quad w_2=\frac{2\pi p_2}{\sqrt{N}}$$

так, что выполняется следующее соотношение на элемент объема:

$$1=dp_1dp_2=\frac{N}{(2\pi)^2}dw_1dw_2$$

)п пределе w_1, w_2 - непрерывные переменные, меняющиеся от нуля до 2π).

В новых переменных выражение для D_p имеет вид

$$D_p=\left(\kappa^2+2\kappa-1\right)^2+4\kappa\left(1-\kappa^2\right)\left(\sin^2\frac{w_1}{2}+\sin^2\frac{w_2}{2}\right)$$

Кроме того, вспомним, что $\kappa = \operatorname{th} K$ и, следовательно,

$$-\ln\left(2\operatorname{ch}^2 K\right) = \ln\left(\frac{1-\kappa^2}{2}\right).$$

Окончательно, для свободной энергии получаем формулу

$$f = T\ln\left(\frac{1-\kappa^2}{2}\right) - \frac{T}{8\pi^2}\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{2\pi}\ln\left(\left(\kappa^2+2\kappa-1\right)^2 + 4\kappa\left(1-\kappa^2\right)\left(\sin^2\frac{w_1}{2}+\sin^2\frac{w_2}{2}\right)\right)dw_1dw_2.$$

Функция $f(T)$ может иметь особую точку только при условии, что величина

$$\left(\kappa^2+2\kappa-1\right)^2 + 4\kappa\left(1-\kappa^2\right)\left(\sin^2\frac{w_1}{2}+\sin^2\frac{w_2}{2}\right)$$

обращается в нуль в некоторой точке области интегрирования Минимальное значение этого выражения как функции от w_1, w_2 есть

$$\left(\kappa^2+2\kappa-1\right)^2$$

Оно достигается при $\sin(w_1/2) = \sin(w_2/2) = 0$. Выражение (3.18) имеет минимум, в котором оно обращается в нуль лишь при одном (положительном) значении $\kappa = \kappa_c = \sqrt{2}-1$. Соответствующая температура и является точкой фазового перехода.

В интеграле (3.17) неаналитичность имеет только интеграл, основной вклад в который вносит окрестность $w_{1,2} = 0$. Поэтому

$$f = g(\varepsilon) - \frac{T}{8\pi^2}\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{2\pi}\ln\left(c\varepsilon^2 + A(\varepsilon)\left(w_1^2+w_2^2\right)\right)dw_1dw_2,$$

где $\varepsilon = \kappa - \kappa_c$, а функция $g(\varepsilon)$ аналитична при $\varepsilon = 0$. Можно произвести интегрирование по w_i и получить, что

$$f \approx g_1(\varepsilon) + c\varepsilon^2\ln(\varepsilon)$$

В результате находим поведение теплоемкости при $T - T_c \ll T_c$:

$$C \propto \ln(T - T_c)$$

Оно вообще верное (????)

10.5.10 Kaufman's Solution by Belavin, Kulakovskii

(мб сделаю отдельным разделом, оно огромнейшее.)

Здесь мы приводим еще одно точное решение двумерной модели Изинга, принадлежащее Брурии Кауфман, ученице Онсагера.

Суть решения (!?!??!?)

(хз вообще, оно супер большое.)

Решение

Как и раньше, рассмотрим прямоугольную решетку $\mathcal{L}, n$ - количество узлов в одной строке, m - количество строк. Наложим на решетку тороидальные граничные условия, то есть будем считать, что m-я строка взаимодействует с первой строкой, а n-й столбец - с первым столбцом.

Чтобы полностью определить состояние, нужно задать значение спина в каждом узле. Однако, для наших целей вместо узлов удобнее рассматривать сразу целые строки, а именно, мы будем определять состояние как совокупность m (по числу строк) наборов $\nu_1, \nu_2, ..., \nu_m$, где ν_j определяется конфигурацией спинов в j-й строке. Поскольку каждая строка содержит n спинов, $\nu_j, j = 1, ..., m$, могут принимать 2^n различных значений.

Энергию взаимодействия спинов в i-й строке обозначим символом $E(\nu_i)$, а энергию взаимодействия i-й и $(i+1)$-й строк - символом $E(\nu_i, \nu_{i+1})$. Тогда полная энергия системы дается выражением

$$E = \sum_{i=1}^{m} E(\nu_i) + \sum_{i=1}^{m} E(\nu_i, \nu_{i+1})$$

а статсумма

$$Z = \sum_{\nu_1,...,\nu_m} \prod_{i=1}^{m} \exp\left(-\frac{E(\nu_i)}{T}\right) \exp\left(-\frac{E(\nu_i, \nu_{i+1})}{T}\right).$$

Если мы введем матрицы V_1 и V_2 с элементами

$$(V_1)_{\nu_i \nu_{i+1}} \equiv \exp\left(-E(\nu_i, \nu_{i+1})/T\right),$$
$$(V_2)_{\nu_i \nu_{i+1}} \equiv \exp\left(-E(\nu_i)/T\right) \delta_{\nu_i \nu_{i+1}},$$

то статсумму, как легко видеть, можно записать в виде

$$Z = \sum_{\nu_1,...,\nu_m} (V_2 V_1)_{\nu_1 \nu_2} (V_2 V_3)_{\nu_2 \nu_3} \cdots (V_2 V_1)_{\nu_m \nu_1} \equiv \operatorname{tr} (V_2 V_1)^m$$

Матрица $T = V_2 V_1$ является матрицей $2^n \times 2^n$ и называется трансфер-матрицей

Наша задача, как и для одномерного случая (лекция 23), свелась к нахождению собственных значений трансфер-матрицы, поскольку

$$Z = \operatorname{tr} T^m = \sum_{i=1}^{2^n} \lambda_i^m$$

где λ_i - собственные значения T.

Рассмотрим 2^n-мерное пространство $H = H_1 \otimes H_2 \otimes \cdots \otimes H_n$, где каждое H_i - двумерное пространство с фиксированным базисом

$$v_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad v_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Векторы из H будем обозначать $\psi(\sigma_1, ..., \sigma_n)$, где каждая переменная σ_i может принимать два значения ± 1.

Введем операторы s_i и C_i:

$$s_i \psi(\sigma_1, ..., \sigma_i, ..., \sigma_n) = \sigma_i \psi(\sigma_1, ..., \sigma_i, ..., \sigma_n)$$
$$C_i \psi(\sigma_1, ..., \sigma_i, ..., \sigma_n) = \psi(\sigma_1, ..., -\sigma_i, ..., \sigma_n).$$

Следующие свойства введенных операторов очевидны:

$$1)\ s_i^2 = C_i^2 = 1, \quad s_i C_i = -C_i s_i, i = 1, ..., n;$$

2. $s_i s_j = s_j s_i, C_i C_j = C_j C_i, s_i C_j = C_j s_i, i, j = 1, ..., n, i \neq j.$

Легко видеть, что s_i и C_i, действующие на H, можно представить в виде

$$s_i = 1 \otimes 1 \otimes ... \otimes s \otimes ... \otimes 1,$$
$$C_i = 1 \otimes 1 \otimes ... \otimes C \otimes ... \otimes 1,$$

где операторы s, C действуют на σ_i и задаются матрицами 2×2:

$$s = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Операторы s_i, C_i обладают следующими легко проверяемыми свойствами:

1. $s_i s_j$ диагонален для любых i, j;
2. $s_i s_{i+1}$ и $s_j s_{j+1}$ коммутируют для любых i, j;
3. $\exp(a \sum s_i s_{i+1}) = \prod \exp(a s_i s_{i+1})$, где a - произвольная константа;
4. $\exp(a s_i s_{i+1}) \psi(\sigma_1, ..., \sigma_n) = \exp(a \sigma_i \sigma_{i+1}) \psi(\sigma_1, ..., \sigma_n)$;
5. C_i и C_j коммутируют для любых i, j;
6. $\exp(a \sum C_i) = \prod \exp(a C_i)$, где a - произвольная константа.

Отсюда следует, что матрицу V_2 можно записать, используя s_i и C_i:

$$V_2 = \exp\left(K' \sum_{i=1}^{n} s_i s_{i+1}\right)$$

где K' - горизонтальная константа связи.

Чтобы выразить через s_i, C_i также и V_1, поступим следующим образом. Экспоненту $e^{K \sigma_i \sigma_i'}$, где K - вертикальная константа связи, для каждого i можно рассматривать как элемент матрицы $M = \begin{pmatrix} e^K & e^{-K} \\ e^{-K} & e^K \end{pmatrix}$, действующей на H_i. Попробуем подобрать константы A, K^* такие, что $M = A e^{K^* C}$, где C - определенная выше матрица. Тогда

$$M = \begin{pmatrix} e^K & e^{-K} \\ e^{-K} & e^K \end{pmatrix} = e^K I + e^{-K} I =$$
$$= A e^{K^* C} = A(\operatorname{ch} K^*) I + A(\operatorname{sh} K^*) I,$$

где I - единичная матрица.

Получаем систему

$$A \operatorname{ch} K^* = e^K, \quad A \operatorname{sh} K^* = e^{-K}$$

откуда следует, что $A = (2 \operatorname{sh} 2K)^{1/2}$, $\operatorname{th} K^* = e^{-2K}$. (Напомним, что последнее соотношение можно переписать в более симметричном виде $\operatorname{sh} 2K \operatorname{sh} 2K^* = 1$.)

Итак, V_1 можно записать в виде

$$V_1 = (2 \operatorname{sh} 2K)^{n/2} \exp\left(K^* \sum_{i=1}^{n} C_i\right)$$

Для удобства переопределим V_1 следующим образом:

$$V_1 = \exp\left(K^* \sum_{i=1}^{n} C_i\right)$$

то есть избавимся от множителя, стоящего перед экспонентой. Тогда статсумма приобретет следующий вид

$$Z = (2\,\mathrm{sh}\,2K)^{mn/2}\,\mathrm{Tr}\,(V_2 V_1)^m$$

Теперь наша задача - диагонализовать $T = V_2 V_1$ и найти все собственные значения. Для этого мы покажем, что матрицы вида $\exp(as_i s_{i+1}), \exp(bC_i)$ и их произведения образуют 2^n-мерное представление группы вращений $O(2n)$. Тогда V будет являться представлением некоторого элемента этой группы.

Оказывается, существует прямая связь между собственными значениями операторов поворотов из $O(2n)$ и собственными значениями матриц, реализующих их 2^n-мерное представление. Нахождение же собственных значений $2n$-мерных поворотов - это уже довольно простая задача.

Итак, мы должны показать, что матрицы V_1, V_2 - это спинорное представление матриц R_1, R_2 из $O(2n)$, и найти эти матрицы.

Мы начнем наше доказательство с построения алгебры с образующими $\{\Gamma_1, ..., \Gamma_{2n}\}$, удовлетворяющими следующим соотношениям

$$\Gamma_k^2 = 1, \quad \Gamma_k \Gamma_l = -\Gamma_l \Gamma_k, \quad (1 \leqslant k, l \leqslant 2n).$$

Алгебра с такими образующими называется алгеброй Клиффорда.

Легко построить матричную реализацию алгебры Клиффорда. Например, для $n = 1$ один из способов сделать это такой: $\Gamma_1 = s$, $\Gamma_2 = isC$. Как легко видеть, Γ_1, Γ_2 являются генераторами набора матриц Паули, то есть все матрицы Паули могут быть получены посредством перемножения Γ_1, Γ_2 в разных комбинациях: $\sigma_x = i\Gamma_2\Gamma_1$, $\sigma_y = -\Gamma_2, \sigma_z = \Gamma_1$.

Для $n = 2$ одна из возможных реализаций алгебры Клиффорда задается набором генераторов матриц Дирака:

$$\Gamma_1 = s \otimes 1, \quad \Gamma_2 = isC \otimes 1, \quad \Gamma_3 = C \otimes s, \quad \Gamma_4 = C \otimes isC.$$

В общем случае мы можем выбрать следующую реализацию:

$$\Gamma_{2k-1} \equiv C \otimes C \otimes ... \otimes s \otimes 1 \otimes 1 \otimes ... \equiv P_k,$$
$$\Gamma_{2k} \equiv C \otimes C \otimes ... \otimes isC \otimes 1 \otimes 1 \otimes ... \equiv Q_k, \quad 1 \leqslant k \leqslant n.$$

Здесь каждое прямое произведение содержит n сомножителей. Поэтому $\Gamma_k - 2^n$-мерные матрицы.

Если мы составим всевозможные призведения Γ_k, то мы получим набор из 2^n «базисных» матриц:

$$1, \Gamma_1, \Gamma_2, ..., \Gamma_{2n}, \Gamma_1\Gamma_2, \Gamma_1\Gamma_3, ..., \Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3, ...$$

Теперь любая 2^n-мерная матрица может быть записана в виде линейной комбинации «базисных».

В частности, V_1 и V_2 легко выражаются через них. Имеем:

$$C_k = -iP_kQ_k = 1 \otimes 1 \otimes ... \otimes C \otimes 1 \otimes ...,$$
$$s_k = C_1C_2...C_{k-1}P_k = 1 \otimes 1 \otimes ... \otimes s \otimes 1 \otimes ...$$

Поэтому

$$V_1 = \prod_{i=1}^{n} \exp\left(-iK^* P_k Q_k\right).$$

С другой стороны, поскольку

$$s_{k+1}s_k = iP_{k+1}Q_k, \quad 1 \leqslant k \leqslant n-1,$$
$$s_1 s_n = -iP_1 Q_n C_1 C_2 ... C_n \equiv -iP_1 Q_n \cdot U,$$

где $U = C \otimes C \otimes ... \otimes C$, мы можем заключить, что

$$V_2 = \prod_{i=1}^{n-1} \exp\left(iK' P_{k+1} Q_k\right) \cdot \exp\left(-iK' P_1 Q_n U\right)$$

Заметьте, что V_2 можно получить из V_1, делая замену $Q_k \to P_{k+1}$, $P_k \to Q_k, K^* \leftrightarrow K'$ (за исключением последнего множителя в V_2). Такое преобразование (в 2^n-мерном пространстве) является основной операцией спинорного анализа и, как будет вскоре показано, по существу есть преобразование эквивалентности в 2^n измерениях.

Кроме (3.21), нам понадобится еще одна реализация алгебры Клиффорда. Ясно, что коммутационные соотношения

$$\Gamma_k \Gamma_l + \Gamma_l \Gamma_k = 2\delta_{kl}$$

инвариантны относительно преобразования эквивалентности в 2^n - мерном пространстве. Пусть $\Gamma_k^* = S\Gamma_k S^{-1} (1 \leqslant k \leqslant n)$. Тогда

$$\Gamma_k^* \Gamma_l^* + \Gamma_l^* \Gamma_k^* = 2\delta_{kl}$$

Мы видим, что набор Γ_k^* является другой матричной реализацией алгебры Клиффорда. Например, набор

$$\Gamma_{2k-1}^* = s \otimes s \otimes ... \otimes C \otimes 1 \otimes 1 \otimes ... \equiv P_k^*,$$
$$\Gamma_{2k}^* = s \otimes s \otimes ... \otimes iCs \otimes 1 \otimes 1 \otimes ... \equiv Q_k^* (1 \leqslant k \leqslant n),$$

удовлетворяет всем коммутационным соотношениям. Он Получается из (3.21) посредством преобразования, взаимозаменяющее C и s во всех операторах. Вторая реализация алгебры Клиффорда очень часто бывает удобнее первой, поэтому мы время от времени будем ею Пользоваться.

Заметьте, что в качестве матрицы преобразования эквивалентности здесь выступает матрица

$$g = 2^{n/2}(C+s) \otimes (C+s) \otimes ... \otimes (C+s) = g^{-1}$$

где

$$C + s = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Очевидно, что

$$gV_1 g^{-1} = \prod_{i=1}^{n} \exp\left(-iK^* P_i^* Q_i^*\right)$$

то есть V_1 приобретает диагональный вид. В то же время $gV_2 g^{-1}$ таковым не обладает.

Перейдем теперь к изучению спинорного представления ортогональной группы. Оказывается, имеет место следующая

Теорема. Если два набора матриц, $\{\Gamma_k\}$ и $\{\Gamma_k^*\}$, удовлетворяют коммутационным соотношениям алгебры Клиффорда, то обязательно существует преобразование S такое, что $\Gamma_k^* = S\Gamma_k S^{-1}$.

Будем рассматривать два набора матриц, получающихся друг из друга преобразованием эквивалентности, как один и тот же набор. Тогда мы можем сказать, что для данного n имеется только одна реализация алгебры Клиффорда. Доказательство этого утверждения основано на том факте, что автоморфизм полной матричной алгебры существует, единствен и дается соотношением эквивалентности.

Итак, пусть теперь у нас есть некоторая некоторая реализация алгебры Клиффорда Γ_k. Покажем, что определенные линейные комбинации Γ_k также удовлетворяют коммутационным соотношениям. Пусть линейная комбинация имеет вид

$$\Gamma_k^* = \sum_{j=1}^{2n} o_{jk}\Gamma_j \quad (1 \leqslant k \leqslant 2n),$$

где o_{jk} - пока произвольные числа, вообще говоря, комплексные. Тогда:

$$(\Gamma_k^*)^2 = \left(\sum_j o_{jk}\Gamma_j\right)^2 = \sum_{i,j} o_{ik}o_{jk}\Gamma_i\Gamma_j$$

Для $i \neq j$ в силу коммутационных соотношений имеем: $o_{jk}o_{ik}\Gamma_j\Gamma_i + o_{ik}o_{jk}\Gamma_i\Gamma_j = 0$. Не сокращаются только члены с $i = j$. Поскольку $(\Gamma_i)^2 = 1$

$$(\Gamma_k^*)^2 = \sum_{j=1}^{2n} o_{jk}^2$$

Если мы теперь положим

$$\sum_{j=1}^{2n} o_{jk}^2 = 1$$

то будет $(\Gamma_k^*)^2 = 1$. Аналогично, если мы потребуем, чтобы было

$$\sum_{j=1}^{2n} o_{jk}o_{jl} = 0, \quad k \neq l \quad (1 \leqslant k, l \leqslant 2n),$$

то получим $\Gamma_k^*\Gamma_l^* = -\Gamma_l^*\Gamma_k^*$. Таким образом, набор Γ_k^* является реализацией алгебры Клиффорда, если o_{jk} удовлетворяют соотношениям полноты:

$$\sum_{j=1}^{2n} o_{jk}o_{jl} = \delta_{kl} \quad (1 \leqslant k \leqslant 2n).$$

Но, согласно теореме, Γ_k^* связана с Γ_k посредством преобразования эквивалентности:

$$\Gamma_k^* = S(o) \cdot \Gamma_k \cdot S(o)^{-1}, \quad 1 \leqslant k \leqslant 2n.$$

Мы пишем $S(o)$, поскольку хотим особо подчеркнуть тот факт, что преобразование эквивалентности зависит от ортогональной матрицЫ O.

Рассмотрим полную группу ортогональных матриц в $2n$-пространстве. Мы сейчас покажем, что совокупность матриц $S(o)$ образует 2^n-мерное представление ортогональной

группы. Иными словами, существует гомоморфизм $\to S(o)$ такой, что произведению ортогональных матриц соответствует произведение их образов:

$$S\left(o''\right) = S\left(o' \cdot o\right) = S\left(o'\right) \cdot S(o)$$

Пусть

$$o : \Gamma_k \to \sum_{j=1}^{2n} o_{jk}\Gamma_j = S(o)\Gamma_k S(o)^{-1}$$
$$o' : \Gamma_k \to \sum_{l=1}^{2n} o'_{lk}\Gamma_l = S\left(o'\right)\Gamma_k S\left(o'\right)^{-1}$$

Тогда произведение двух операторов есть

$$o'' = o' \cdot o : \Gamma_k \to \sum_{l=1}^{2n}\sum_{j=1}^{2n} o_{jk}o'_{lj}\Gamma_l = \sum_{l=1}^{2n} o''_{lk}\Gamma_l = S\left(o''\right)\Gamma_k S\left(o''\right)^{-1}$$

С другой стороны,

$$o' \cdot o : \Gamma_k \to S\left(o'\right) \cdot S(o) \cdot \Gamma_k \cdot S(o)^{-1} \cdot S\left(o'\right)^{-1}$$

В результате мы видим, что

$$S\left(o' \cdot o\right) = S\left(o''\right) = S\left(o'\right) \cdot S(o)$$

Таким образом, каждому вращению в $2n$ измерениях соответствует некоторое преобразование в 2^n-мерном «спиновом» пространстве. Например, вращение, приводящее к замене $Q_r \to P_{r+1}, P_r \to Q_r$ (и тем самым к $V_1 \to V_2$), имеет представление в спиновом пространстве:

$$V_2 = SV_1S^{-1}$$

(мы пренебрегли граничным членом в V_2).

Самыми простыми ортогональными преобразованиями являются плоские повороты. Но они порождают всю ортогональную группу. Естественно спросить, сопряжению на какой элемент в спиновом пространстве соответствует элементарный поворот на угол θ в плоскости, натянутой на Γ_k и Γ_l. Имеем

$$\begin{aligned} K :&\Gamma_k \to \cos\theta \cdot \Gamma_k - \sin\theta \cdot \Gamma_l \equiv \Gamma_k^*, \\ &\Gamma_l \to \sin\theta \cdot \Gamma_k + \cos\theta \cdot \Gamma_l \equiv \Gamma_l^*, \\ &\Gamma_i \to \Gamma_i, \quad i \neq k, l. \end{aligned}$$

Легко проверить, что

$$S(K) = \exp\left(\theta/2 \cdot \Gamma_k\Gamma_l\right),$$

или, что то же самое,

$$S(K) = \cos(\theta/2) + \sin(\theta/2) \cdot \Gamma_k\Gamma_l.$$

Половинный угол, фигурирующий в выражении для $S(K)$, есть характерная особенность спинорного представления. Он приводит к двузначности представления ортогональной группы матрицами $S(o)$. Углы вращения в K могут быть не только

вещественными. В частности, как мы увидим в дальнейшем, матрице T соответствует вращение на мнимый угол.

Особенно простой вид $S(K)$ имеет в случае $\Gamma_k = P_k^*, \Gamma_l = Q_k^*$:

$$S(K) = \exp\left(\frac{\theta}{2} P_k^* Q_k^*\right) = \exp\left(\frac{i\theta}{2} s_k\right) = \cos\frac{\theta}{2} + i\sin\frac{\theta}{2} s_k =$$
$$= 1 \otimes 1 \otimes ... \otimes \left(\cos\frac{\theta}{2} + i\sin\frac{\theta}{2} \cdot s\right) \otimes 1 \otimes 1 \otimes ... \otimes 1 =$$
$$= 1 \otimes 1 \otimes ... \otimes \begin{pmatrix} e^{i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\theta/2} \end{pmatrix} \otimes 1 \otimes ... \otimes 1.$$

Отсюда мы видим, что собственные значения $S(K)$ имеют 2^{n-1} кратную степень вырождения и равны $e^{i\theta/2}, e^{-i\theta/2}$. Само вращение K, как легко видеть, имеет следующие собственные значения: $e^{i\theta}$, $e^{-i\theta}, 1$, причем последнее $2(n-1)$-кратно вырождено.

Теперь рассмотрим произведение n коммутирующих плоских поворотов. $2n$ матриц Γ_j разбиваются на пары, причем плоскость, натянутая на пару $\{\Gamma_{j1}, \Gamma_{j2}\}$, поворачивается на угол θ_j. Имеем

$$K = \prod_{j=1}^{n} K_j$$

а собственные значения K равны

$$e^{\pm i\theta_1}, e^{\pm i\theta_2}, ..., e^{\pm i\theta_n}$$

Поскольку мы знаем представление каждого множителя в K, легко выписать и представление произведения

$$S(K) = \prod_{j=1}^{n} S\left(K_j\right) = \prod_{j=1}^{n} \exp\left(\frac{\theta_j}{2} \cdot \Gamma_{j1}\Gamma_{j2}\right).$$

В частном случае $\Gamma_{j1} = P_j^*, \Gamma_{j2} = Q_j^*$ имеем

$$S(K) = \prod_{j=1}^{n} \exp\left(\frac{1}{2}\theta_j P_j^* Q_j^*\right) =$$
$$= \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{i\theta_1}{2}\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(-\frac{i\theta_1}{2}\right) \end{pmatrix} \otimes ... \otimes \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{i\theta_n}{2}\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(-\frac{i\theta_n}{2}\right) \end{pmatrix}$$

Отсюда находим собственные значения:

$$\lambda = \exp\left[i/2\left(\pm\theta_1 \pm \theta_2 \pm ... \pm \theta_n\right)\right].$$

В общем случае произвольного выбора Γ_{j1}, Γ_{j2}, собственные значения будут теми же, поскольку, согласно теореме, последством преобразования эквивалентности от любого базиса $..., \Gamma_{j1}, \Gamma_{j2}, ...$ можно перейти к базису $..., P_j^*, Q_j^*, ...$ Но преобразование эквивалентности не изменяет собственных значений $S(o)$.

Итак, если вращение o имеет собственные значения

$$e^{i\theta_1}, e^{-i\theta_1}, e^{i\theta_2}, e^{-i\theta_2}, ..., e^{i\theta_n}, e^{-i\theta_n},$$

то его спинорное представление $S(o)$ имеет собственные значения

$$\lambda = \exp\left[i/2\left(\pm\theta_1 \pm \theta_2 \pm ... \pm \theta_n\right)\right]$$

при любом выборе координатных осей в 2^n-мерном пространстве. В частности, отсюда следует, что собственные значения матрицы $V_1 = \prod(-iK^* P_k Q_k)$ равны $e^{\pm K^* \pm K^* \pm \ldots \pm K^*}$.

Впрочем, мы и не могли получить ничего другого. Оператор

$$V_1 = \exp\left(\sum_{k=1}^{n} K^* C_k\right)$$

в естественном базисе пространства H записывается как

$$V_1 = \begin{pmatrix} \operatorname{ch} K^* & \operatorname{sh} K^* \\ \operatorname{sh} K^* & \operatorname{ch} K^* \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \operatorname{ch} K^* & \operatorname{sh} K^* \\ \operatorname{sh} K^* & \operatorname{ch} K^* \end{pmatrix} \otimes \ldots$$

и в каждом H_k заменой базиса приводится к виду

$$V_1 = \begin{pmatrix} e^{K^*} & 0 \\ 0 & e^{-K^*} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} e^{K^*} & 0 \\ 0 & e^{-K^*} \end{pmatrix} \otimes \ldots$$

Теперь рассмотрим V_2. Каждый из сомножителей V_2, кроме последнего, соответствует некоторому повороту. Последний сомножитель тоже был бы поворотом, если бы не U.

Легко проверить следующие свойства U:

1. $U^2 = 1$
2. $\left[\frac{1 \pm U}{2}\right]^2 = \frac{1 \pm U}{2}$
3. $(1 - U)(1 + U) = 0$;
4. $U \cdot P_i Q_j = P_i Q_j \cdot U$ для любых i, j.

Таким образом, операторы $\frac{1 \pm U}{2}$ можно рассматривать как проекторы, действующие на пространстве $H = H_1 \otimes H_2 \otimes \ldots \otimes H_n$.

Введем следующие обозначения:

$$V_+ = \left(\frac{1+U}{2}\right) V = \left(\frac{1+U}{2}\right) V_2 V_1,$$
$$V_- = \left(\frac{1-U}{2}\right) V = \left(\frac{1-U}{2}\right) V_2 V_1.$$

Имеет место следующее равенство:

$$\begin{aligned} V =& \frac{1}{2}(1+U)\cdot V + \frac{1}{2}(1-U)\cdot V = \\ =& \frac{1}{2}(1+U)\left\{\prod_{i=1}^{n-1} \exp\left(iK' P_{i+1} Q_i\right) \cdot \exp\left(-iK' P_1 Q_n\right) \prod_{k=1}^{n} \exp\left(-iK^* P_k Q_k\right)\right\} + \\ &+ \frac{1}{2}(1-U)\left\{\prod_{i=1}^{n} \exp\left(iK' P_{i+1} Q_i\right) \cdot \prod_{k=1}^{n} \exp\left(-iK^* P_k Q_k\right)\right\} = \\ =& \frac{1}{2}(1+U)\cdot V_+ + \frac{1}{2}(1-U)\cdot V_-. \end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались свойствами оператора U, а также тождеством

$$\exp\left(-iK' P_1 Q_n U\right) = \operatorname{ch}\left(-iK' P_1 Q_n\right) + U \cdot \operatorname{sh}\left(-iK' P_1 Q_n\right).$$

Таким образом, мы видим, что на самом деле представление поворотов в $2n$-мерном пространстве осуществляет не сама матрица $V = V_2 V_1$, а ее проекции V_+и V_-:

$$V_+ = S\left(R_+\right), \quad V_- = S\left(R_-\right)$$

(R_+, R_-- некоторые вращения $2n$-пространства).

Теперь нам необходимо найти собственные значения каждой из матриц V_+, V_-по отдельности. После этого мы должны будем принять во внимание наличие проекторов $(1 \pm U)/2$ в (3.24), то есть отбросить половину спектра V_+и половину спектра V_-. Оставшиеся собственные значения и будут тогда составлять полный спектр матрицы V.

Найдем сначала собственные значения V_-. Для этого рассмотрим симметричный оператор

$$V_-^0 = V_1^{1/2} V_- V_1^{-1/2}$$

Спектр V_-и V_-^0 очевидным образом совпадает.

Используя выражения для матриц V_1 и V_-в терминах P_k, Q_k,

$$V_1 = \prod_{j=1}^{n} \exp\left(-iK^* P_k Q_k\right),$$
$$V_- = \prod_{j=1}^{n} \exp\left(iK' P_{j+1} Q_j\right) \cdot \prod_{r=1}^{n} \exp\left(-iK^* P_r Q_r\right),$$

получаем следующее выражение для V_-^0.

$$V_-^0 = \prod_{j=1}^{n} \exp\left(\frac{-iK^*}{2} P_j Q_j\right) \cdot \prod_{r=1}^{n} \exp\left(iK' P_{r+1} Q_r\right) \times$$
$$\times \prod_{l=1}^{n} \exp\left(\frac{-iK^*}{2} P_l Q_l\right) = S\left(R_-^0\right)$$

где $R_-^0 = R_1 R_- R_1$ - произведение трех поворотов в $2n$-пространстве. Первый и третий сомножители в (3.25) осуществляют представление $2n$-мерного поворота

$$R_1 = \begin{pmatrix} \operatorname{ch} K^* & i \operatorname{sh} K^* & & & \\ -i \operatorname{sh} K^* & \operatorname{ch} K^* & & & \\ & & \operatorname{ch} K^* & i \operatorname{sh} K^* & \\ & & -i \operatorname{sh} K^* & \operatorname{ch} K^* & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

в то время как R_-дается матрицей

$$R_- = \begin{pmatrix} \operatorname{ch} 2K' & & & \\ & \operatorname{ch} 2K' & i \operatorname{sh} 2K' & \\ & -i \operatorname{sh} 2K' & \operatorname{ch} 2K' & \\ & & & \\ i \operatorname{sh} 2K' & & & \end{pmatrix}$$

$$\operatorname{ch} 2K' i \operatorname{sh} 2K'$$

Чтобы перемножить три матрицы, заметим, что R_1 и R_-можно переписать следующим образом:

$$R_1 = \begin{pmatrix} \mathbf{P} & 0 & ... & 0 \\ 0 & \mathbf{P} & ... & 0 \\ 0 & 0 & ... & \mathbf{P} \end{pmatrix} \quad R_- = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} & 0 & ... & 0 & \overline{\mathbf{B}} \\ \overline{\mathbf{B}} & \mathbf{A} & \mathbf{B} & ... & 0 & 0 \\ ... & ... & ... & ... & ... & \\ \overline{\mathbf{B}} & 0 & 0 & ... & \overline{\mathbf{B}} & \mathbf{A} \end{pmatrix}$$

где элементы $\mathbf{P}, \mathbf{A}, \mathbf{B}, \overline{\mathbf{B}}$ суть матрицы размера 2×2:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \operatorname{ch} K^* & i \operatorname{sh} K^* \\ -i \operatorname{sh} K^* & \operatorname{ch} K^* \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \operatorname{ch} 2K' & 0 \\ 0 & \operatorname{ch} 2K' \end{pmatrix},$$
$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ i \operatorname{sh} 2K' & 0 \end{pmatrix}, \qquad \overline{\mathbf{B}} = \begin{pmatrix} 0 & -i \operatorname{sh} 2K' \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Будучи переписаны таким образом, три матрицы легко перемножаются (произведение блочных матриц находится точно так же, как произведение обычных, если рассматривать блоки как простые ма- тричные элементы). В результате мы получаем:

$$R_-^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{a} & \mathbf{b} & 0 & ... & 0 & \mathbf{b}^+ \\ \mathbf{b}^+ & \mathbf{a} & \mathbf{b} & ... & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{b}^+ & \mathbf{a} & ... & 0 & 0 \\ ..... & ... & ... & ... & ..... & \\ \mathbf{b} & 0 & ... & ... & \mathbf{b}^+ & \mathbf{a} \end{pmatrix}$$

где элементы $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ - матрицы 2×2,

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \operatorname{ch} 2K' \cdot \operatorname{ch} 2K^* & i \operatorname{ch} 2K' \cdot \operatorname{sh} 2K^* \\ -i \operatorname{ch} 2K' \cdot \operatorname{sh} 2K^* & \operatorname{ch} 2K' \cdot \operatorname{ch} 2K^* \end{pmatrix}$$
$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \operatorname{sh} 2K' \cdot \operatorname{sh} 2K^* & -i \operatorname{sh} 2K' \cdot \operatorname{sh}^2 K^* \\ i \operatorname{sh} 2K' \cdot \operatorname{ch}^2 K^* & -\frac{1}{2} \operatorname{sh} 2K' \cdot \operatorname{sh} 2K^* \end{pmatrix},$$

значок «+» у $\mathbf{b}^+$, как обычно, означает эрмитово сопряжение.

Чтобы найти теперь собственные значения оператора R_-^0, заметим, что оба поворота R_1, и R_-(а, значит, и сам R_-^0) коммутируют с

$$\Omega = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{I} & 0 & ... & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{I} & ... & 0 \\ ... & ... & ... & ... & . \\ \mathbf{I} & 0 & 0 & ... & 0 \end{pmatrix}$$

где $\mathbf{I}$ - единичная матрица 2×2.

Следовательно, собственные векторы R_-^0 следует искать среди собственных векторов матрицы Ω.

Нетрудно проверить непосредственным вычислением, что собственными векторами Ω являются

$$\psi_k = \left(v, \varepsilon_k v, \varepsilon_k^2 v, ..., \varepsilon_k^{n-1} v\right)$$

где v - произвольный двумерный вектор, а $\varepsilon_k = \exp\left(\frac{2\pi i k}{n}\right), 0 \leqslant \leqslant k \leqslant n-1$

Подставляя эти собственные векторы в уравнение $R_-^0 \psi = E\psi$, приходим к выводу, что спектр оператора R_-^0 есть совокупность собственных значений всех матриц

$$\alpha_{2k} = \mathbf{a} + \varepsilon_k \cdot \mathbf{b} + \varepsilon_k^{n-1} \cdot \mathbf{b}^+, \quad 0 \leqslant k \leqslant n-1.$$

Легко найти, что детерминант α_{2k} равен единице. Поэтому ее собственные значения можно записать в виде $\exp(\pm\gamma_k)$, где γ_k определяется формулой

$$\frac{1}{2}\operatorname{Tr}(\alpha_{2k}) = \frac{1}{2}\left(e^{\gamma_{2k}} + e^{-\gamma_{2k}}\right) = \operatorname{ch}\gamma_{2k} =$$
$$= \operatorname{ch}2K^* \cdot \operatorname{ch}2K' - \operatorname{sh}2K^* \cdot \operatorname{sh}2K' \cdot \cos(2k\pi/n),$$

где $0 \leqslant k \leqslant n-1$.

Можно убедиться, что последнее уравнение имеет единственный положительный корень.

Таким образом, мы нашли собственные значения оператора R^0_-. Спектр V_-получается из него элементарно: это есть совокупность чисел

$$\exp\left[\frac{1}{2}\left(\pm\gamma_0 \pm \gamma_2 \pm ... \pm \gamma_{2n-2}\right)\right]$$

со всевозможными комбинациями знаков.

Аналогичное вычисление для V_+приводит к следущим собственным значениям:

$$\exp\left[\frac{1}{2}\left(\pm\gamma_1 \pm \gamma_3 \pm ... \pm \gamma_{2n-1}\right)\right]$$

где γ_i определяются следущим выражением

$$\operatorname{ch}\gamma_{2k+1} = \operatorname{ch}2K^* \cdot 2K' - \operatorname{sh}2K^* \cdot \operatorname{sh}2K' \cdot \cos((2k+1)\pi/n),$$
$$0 \leqslant k \leqslant n-1.$$

При выводе последнего соотношения необходимо принять во внимание равенство нулю коммутатора операторов R_+и

$$\Omega = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{I} & 0 & ... & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{I} & ... & 0 \\ ... & ... & ... & ... & ... \\ -\mathbf{I} & 0 & 0 & ... & 0 \end{pmatrix}$$

Собственные векторы последнего имеют вид

$$\psi_k = \left(v, \varepsilon_k v, \varepsilon_k^2 v, ..., \varepsilon_k^{n-1} v\right)$$

где v - произвольный двумерный вектор, а $\varepsilon_k = \exp\left(\frac{(2k+1)\pi i}{n}\right)$, $0 \leqslant k \leqslant n-1$.

Уравнение (3.27), как и (3.26), имеет только один положительный корень.

Из всей совокупности собственных значений операторов V_-и V_+ мы должны выкинуть половину. Именно, можно показать, что справедливо следующее утверждение: одна половина собственных значений V имеет вид $\exp\left[\frac{1}{2}\left(\pm\gamma_0 \pm \gamma_2 \pm ... \pm \gamma_{2n-2}\right)\right]$, вторая половина имеет вид $\exp\left[\frac{1}{2}\left(\pm\gamma_1 \pm \gamma_3 \pm ... \pm \gamma_{2n-1}\right)\right]$, причем комбинации знаков в каждом таком собственном значении таковы, что число минусов четно.

Таким образом, в результате всех вычислений мы можем выписать полную статсумму:

$$Z = (2\operatorname{sh}2K)^{mn/2} \cdot \sum_{i=1}^{2^n} \lambda_i^m =$$
$$= (2\operatorname{sh}2K)^{mn/2} \cdot \left\{\sum \exp\left[\frac{m}{2}\left(\pm\gamma_0 \pm \gamma_2 \pm ...\right)\right] + \sum \exp\left[\frac{m}{2}\left(\pm\gamma_1 \pm \gamma_3 \pm ...\right)\right]\right\}$$

Суммирования здесь ведутся по всем допустимым комбинациям знаков. Более компактно последнее выражение можно переписать следующим образом:

$$Z = \frac{1}{2}(2\,\mathrm{sh}\,2K)^{mn/2} \cdot \left\{ \prod_{l=1}^{n} \left(2\,\mathrm{ch}\,\frac{m\gamma_{2l}}{2}\right) + \prod_{l=1}^{n} \left(2\,\mathrm{sh}\,\frac{m\gamma_{2l}}{2}\right) + \prod_{l=1}^{n} \left(2\,\mathrm{ch}\,\frac{m\gamma_{2l-1}}{2}\right) + \prod_{l=1}^{n} \left(2\,\mathrm{sh}\,\frac{m\gamma_{2l-1}}{2}\right) \right\}.$$

В пределе $n, m \to \infty$ мы получаем:

$$Z \approx f \cdot \lambda_{\max}^{m}$$

где f - степень вырождения $\lambda_{\max}$.

Поскольку собственные значения подразделяются на две группы

$$\ln \lambda^{-} = \frac{1}{2}\left(\pm\gamma_0 \pm \gamma_2 \pm ... \pm \gamma_{2n-2}\right)$$
$$\ln \lambda^{+} = \frac{1}{2}\left(\pm\gamma_1 \pm \gamma_3 \pm ... \pm \gamma_{2n-1}\right),$$

то кандидатами на роль наибольшего собственного значения будут

$$\lambda_{\max}^{+} = \exp\left[\frac{1}{2}\left(\gamma_1 + \gamma_3 + ... + \gamma_{2n-1}\right)\right]$$

и

$$\lambda_{\max}^{-} = \exp\left[\frac{1}{2}\left(\gamma_0 + \gamma_2 + ... + \gamma_{2n-2}\right)\right].$$

Из определения γ_{2k} и γ_{2k-1} мы видим, что при больших $n\gamma_{2k} \approx \approx \gamma_{2k-1}$. Поэтому для достаточно низких температур $(T < T_c)\,\lambda_{\max}^{+} = \lambda_{\max}^{-}$. Однако, с увеличением температуры $(T > T_c)\,\gamma_0$ начинает вести себя совсем не так, как остальные γ_r: она начинает убывать, в то время как остальные возрастают. то приводит к тому, что $(\lambda_{\max}^{-})^m$ становится пренебрежимо малой по сравнению с $(\lambda_{\max}^{+})^m$.

Для прояснения всей картины рассмотрим случай $K = K'$. Тогда

$$\mathrm{ch}\,\gamma_k = \mathrm{ch}\,2K^* \cdot \mathrm{ch}\,2K - \cos(k\pi/n)$$

поскольку $\mathrm{sh}\,2K^*\,\mathrm{sh}\,2K = 1$

Все $\gamma_k, 1 \leqslant k \leqslant 2n-1$ имеют минимум в точке $K = K_c$, определяемой выражением

$$\mathrm{sh}^2\,2K_c = 1$$

γ_0 же меняет знак в этой точке (рис. 3.12).

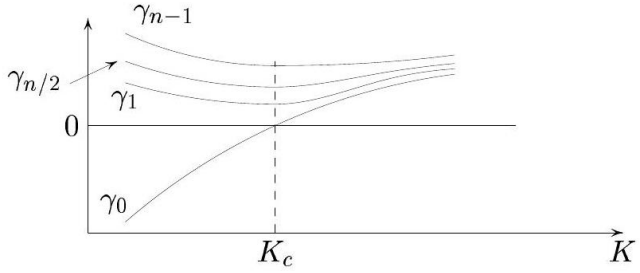


Рис. 3.12.

Это приводит к равенству

$$\frac{\lambda_{\max}^{-}}{\lambda_{\max}^{+}} = \begin{cases} 1, & K > K_c, T < T_c \\ e^{2(K-K^*)}, & K < K_c, T > T_c \end{cases}$$

Таким образом, наибольшее собственное значение двукратно вырождено при $T < T_c$ и невырождено при $T > T_c$. Поэтому статсумма имеет следующий вид:

$$(2\,\mathrm{sh}\,2K)^{-mn/2} \cdot Z = \begin{cases} 2\lambda_{\max}^m = 2\exp\left(\frac{m}{2}\left(\gamma_1 + \gamma_3 + ... + \gamma_{2n-1}\right)\right), & T < T_c, \\ \lambda_{\max}^m = \exp\left(\frac{m}{2}\left(\gamma_1 + \gamma_3 + ... + \gamma_{2n-1}\right)\right), & T > T_c. \end{cases}$$

10.5.11 Fermions and Dirac Equations

Величина σ_x называется параметром порядка, поскольку в упорядоченной фазе при температуре, ниже критической ($T < T_c$), величина $\langle\sigma_x\rangle$ отлична от нуля. Каданов ввел дуальную величину μ_y, называемую параметром беспорядка. У этой величины ненулевое среднее появляется при температурах $T > T_c$.

Переменная μ_y задается координатой центра грани исходной решетки (или узла дуальной) y и «хвостом», начинающимся в y и уходящим на бесконечность вправо (рис. 3.13).

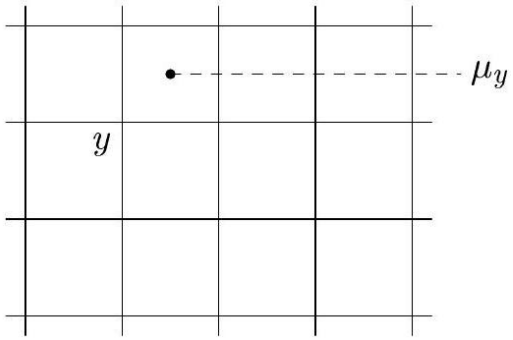


Рис. 3.13.

Будем считать, что y - это координата левой нижней вершины грани, в центре которой начинается μ_y.

На каждом ребре, которое пересекает его «хвост», μ_y меняет знак взаимодействия на противоположный. Условимся, что если некоторое ребро пересекается «хвостами» k раз, то взаимодействие на нем обращается тоже k раз, то есть константа взаимодействия умножается на $(-1)^k$.

В общем случае среднее $\langle\mu_{y_1}\mu_{y_2}...\mu_{y_N}\rangle$ определяется следующей формулой:

$$\langle\mu_{y_1}\mu_{y_2}, ...\mu_{y_N}\rangle = \frac{\widetilde{Z}\left(y_1, y_2, ..., y_N\right)}{Z}$$

где $\widetilde{Z}\left(y_1, y_2, ..., y_N\right)$ - возмущенная статсумма.

Если же в какое-то среднее входит только одна величина μ_y, то для его вычисления можно считать, что

$$\mu_y = \prod_{(v,w)} \exp\left(-2K\sigma_v\sigma_w\right)$$

где произведение берется по всем ребрам (v, w), пересекаемым «хвостом».

Так введенная величина μ_y на первый взгляд кажется нелокальной. Однако зависимость от «хвоста»слабая, и корреляционнные функции $\langle\mu_{y_1}...\mu_{y_n}\rangle$ оказывается однозначными функциями своих аргументов (как и $\langle\sigma_{x_1}...\sigma_{x_n}\rangle$). Действительно, рассмотрим замкнутый путь, окружающий некоторую двумерную область. Очевидно, что статсумма системы Z не изменится, если изменить знаки взаимодействия на ребрах,

которые пересекает этот путь, поскольку каждой конфигурации, дающей вклад в $\widetilde{Z}$, соответствует некоторая конфигурация такой же энергии, дающая вклад в Z. Поэтому рассмотрение двух разных «хвостов» с началом в одном и том же узле дуальной решетки приводит к одинаковому результату (рис. 3.14).

Рассмотрим теперь средние вида

$$\langle \sigma_{x_1} ... \sigma_{x_n} \mu_{y_1} ... \mu_{y_m} \rangle .$$

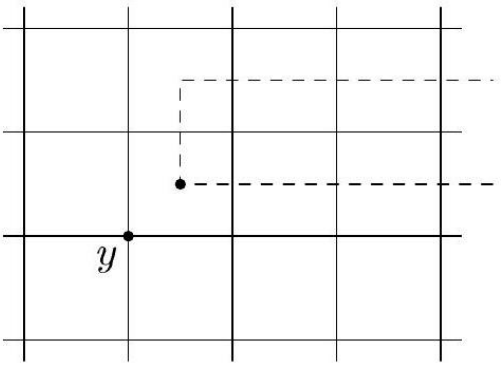


Рис. 3.14.

Величина $\langle \sigma_{x_1} ... \sigma_{x_n} \mu_{y_1} ... \mu_{y_m} \rangle$ не меняется при изменении «хвостов» до тех пор, пока какой-нибудь из них не пересечет одну из вершин X_i, входящих в (3.28). В случае, когда такое пересечение имеет место, (3.28) меняет знак. Действительно, в этом случае «хвост» деформируется таким образом, что конечный «хвост» отличен от начального на замкнутый контур, охватывающий x_i. Как и раньше, замкнутый контур можно стереть, осуществляя одновременно переворот спина σ_{x_i}. Поэтому корреляционная функция меняет знак.

10.5.12 Dirac Equations in Ising Model

(??????)

Theory

На величины $\langle \sigma_x \sigma_{x_1} ... \rangle , \langle \mu_y \mu_{y_1} ... \rangle$ можно получить нелинейные уравнения, называемые уравнениями Швингера-Дайсона. Пишем по определению:

$$\langle \sigma_x \sigma_{x_1} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} \sigma_x \sigma_{x_1} \exp \left\{ K \sum_{x,\delta} \sigma_x \sigma_{x+\delta} \right\}$$

где первое суммирование ведется по всем возможным конфигурациям спинов на решетке, а второе - по всем парам ближайших соседей, Z определяется формулой

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \exp \left\{ K \sum_{x,\delta} \sigma_x \sigma_{x+\delta} \right\}$$

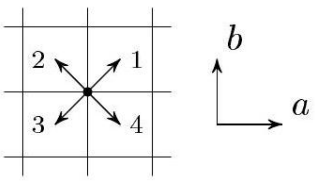


Рис. 3.15.

Изменим теперь знаки взаимодействия на всех ребрах, соединяющих спин σ_x с соседями. Легко видеть, что статсумма Z при этом не меняется, а корреляционная функция принимает вид

$$\langle\sigma_x\sigma_{x_1}\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{\{\sigma\}}\sigma_x\sigma_{x_1}\cdot\exp\left\{K\sum_{x,\delta}\sigma_x\sigma_{x+\delta} - 2K\left(\sigma_x\sigma_{x+a}+\sigma_x\sigma_{x-a}+\sigma_x\sigma_{x+b}+\sigma_x\sigma_{x-b}\right)\right\}.$$

Учитывая соотношение

$$\exp\left\{-2K\sigma_x\sigma_y\right\} = \mathrm{ch}(2K) - \mathrm{sh}(2K)\left(\sigma_x\sigma_y\right)$$

получим уравнение

$$\begin{aligned}\langle\sigma_x\sigma_y\rangle = \langle\sigma_x\sigma_y\cdot[\mathrm{ch}(2K) - \mathrm{sh}(2K)\left(\sigma_x\sigma_{x+a}\right)]\times\\ \times[\mathrm{ch}(2K) - \mathrm{sh}(2K)\left(\sigma_x\sigma_{x-a}\right)]\times\\ \times[\mathrm{ch}(2K) - \mathrm{sh}(2K)\left(\sigma_x\sigma_{x+b}\right)]\cdot[\mathrm{ch}(2K) - \mathrm{sh}(2K)\left(\sigma_x\sigma_{x-b}\right)]\rangle\end{aligned}$$

Уравнения типа (3.29) и называются уравнениями ШвингераДайсона. Анализ этих уравнений чрезвычайно труден ввиду их нелинейности. Мы поступим по-другому. У каждой точки x исходной решетки имеется четыре соседних с ней точки дуальной решетки: $\vec{x}^*_\alpha = \vec{x} + \vec{e}_\alpha$, где четыре вектора $\vec{e}_\alpha$ имеют длину $1/\sqrt{2}$ и направлены по диагонали к исходной решетке (рис. 3.15).

Рассмотрим объект

$$\psi_{x,\alpha} = \sigma_x\mu_{x+e_\alpha}$$

При этом условимся располагать хвосты так, как показано на рис. 3.16.

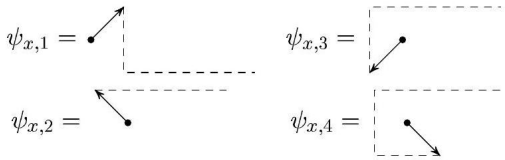


Рис. 3.16.

Рассмотрим теперь среднее

$$\langle\psi_{x_1,\alpha_1}...\psi_{x_n,\alpha_n}\rangle$$

Будем предполагать, что хвосты ψ_{x_i,α_i}, входящих в (3.31), располагаются согласно следующему правилу: хвост объекта ψ_{x_i,α_i} проходит выше хвоста объекта ψ_{x_j,α_j}, если ψ_{x_i,α_i} в (3.31) стоит левее ψ_{x_j,α_j}.

Из этого правила непосредственно следует равенство:

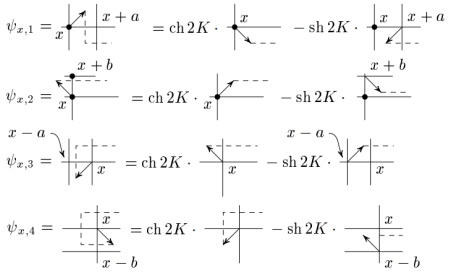
$$\left\langle\psi_{x_i,\alpha_i}\psi_{x_j,\alpha_j}\right\rangle = -\left\langle\psi_{x_j,\alpha_j}\psi_{x_i,\alpha_i}\right\rangle$$

Имея это в виду, объекты ψ_{x_i,α_i} часто называют фермионами.

Из определения $\psi_{x,2}$ получаем тождество

$$\begin{aligned}
\langle\psi_{x,2}\rangle &= \left\langle \sigma_x \cdot \prod_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-2\beta\left(\sigma_{x+na}\sigma_{x+na+b}\right)\right\} \right\rangle = \\
&= \left\langle \sigma_x \cdot \exp\left\{-2K\sigma_x\sigma_{x+b}\right\} \cdot \prod_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-2K\left(\sigma_{x+na}\sigma_{x+na+b}\right)\right\} \right\rangle = \\
&= \left\langle \sigma_x \cdot \left[\mathrm{ch}(2K) - \mathrm{sh}(2K)\sigma_x\sigma_{x+b}\right] \prod_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-2K\left(\sigma_{x+na}\sigma_{x+na+b}\right)\right\} \right\rangle = \\
&= \mathrm{ch}(2K) \cdot \langle\sigma_x\mu_{x+e_1}\rangle - \mathrm{sh}(2K) \cdot \langle\sigma_{x+b}\mu_{x+b+e_4}\rangle = \\
&= \mathrm{ch}(2K)\,\langle\psi_{x,1}\rangle + \mathrm{sh}(2K)\,\langle\psi_{x+b,4}\rangle
\end{aligned}$$

Знак перед $\mathrm{sh}(2K)$ изменен вследствие того, что при деформации хвоста μ_{x+b+e_4}, он пересек вершину $(x+b)$. Аналогичным образом получаются еще три тождества такого типа.



В итоге мы приходим к следующей системе линейных уравнений, которым удовлетворяю фермионы (см. также рис. 3.17):

$$\begin{cases}
\psi_{x,1} - s\psi_{x+a,3} + c\psi_{x,4} = 0 \\
c\psi_{x,1} - \psi_{x,2} + s\psi_{x+b,4} = 0 \\
s\psi_{x-a,1} - c\psi_{x,2} + \psi_{x,3} = 0 \\
s\psi_{x-b,1} - c\psi_{x,3} + \psi_{x,4} = 0
\end{cases}$$

где $c = \mathrm{ch}(2K), s = \mathrm{sh}(2K)$, а a и b - векторы элементарных периодов решетки:

$$a = (\varepsilon, 0), \quad b = (0, \varepsilon)$$

Ищем решение (3.33) в виде

$$\psi_{\vec{x},\alpha} = \sum_{\vec{p}} c_{\vec{p},\alpha} e^{i\vec{p}\vec{x}}$$

где $\vec{p} = (p_1, p_2), \vec{x} = (x_1, x_2)$.

Подставляя (3.34) в (3.33) и приравнивая коэффициенты при линейно независимых функциях, получим систему

$$D_{\alpha\beta}c_{p,\beta} = 0,$$

где

$$D_{\alpha\beta}(\vec{p}) = \begin{pmatrix}
1 & 0 & -se^{i\vec{p}\vec{a}} & c \\
c & -1 & 0 & se^{i\vec{p}\vec{b}} \\
se^{-i\vec{p}\vec{a}} & -c & 1 & 0 \\
0 & se^{-i\vec{p}\vec{b}} & -c & 1
\end{pmatrix}$$

Условие существования ненулевого решения (3.35):

$$\det D = 0$$

Вычисляя детерминант D, получаем:

$$\det D = 2c^2 \left[c^2 - 2s + s\left(2 - \cos\left(p_1\varepsilon\right) - \cos\left(p_2\varepsilon\right)\right)\right] = 0,$$

откуда

$$\cos\left(\varepsilon p_1\right) + \cos\left(\varepsilon p_2\right) = \frac{c^2}{s} = \frac{1+s^2}{s} = s + \frac{1}{s}.$$

Введем следующую параметризацию:

$$\mathrm{ch}^2(K) = \frac{1}{1-t^2}, \quad \mathrm{sh}^2(K) = \frac{t^2}{1-t^2}$$

Тогда

$$c = \frac{e^{2K} + e^{-2K}}{2} = \mathrm{ch}^2(K) + \mathrm{sh}^2(K) = \frac{1+t^2}{1-t^2},$$
$$s = \frac{e^{2K} - e^{-2K}}{2} = 2\,\mathrm{ch}(K)\,\mathrm{sh}(2K) = \frac{2t}{1-t^2},$$

откуда следует, что

$$c^2 - 2s = \frac{\left(t^2+2t-1\right)^2 + 4t^2}{\left(1-t^2\right)^2} \geqslant 0.$$

Таким образом, мы видим, что одна или обе компоненты вектора $\vec{p}$ должны быть мнимыми.

В критической точке импульсы p_1 и p_2 обращаются в нуль. Поэтому T_c определяется из условия

$$c^2 - 2s = 0$$

откуда следует, что в критической точке

$$\mathrm{sh}\left(2K_c\right) = 1, \quad \mathrm{ch}\left(2K_c\right) = \sqrt{2}$$

Найдем слабо меняющееся по x решение в окрестности критической температуры. Введем параметр m и, считая $\varepsilon \ll 1$, запишем с точностью до бесконечномалых второго порядка По в

$$c \approx \sqrt{2} + \frac{\varepsilon m}{2}, \quad s \approx 1 + \frac{m\varepsilon}{\sqrt{2}}.$$

Разложив s и c в окрестности критической температуры и сделав в (3.33) замену

$$\begin{cases} \psi_{x+a,\alpha} = \psi_{x,\alpha} + \varepsilon\partial_1\psi_{x,\alpha} \\ \psi_{x+b,\alpha} = \psi_{x,\alpha} + \varepsilon\partial_2\psi_{x,\alpha} \end{cases}$$

Получим систему:

$$\begin{cases} \varepsilon\partial_1\psi_1 = \frac{\varepsilon m}{\sqrt{2}}\psi_1 - \frac{\varepsilon m}{2}\psi_2 + \psi_1 - \sqrt{2}\psi_2 + \psi_3 \\ \varepsilon\partial_1\psi_3 = -\frac{\varepsilon m}{\sqrt{2}}\psi_3 + \frac{\varepsilon m}{2}\psi_4 + \psi_1 + \sqrt{2}\psi_4 - \psi_3 \\ \varepsilon\partial_2\psi_2 = \frac{\varepsilon m}{\sqrt{2}}\psi_2 - \frac{\varepsilon m}{2}\psi_3 + \psi_2 - \sqrt{2}\psi_3 + \psi_4 \\ \varepsilon\partial_2\psi_4 = -\frac{\varepsilon m}{\sqrt{2}}\psi_4 - \frac{\varepsilon m}{2}\psi_1 + \psi_2 - \sqrt{2}\psi_1 - \psi_4 \end{cases}$$

Объединив четыре вещественных функции в две комплексные

$$\chi_1 = \psi_1 + i\psi_3, \quad \chi_2 = \psi_2 + i\psi_4$$

получаем два комплексных уравнения:

$$\varepsilon\partial_1\chi_1 = \frac{\varepsilon m}{\sqrt{2}}\bar{\chi}_1 - \frac{\varepsilon m}{2}\bar{\chi}_2 + (1+i)\bar{\chi}_1 - \sqrt{2}\bar{\chi}_2$$
$$\varepsilon\partial_2\chi_2 = \frac{\varepsilon m}{\sqrt{2}}\bar{\chi}_2 - i\frac{\varepsilon m}{2}\bar{\chi}_1 + (1+i)\bar{\chi}_2 - i\sqrt{2}\bar{\chi}_1$$

Сделаем теперь в (3.37) следующую замену переменных:

$$\chi_1 = e^{i\pi/4}\left(\theta_1 + \frac{\varepsilon m}{4\sqrt{2}}\bar{\theta}_2\right), \quad \chi_2 = e^{-i\pi/4}\left(\theta_1 - \frac{\varepsilon m}{4\sqrt{2}}\bar{\theta}_2\right)$$

Члены нулевого порядка по ε в правой части уравнений (3.37) сокращаются, вторым и всеми дальнейшими порядками по ε мы пренебрегаем и поэтому получаем, что функции θ_i удовлетворяют уравнениям

$$\partial_1\theta_1 = \left(e^{-i\pi/4}\frac{m}{\sqrt{2}} - \frac{m}{2}\right)\bar{\theta}_1 + \frac{m}{2}\theta_2$$
$$\partial_2\theta_1 = \left(e^{i\pi/4}\frac{m}{\sqrt{2}} - \frac{im}{2}\right)\bar{\theta}_1 - \frac{im}{2}\theta_2$$

Положив $\partial = \partial_1 - i\partial_2, \bar{\partial} = \partial_1 + i\partial_2$, приходим к системе

$$\bar{\partial}\theta_1 = m\theta_2,$$
$$\partial\theta_1 = -im\bar{\theta}_1,$$

или, дифференцируя еще раз,

$$\partial\bar{\partial} = m\partial\theta_2,$$
$$\bar{\partial}\partial\theta_1 = -im\bar{\partial}\bar{\theta}_1.$$

Следовательно, $\partial\theta_1 = -i\bar{\partial}\bar{\theta}_2$, и мы получаем, что θ_i удовлетворяют двухкомпонентным уравнениям Дирака

$$\partial\theta_2 = m\theta_1, \quad \bar{\partial}\theta_1 = m\theta_2,$$

а параметр m играет роль массы частицы, описываемой этими уравнениями.

10.5.13 Ising Model and Landau Theory by Lashkevich

Лекция Лашкевича

(поскольку его определения не компилируются, формулы вырезаны, так что их потом вставлю, переписав их код рукой)

Основная особенность критических точек состоит в том, что в них наблюдается крупномасштабная корреляция флуктуаций различных микроскопических параметров вещества.

Это приводит к тому, что физические величины меняются от точки к точке медленно и допускают описание непрерывными полями.

Таким образом, статистическая сумма (точнее, вклад в статсумму от таких коррелированных флуктуаций) в некотором приближении превращается в

функциональный интеграл, формально совпадающий с функциональным интегралом квантовой теории поля.

Что же такое фазовый переход.

Давайте рассмотрим простую статистическую модель.

Рассмотрим простую d-мерную кубическую решетку, то есть некоторую область из N узлов в $\mathbb{Z}^d$, с шагом a.

На каждом узле $\boldsymbol{r}$ решетки пусть будет расположена "спиновая" переменная $\sigma_{\boldsymbol{r}}$, принимающая для простоты два значения ± 1.

Совокупность значений спинов $C = \{\sigma_{\boldsymbol{r}}\}$ образует *конфигурацию*.

Для простоты будем считать, что гамильтониан системы будем считать диагональным в базисе конфигураций, так что система описывается функционалом полной энергии $E(C)$.

Статистическая сумма в этом случае сводится к классической статистической сумме по конфигурациям:

$$Z = \sum_C e^{-\beta E(C)},$$

где $\beta = 1/T$ — обратная температура.

В этом и только в этом смысле мы будем говорить об этой модели как о модели классической статистической механики.

Считается, что фазовые переходы, приводящие к макроскопическим эффектам в масштабах всего образца, таких как магнитное упорядочение, обязаны своим происхождением короткодистанционному взаимодействию в системе, поэтому мы будем рассматривать модель с локальным взаимодействием вида

(У лашевича не получилось написать компилирующуюся формулу.)

где $I(\boldsymbol{r}) = I(-\boldsymbol{r})$ — константы связи, убывающие достаточно быстро с ростом $|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$.

Такая модель называется *моделью Изинга*.

Часто мы будем допускать еще большее упрощение, считая что константы связи отличны от нуля только для ближайших соседей:

Зададимся вопросом: что такое фазовый переход? Из эксперимента мы знаем, что, например, в ферромагнетике при достаточно низких температурах возникает спонтанная намагниченность, причем при понижении температуры вещество расслаивается на несколько фаз, в каждой из которых магнитный момент направлен в свою сторону.

Если приложить достаточно сильное однородное магнитное поле, то весь образец перейдет в состояние, в котором магнитный момент будет направлен по полю.

Если снять магнитное поле, то образец в течение очень долгого времени останется однородно намагниченным.

Если образец настолько мал, что можно пренебречь энергией собственного магнитного поля, создаваемого этим моментом, то для переориентации момента в одну сторону достаточно слабого магнитного поля (но ждать переориентации придется достаточно долго).

Важно то, что состояние со спонтанной намагниченностью, строго говоря, не соответствует термодинамическому равновесию, так как симметрия системы ниже симметрии ее гамильтониана: гамильтониан обладает центральной симметрией или даже может быть почти изотропен, а спонтанный момент случайным образом выбирает определенное направление в пространстве.

В то же время в макроскопической системе для восстановления симметрии требуется астрономически долгое время, так что нарушение симметрии является фактически равновесным в большом объеме.

При повышении температуры намагниченность уменьшается и в некоторой точке (точке Кюри T_K) исчезает.

В случае перехода жидкость-газ ситуация, в принципе, аналогична, хотя симметрии здесь и нет.

Если мы движемся вдоль кривой перехода на плоскости p—T, то в каждой точке кривой сосуществуют две фазы, жидкая и газообразная, каждая из которых в данной точке не является равновесной.

Равновесной является смесь двух фаз, при которой восстановлению симметрии соответствует флуктуационное изменение границ фаз.

Роль внешнего поля здесь может играть, например, температура, небольшое изменение которой немедленно стабилизирует одну из фаз.

Если мы увеличиваем давление вдоль кривой равновесия, мы можем достичь точки, где разница между плотностями двух фаз исчезает и сам переход между жидкостью и газом за этой точкой происходит непрерывно.

Такая точка называется *критической*.

Рассмотрим модель Изинга со строго положительными константами связи $I(\boldsymbol{r})$.

В системе имеется два очевидных вырожденных основных состояния C_+ и C_- в которых все спины равны $+1$ и -1 соответственно.

При низких температурах статистическую сумму можно разложить в ряд по числу перевернутых спинов:

$$Z = 2e^{\frac{\beta}{2}\sum\limits_{\boldsymbol{r}\neq\boldsymbol{r}'} I(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\left(1+\sum_{\boldsymbol{r}} e^{-\beta\sum\limits_{\boldsymbol{r}'(\neq\boldsymbol{r})} I(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} + \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{r}_1\neq\boldsymbol{r}_2} e^{-\beta\sum\limits_{\boldsymbol{r}'(\neq\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)} (I(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}')+I(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}'))} + \cdots\right).$$

Общий множитель 2 связан с тем, что имеется эти два состояния и должен быть учтен только в случае, когда мы учитываем только небольшое количество первых слагаемых в разложении.

Средний спин в системе

$$\langle\sigma_{\boldsymbol{r}}\rangle = \frac{1}{Z}\sum_C \sigma_{\boldsymbol{r}}(C)e^{-\beta E(C)}$$

будет равен нулю в силу симметрии системы относительно обращения всех спинов одновременно.

Но если мы будем учитывать только те члены в разложении (10.5.13), для которых число спинов, например, вверх будет больше чем число спинов вниз (разложение вблизи C_+), то мы получим ненулевое вакуумное среднее.

Обозначив выражение в скобках в (10.5.13) через Z', имеем

$$s_{\text{sp}} = \langle\sigma_{\boldsymbol{r}_0}\rangle_+ = 1 - \frac{2}{Z'}e^{-\beta\sum\limits_{\boldsymbol{r}'(\neq\boldsymbol{r}_0)} I(\boldsymbol{r}_0-\boldsymbol{r}')} - \frac{2}{Z'}\sum_{\boldsymbol{r}(\neq\boldsymbol{r}_0)} e^{-\beta\sum\limits_{\boldsymbol{r}'(\neq\boldsymbol{r}_0,\boldsymbol{r})} (I(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}')+I(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}'))} + \cdots.$$

Эта величина стремиться к единице при $T\to 0$ и падает с ростом температуры.

Очевидно, это и есть то, что наблюдается как спонтанная намагниченность.

Можно было бы рассуждать более строго.

Введем внешнее однородное поле h, модифицировав энергию так:

При низкой температуре и $h>0$ вероятность основного состояния C_+ в $e^{N\beta h}$ более вероятным, чем состояние C_-.

Если $N\sim 10^{23}$, то понятно, что даже очень слабое поле приведет к тому, что членами вблизи состояния C_- надо будет пренебречь.

Это значит, что на бесконечной решетке при достаточно низких температурах средний спин $s(h)$ не исчезает при $h \to 0$:

$$\lim_{h\to+0}\lim_{N\to\infty} s(h) = -\lim_{h\to-0}\lim_{N\to\infty} s(h) = s_{\rm sp} \neq 0, \qquad T < T_c.$$

При высоких температурах симметрия должна как-то восстанавливаться.

Не очевидно, что это будет происходить при конечной (ненулевой и небесконечной) температуре.

Тем не менее, одно простое качественное рассуждение может прояснить ситуацию.

Рассмотрим изотропную модель Изинга с взаимодействием только ближайших соседей.

Будем представлять себе возбуждения над основным состоянием C_+ как "капли" состояния C_-, окруженные доменными стенками, на которых только и соседствуют спины разного знака.

Энергия такого состояния пропорциональна совокупной площади A (в единицах a^{d-1}) всех доменных стенок:

$$E = 2IA.$$

Пусть имеется n_k капель, содержащих по $k = 1, 2, 3, \ldots$ узлов каждая.

Будем считать, что капля размера k имеет характерную площадь поверхности $c_d k^{(d-1)/d}$ с некоторыми константами c_d.

Поэтому

$$A = c_d \sum_k k^{\frac{d-1}{d}}.$$

Поскольку "внутренняя" энтропия одной капли размера k много меньше энтропии k капель размера 1, мы ей пренебрежем по сравнению с энтропией перемещения капли по решетке.

Таким образом, энтропию можно оценить как

$$S = N\log N - (N-n)\log(N-n) - \sum_k n_k \log n_k, \qquad n = \sum_k n_k.$$

Теперь найдем минимум свободной энергии $F = E - TS$:

$$0 = \frac{dF}{dn_k} = 2Ic_d k^{\frac{d-1}{d}} - T\log\frac{N-n}{n_k}.$$

Отсюда получаем

$$n_k = (N-n)e^{-2Ic_d k^{\frac{d-1}{d}}/T}.$$

Складывая, находим

$$\frac{n}{N} = \frac{\sum\limits_k e^{-2Ic_d k^{\frac{d-1}{d}}/T}}{1 + \sum\limits_k e^{-2Ic_d k^{\frac{d-1}{d}}/T}}.$$

Окончательно, получаем

$$\frac{n_k}{N} = \frac{e^{-2Ic_d k^{\frac{d-1}{d}}/T}}{1 + \sum\limits_l e^{-2Ic_d l^{\frac{d-1}{d}}/T}}.$$

Отсюда мы можем оценить долю перевернутых спинов:

$$\frac{1-\langle\sigma\rangle_+}{2} = \frac{N_-}{N} = \frac{1}{N}\sum_k k n_k = \frac{\sum\limits_k k e^{-2Ic_d k^{\frac{d-1}{d}}/T}}{1 + \sum\limits_k e^{-2Ic_d k^{\frac{d-1}{d}}/T}}.$$

При $d > 1$ сумма сходится и дает

$$\langle\sigma\rangle_+ = 1 - 2e^{-\frac{2Ic_d}{T}}, \qquad T \ll I.$$

Можно ожидать, что при $T \sim I$ происходит фазовый переход в симметричную фазу.

При $d = 1$ сумма расходится, что можно интерпретировать как отсутствие в одном измерении фазового перехода.

Средний спин в одном измерении всегда равен нулю.

Давайте уточним оценку для $d = 1$.

В одномерном случае мы можем вполне строго рассматривать систему как газ доменных стенок.

Если в цепочке длины N имеется n капель перевернутых спинов, то это эквивалентно газу $2n$ доменных стенок.

Тогда свободная энергия равна

$$F = 4In - T\Big(N\log N - 2n\log 2n - (N-2n)\log(N-2n)\Big).$$

Отсюда

$$0 = \frac{dF}{dn} = 4I - 2T\log\frac{N-2n}{2n}.$$

Следовательно, число доменных стенок равно

$$2n = \frac{N}{1+e^{2I/T}},$$

а свободная энергия

$$F = -NT\log\left(1+e^{-2I/T}\right).$$

Обе величины меняются непрерывно и нет никаких признаков фазового перехода.

И действительно, даже если мы закрепим спины равными $+1$ на концах цепочки, для спина вдали от концов будет практически равновероятно оказаться после четной или после нечетной от конца доменной стенки.

Вернемся к случаю $d \geq 2$.

Интуитивно понятно, что спонтанная намагниченность возникает как результат воздействия на каждый спин поля, создаваемого окружающими его спинами.

Давайте попробуем формализовать эту интуицию.

Будем считать, что эти спины в среднем имеют намагниченность $\langle\sigma\rangle$.

Тогда функционал энергии выделенного узла равен Так как

$$\langle\sigma\rangle = \frac{e^{-\beta\varepsilon_h(+1)} - e^{-\beta\varepsilon_h(-1)}}{e^{-\beta\varepsilon_h(+1)} + e^{-\beta\varepsilon_h(-1)}},$$

находим отсюда уравнение на $\langle\sigma\rangle$:

$$\operatorname{th}\beta(I\langle\sigma\rangle + h).$$

Сравнивая графики левой и правой части легко видеть, что *уравнение среднего поля* (10.5.13) имеет одно решение при $\beta I < 1$ и от одного до трех решений (в зависимости от внешнего поля h) при $\beta I > 1$.

Рассмотрим сначала случай $h = 0$.

В этом случае при $T > I$ имеется одно решение $\langle\sigma\rangle = 0$.

При $T < I$ это решение сохраняется но возникает еще два решения $\langle\sigma\rangle_\pm = \pm s(T)$, причем функция $s(T)$ имеет следующие асимптотики:

$$s(T) = 1 - 2e^{-2I/T}, \qquad T \to 0;$$

$$s(T) = \sqrt{3\frac{T_c - T}{T_c}}, \qquad T \to T_c = I.$$

Отметим, что первая оценка согласуется с наивной “капельной” моделью.

Запомним также показатель $1/2$ в зависимости средней намагниченности от температуры:

$$s(T) \sim (-\tau)^{1/2}, \qquad \tau = \frac{T - T_c}{T_c} \to -0.$$

Средняя намагниченность $\langle\sigma\rangle$ в модели Изинга настолько важна, что мы будем использовать для нее отдельную букву

$$\varphi = \langle\sigma\rangle$$

и специальное название: *параметр порядка*.

Параметры порядка строятся различными способами для различных систем.

Важно, чтобы они хорошо различали разные фазы.

В случае фазовых переходов, связанных с изменением симметрии, параметры порядка выбираются так, чтобы группа симметрии симметричной фазы действовала бы на них нетривиально, а группа симметрии несимметричной фазы — тривиально.

Тогда в симметричной фазе параметры порядка равны нулю, а в несимметричной они могут быть ненулевыми.

Найдем теперь термодинамический потенциал $\Phi = F + Nh\varphi$ в приближении среднего поля.

Мы не можем просто взять статсумму одного спина во внешнем среднем поле и прологарифмировать, поскольку это никак не учитывает взаимодействия со “средой”.

Чтобы найти свободную энергию, надо воспользоваться очевидным соотношением

$$\varphi(T, h) = -\frac{1}{N}\frac{dF}{dh}.$$

То есть надо взять интеграл

$$\frac{F}{N} = -\int dh\, \varphi(T, h).$$

Следовательно

$$\frac{\Phi}{N} = \int d\varphi h(T, \varphi)$$

Очевидно, уравнение (10.5.13) пишется как

Если теперь записать свободную энергию $F(\varphi) = \Phi - N\varphi h$ как функцию φ, зависящую от h как от параметра,

$$f(\varphi) = \frac{F(\varphi)}{N}$$

То уравнение (10.5.13) примет вид

Разложим теперь $f(\varphi)$ по степеням φ вблизи нуля:

$$f(\varphi) = -h\varphi + \frac{I}{2}\tau\varphi^2 + \frac{T}{12}\varphi^4 + O(\varphi^6).$$

Такое разложение имеет смысл вблизи $T = T_c$, где параметр порядка φ действительно мал.

Запишем это разложение в виде

$$f(\varphi) = f_0 - h\varphi + A\varphi^2 + B\varphi^4 + O(\varphi^5), \qquad A = A'\tau.$$

Обращение параметра A в нуль соответствует фазовому переходу при достаточно малых полях, так как в этой точке меняется число минимумов функции $f(\varphi)$.

Конечно, коэффициенты A' и B сами зависят от температуры, но эта зависимость не будет приводить к качественным эффектам.

Член f_0 добавлен для общности.

В приближении среднего поля для модели Изинга он постоянен, но в более общем случае он может быть функцией температуры.

Разложение вида (10.5.13) называется *разложением Ландау*.

Это разложение нетрудно получить непосредственно из свойств симметрии модели Изинга.

Оно напрямую не связано с какой-либо микроскопической теорией.

Вывод разложений такого типа из симметрийных свойств переходов составляет содержание *теории Ландау* для фазовых переходов второго рода.

В следующей лекции мы увидим, что теория Ландау, будучи феноменологической теорией, содержит некоторое внутреннее противоречие.

Тем не менее, правильное ее понимание дает основу для более глубокой *флуктуационной теории* фазовых переходов.

Рассмотрим случай $h = 0$.

Легко видеть, что при $\tau > 0$ функция $f(\varphi)$ имеет ровно один минимум $\varphi = 0$.

При $\tau < 0$ точка $\varphi = 0$ становится максимумом, но появляется два минимума

$$\varphi = \pm\sqrt{\frac{A'}{2B}}(-\tau)^{1/2}.$$

Энтропия на один узел

$$s = -\frac{df}{dT} = -\frac{df_0}{dT} + \ldots$$

Скачок энтропии в точке перехода отсутствует.

Это значит, что переход не требует затрат тепла.

Такой переход называется фазовым переходом *второго рода*.

Продифференцируем еще раз.

Мы получим удельную теплоемкость

$$c = T\frac{ds}{dT} = c_0 + \text{см лшк} \qquad c_0 = -T\frac{d^2 f_0}{dT^2}.$$

Таким образом, теплоемкость испытывает скачок $\Delta c = \frac{A'^2}{2BT_c}$.

Рассмотрим теперь случай $h \neq 0$.

При достаточно малых h картина не сильно меняется.

Просто кривые слегка сдвигаются.

Вычислим восприимчивость $\chi = (d\varphi/dh)_T$ в нулевом поле:

$$\chi = \frac{1}{2A'|\tau|} \times \text{в сл если разные T тут написано у лашкевича}$$

Мы видим, что восприимчивость имеет особенность при $T = T_c$, причем показатель степени одинаков по обе стороны от критической точки, а коэффициенты различаются.

Следует учитывать, что ниже точки перехода восприимчивость при нулевом поле, строго говоря, равна бесконечности, а формула (10.5.13) дает восприимчивость при слабом ненулевом поле.

Ниже точки перехода с ростом поля одна из ям углубляется, а другая становится более мелким.

Наконец при некотором пороговом поле более мелкая яма и вовсе исчезает.

Это поле по модулю равно

$$h_\tau = B^{-1/2}\left(\frac{2}{3}A'(-\tau)\right)^{3/2}.$$

Заметим, что в приближении среднего поля для модели Изинга при произвольных температурах это пороговое поле равно В чем физический смысл поля h_τ? Дело в том, что при изменении знака поля ниже критической точки система совершает фазовый переход, при котором параметр порядка меняется скачкообразно.

При $h = 0$ системе надо перейти из состояния, например, с $\varphi = -s(T)$ в состояние с $\varphi = +s(T)$.

При этом системе надо перейти через энергетический барьер между двумя состояниями.

Естественно, система не переходит этот барьер сразу целиком.

Сначала флуктуационным образом появляются маленькие зародыши новой фазы, потом они начинают расти, и в конце концов заполняют весь объем.

Зародыши образуются не сразу и система довольно долго может находиться в метастабильном состоянии с отрицательным параметром порядка.

Но если поле продолжает расти, то потенциальный барьер уменьшается и степень устойчивости метастабильного состояния падает.

При $h = h_\tau$ метастабильное состояние становится абсолютно неустойчивым и система быстро переходит в стабильное состояние “как целое”, без образования зародышей.

Если $h \gg h_\tau$, но параметр порядка s все же достаточно мал для того, чтобы можно было применять разложение Ландау, то, очевидно, параметр порядка не зависит от температуры:

$$\varphi = \left(\frac{h}{4B}\right)^{1/3}.$$

Приближение среднего поля, на котором основаны полученные результаты, содержит внутреннее логическое противоречие.

С одной стороны, мы пытаемся установить эффект спонтанного упорядочения, связанный с корреляцией спинов на больших расстояниях.

С другой стороны, все влияние соседних спинов описывается исключительно средним полем, хотя спины эти постоянно флуктуируют.

Но вспомним, что взаимодействие локально, так что дальние корреляции на самом деле реализуются посредством ближних.

Можно довольно строго показать, что теория среднего поля становится точной при взаимодействии на ближайших узлах, но не на кубической решетке, а на решетке Бете, то есть на бесконечном дереве, в котором нет замкнутых петель.

На такой решетке узлы, принадлежащие первой координационной сфере, ведут себя по отношению к центральному спину совершенно независимо и имитируют среднее поле.

Тем не менее, приближение среднего поля дает довольно неплохое согласие с экспериментом в при температурах не слишком близких к T_c или в достаточно сильных полях.

Это значит, что приближение основано на, в принципе, правильном понимании физической причины фазовых переходов. Можно ли улучшить теорию среднего поля? Да, можно. Для этого надо рассмотреть кластер из нескольких узлов в среднем поле всех остальных узлов. Эта идея реализована в ряде численных методов расчета фазовых

переходов, хотя выбор подходящего кластера и описания среднего поля, которые бы существенно улучшили согласие с экспериментом и остается до сих пор, в некотором роде, искусством. Тем не менее, чем ближе мы подходим к точке фазового перехода, тем больших размеров нужно брать кластер. Нет ли какого-нибудь существенно более правильного способа описывать фазовый переход вблизи критической точки?

задачи от Лашкевича

Модель Изинга легко переформулировать как модель решеточного газа.

Лашкевич-Изинг-з.1

Перепишите энергию модели Изинга с внешним полем в этих переменных и найдите связь между термодинамическими функциями модели Изинга (свободной энергией, намагниченностью, магнитным полем, восприимчивостью, теплоемкостями) и термодинамическими функциями газа (давлением, плотностью, химическим потенциалом, сжимаемостью, теплоемкостями).

Лашкевич-Изинг-з.2

Запишите разложение Ландау в естественных для газа переменных.

Лашкевич-Изинг-з.3

В более близких к реальности случаях эта симметрия отсутствует, так что в разложении Ландау появляется член $C\varphi^3$.

Покажите, что для непрерывный фазовый переход (без скачка φ) возможен в этом случае, только если C обращается в нуль при $\tau = 0$.

Лашкевич-Изинг-з.4

Найдите, как ведут себя различные физические величины вблизи критической точки перехода жидкость-газ.

10.5.14 Applications of 2D Ising Model

Physical Applications

(????)

Mathematical Applications

(????)

Other Applications

(????)

10.6 Renormalization Group Approach for Spin Models

(тут метод и пара примеров, а в следующей части уже во многих моделях этим методом буду пользоваться)

10.7 Fundamentals of continuous spin models

10.7.1 The Linear and typical nonlinear σ model

By Zhou

Next, we consider low-temperature expansions for continuous spins. Since the low-energy excitations are Goldstone modes, rather than droplets, the most useful low-temperature description is a field theory of these Goldstone modes. We already know that these modes destroy long-range order in $d \leq 2$. Then for d just above 2, the critical temperature is low, so a low-temperature expansion can probe critical phenomena.

• We consider n-component unit spins $\mathbf{s}(i)$ on a lattice, with

$$-\beta H = K \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{s}(i) \cdot \mathbf{s}(j) = K \sum_{\langle ij \rangle} \left(1 - \frac{(\mathbf{s}(i) - \mathbf{s}(j))^2}{2} \right)$$

• At low temperatures, the fluctuations between nearby spins are small, so we may replace the difference with a gradient,

$$-\beta H = -\frac{K}{2} \int d^d \mathbf{x} (\nabla \mathbf{s}(\mathbf{x}))^2 + \text{ const.}$$

As usual, this implicitly imposes a cutoff $\Lambda \sim \pi/a$ on the field $\mathbf{s}(\mathbf{x})$.

• The integration measure $\mathcal{D}\mathbf{s}(\mathbf{x})$ for the partition function is constrained to spins with unit norm. To remove this constraint, suppose the ground state is $\mathbf{s}(\mathbf{x}) = (0, ..., 1)$ and let

$$\mathbf{s}(\mathbf{x}) = (\boldsymbol{\pi}(\mathbf{x}), \sigma(\mathbf{x}))$$

where $\boldsymbol{\pi}$ is an $n-1$ component vector representing the transverse Goldstone modes. Then

$$\int d\boldsymbol{\pi} d\sigma \delta \left(\pi^2 + \sigma^2 - 1 \right) = \int d\boldsymbol{\pi} d\sigma \delta \left[\left(\sigma - \sqrt{1 - \pi^2} \right) \left(\sigma + \sqrt{1 - \pi^2} \right) \right] = \int \frac{d\boldsymbol{\pi}}{2\sqrt{1 - \pi^2}}$$

We have thrown out the solution with negative σ, since we're only considering low-energy excitations. For the same reason, we can formally extend the integration over $\boldsymbol{\pi}$ to $(-\infty, \infty)$.

• Dropping the factor of 2, we see that every lattice site contributes a factor of $1/\sqrt{1 - \pi^2}$ to the measure. Thus the Hamiltonian density is modified to

$$\beta \mathcal{H} = \frac{K}{2} (\nabla \pi)^2 + \frac{K}{2} \left(\nabla \sqrt{1 - \pi^2} \right)^2 + \frac{\rho}{2} \log \left(1 - \pi^2 \right)$$

where $\rho = N/V = 1/a^d$ is the density of lattice points.

• We see that by integrating out the σ, we get complicated nonlinear terms for the pions, causing interactions between Goldstone modes; hence the term 'nonlinear σ model'.

• To handle the computations, we expand to lowest nontrivial order. We expect $\langle \pi^2 \rangle \sim 1/K$ from the zeroth order term, so the next terms are $O\left(K\pi^4\right)$ or $O\left(\pi^2\right)$, giving

$$\beta \mathcal{H}_0 = \frac{K}{2} (\nabla \pi)^2, \quad \mathcal{U}_1 = \frac{K}{2} (\boldsymbol{\pi} \cdot \nabla \boldsymbol{\pi})^2 - \frac{\rho}{2} \pi^2$$

This is a low-temperature expansion because $K \sim 1/T$, so we are expanding in powers of T.

Next, we perform a first-order renormalization group analysis.

• In Fourier space, we have

$$\beta H_0 = \frac{K}{2}\int đ\mathbf{q} q^2 |\boldsymbol{\pi}(\mathbf{q})|^2$$

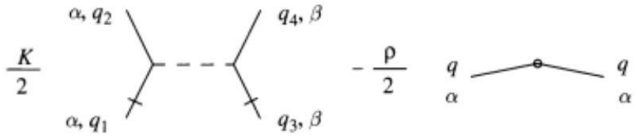
and

$$U_1 = -\frac{K_{\text{int}}}{2}\int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 \pi_\alpha(\mathbf{q}_1)\pi_\alpha(\mathbf{q}_2)\pi_\beta(\mathbf{q}_3)\pi_\beta(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3)(\mathbf{q}_1\cdot\mathbf{q}_3) - \frac{\rho}{2}\int d\mathbf{q}|\boldsymbol{\pi}(\mathbf{q})|^2$$

where we renamed the K in U_1 to K_{int} for later convenience.

• As usual, we split the modes into $\boldsymbol{\pi}^<$and $\boldsymbol{\pi}^>$, corresponding to momenta above and below Λ/b. As shown earlier, the renormalized Hamiltonian picks up a term $\langle U_1[\boldsymbol{\pi}]\rangle_0^>$where the expectation value is taken with respect to βH_0 and integrates over the $\boldsymbol{\pi}^>$modes.

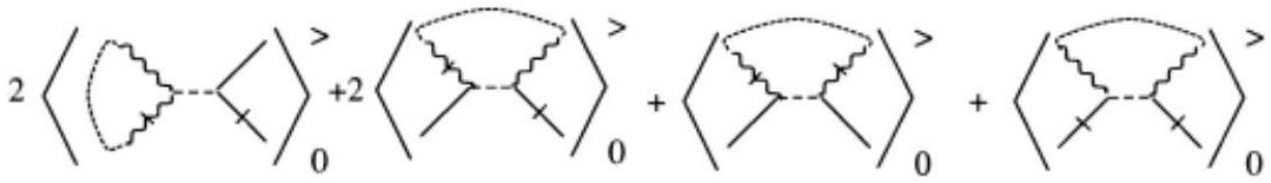
• The two perturbation terms can be represented as follows.



Here, the notches represent momentum factors, due to the $\mathbf{q}_1\cdot\mathbf{q}_3$ factor above. We perform casework on each external leg, showing it as a wavy line if its momentum is above Λ/b.

• The ρ interaction contributes three types of diagrams, with zero, one, and two $\boldsymbol{\pi}^>$external legs. The first simply reproduces the ρ term for the $\boldsymbol{\pi}^<$fields, the second is zero by symmetry, and the third contributes additively to the free energy, so we ignore it.

• The K_{int} interaction is more interesting, with 16 diagrams. Again, nontrivial effects can only come from graphs with two $\boldsymbol{\pi}^>$and two $\boldsymbol{\pi}^<$external legs, shown below.



The first two diagrams are zero by symmetry, as we have one $\boldsymbol{\pi}^>$external leg with a momentum factor in each case. The other two renormalize ρ and K respectively.

• Performing the calculation, we find

$$\widetilde{K} = K\left(1+\frac{I_d(b)}{K}\right), \quad I_d(b) = \int_{\Lambda/b}^{\Lambda}\frac{d\mathbf{k}}{k^2} = \frac{K_d\Lambda^{d-2}\left(1-b^{2-d}\right)}{d-2}$$

where we used $K = K_{\text{int}}$. The renormalization of ρ isn't as interesting, as it merely tracks the density of points. We may also ignore the renormalization of K_{int} , because it must always be equal to K by rotational symmetry.

• Finally, rescaling and renormalizing, we have

$$K' = b^{d-2}\zeta^2\widetilde{K}$$

where we have divided the spin values by ζ, which is specified by demanding the renormalized spins also have unit norm.

• After some simplification, we find that the temperature $T = K^{-1}$ scales as

$$\frac{dT}{d\ell} = -(d-2)T + (n-2)K_d\Lambda^{d-2}T^2$$

where $b = 1 + \ell$. For $d > 2$, the low-temperature fixed point is stable, yielding an ordered phase. For $d < 2$ there is no ordered phase, as expected by the Mermin-Wagner theorem.

• For $d = 2$, the situation is more subtle. For $n > 2$ there is no ordered phase and for $n < 2$ there is an ordered phase (e.g. 2D Ising). However, for $n = 2$, we have $dT/d\ell = 0$, which is quite special; one can also show this remains true to all orders.

10.7.2 Scaling Hypothesis and basic Renormalization Group by Zhou 1

We have seen how the leading singular behavior of thermodynamic quantities in the vicinity of the critical point is described by a set of critical exponents, and how fluctuations can modify the values of the critical exponents. In this section, we find relationships between the critical exponents that hold despite the presence of fluctuations.

4.1 The Homogeneity Assumption

We return to the case of the Landau-Ginzburg Hamiltonian, which has a coexistence line for $h = 0$ and $t < 0$, and a critical point at $t = h = 0$.

• In the saddle point approximation, the free energy is

$$f(t,h) = \min\left(\frac{t}{2}m^2 + um^4 - hm\right)_m \propto \begin{cases} t^2/u & h = 0, t < 0 \\ h^{4/3}/u^{1/3} & h \neq 0, t = 0 \end{cases}$$

• It can be checked that for general h and t near the critical point satisfying $t \leq 0$, the singular behavior can be described by a homogeneous function in t and h,

$$f(t,h) = |t|^2 g_f\left(h/|t|^\Delta\right)$$

where Δ is called the gap exponent and g_f is analytic. To get the right limiting behaviors for $t \to 0$ and $h \to 0$, we require

$$\lim_{x\to 0} g_f(x) \sim \frac{1}{u}, \quad \lim_{x\to\infty} g_f(x) \sim \frac{x^{4/3}}{u^{1/3}}$$

Here, the $\sim$ means that we are only consider the leading term in both cases. Plugging in the previous result, we find $f \sim |t|^{2-4\Delta/3}$ for $t = 0$. Since t must drop out, $\Delta = 3/2$.

• The homogeneity assumption is that, beyond the saddle point approximation, the singular part of the free energy remains homogeneous, with

$$f_{\text{sing}}(t,h) = |t|^{2-\alpha} g_f\left(h/|t|^\Delta\right)$$

where α and Δ depend on the critical point. Note that there are separate functions g_f for $t \leq 0$ and $t \geq 0$.

• Homogeneity is preserved under differentiation. To see this, note that our homogeneity assumption simply says that f_{sing} has terms of the form $h^i|t|^j$, where $i - j/\Delta$ is constant. This is preserved under differentiation with respect to t or h, which just shift the constant.

• The preceding fact allows us to derive relationships between critical exponents. For example,

$$C_{\text{sing}} \sim \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \sim |t|^{-\alpha} g_C\left(h/|t|^\Delta\right)$$

Thus α is just the critical exponent α defined earlier.

• In general, we could let the exponents α and Δ depend on the sign of t, so that

$$C_{\pm} \sim |t|^{-\alpha_{\pm}} g_{\pm}\left(h/|t|^{\Delta_{\pm}}\right).$$

However, there should be no singularity at $t = 0$ for finite h, where the two functions $C_{\pm}$match. Hence $\alpha_{+} = \alpha_{-}$and $\Delta_{+} = \Delta_{-}$, though $g_{+}$and g_{-}may be distinct.

• Similarly, the magnetization has the form

$$m(t,h) \sim \frac{\partial f}{\partial h} \sim |t|^{2-\alpha-\Delta} g_m\left(h/|t|^{\Delta}\right).$$

By similar reasoning to before, we may extract the leading behavior of $g_m(x)$ for high and low x. We thus find the relationships

$$\beta = 2 - \alpha - \Delta, \quad \delta = \Delta/\beta.$$

• Similarly, the susceptibility is

$$\chi(t,h) \sim \frac{\partial m}{\partial h} \sim |t|^{2-\alpha-2\Delta} g_{\chi}\left(h/|t|^{\Delta}\right)$$

and similar arguments show that

$$\gamma = 2\Delta - 2 + \alpha$$

We now step back and see what we've done. The homogeneity assumption has shown that:

• The singular parts of all critical quantities are homogeneous, with the same exponents above and below the transition.

• All of these quantities are described by the same gap exponent Δ. The two exponents α and Δ determine all critical exponents.

• The previous point implies that there are identities connecting the critical exponents. Using our above results, we find

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad \delta - 1 = \frac{\gamma}{\beta}$$

which are called Rushbrooke's and Widom's identities.

• The exponent identities are completely consistent with experiment, as well as with our mean field approximation, even though the critical exponents differ widely between the two.

4.2 Correlation Lengths

So far, we haven't considered the divergence of the correlation length at the critical point. This can be related to our existing exponents by integrating the correlation function to yield a bulk susceptibility. However, it is more natural to 'start over' with a homogeneity assumption for the correlation length, from which we will recover our earlier results.

• We assume the correlation length ξ has the form

$$\xi(t,h) \sim |t|^{-\nu} g\left(h/|t|^{\Delta}\right).$$

Furthermore, since the correlation length is the only length scale near the critical point, we assume that it is solely responsible for singular contributions to thermodynamic quantities.

• In particular, we may apply this assumption to the free energy $F \sim \log Z$. Since $\log Z$ is extensive, it is proportional to L^d. Since it is dimensionless, it must have the form

$$\log Z = \left(\frac{L}{\xi}\right)^d g_s + \left(\frac{L}{a}\right)^d g_a$$

The first term contributes to the singular behavior of the free energy; it is due to the large-scale fluctuations we investigated previously and is independent of a by assumption. The second term is regular at the critical point; for example, it could be the essentially constant contribution from phonons in our magnet example.

• Another way of thinking about the first term is that we can divide the sample into $(L/\xi)^d$ cells, within each of which we have independent large-scale fluctuations.

• Therefore, the singular part of the free energy density is

$$f_{\text{sing}}(t,h) \sim \frac{\log Z}{L^d} \sim \xi^{-d} \sim |t|^{d\nu} g_f\left(h/|t|^{\Delta}\right)$$

This recovers our earlier homogeneity assumption, with Josephson's identity

$$2 - \alpha = d\nu$$

This is called a hyperscaling relation, as it depends on the spatial dimension d.

• Experimentally, the hyperscaling relation works for $d \leq 3$. For $d > 4$, we know that the results from mean field theory are correct; however, plugging in $\alpha = 0$ and $\nu = 1/2$, we find $d = 4$. Then the homogeneity assumption fails if mean field theory works.

• This is reasonable because the homogeneity assumption assumes that fluctuations are strong (i.e. that they give the dominant singular contribution to the free energy). But in $d > 4$, the dominant contribution instead comes from the mean field value, which gives $t^2 \propto \xi^{-4} > \xi^{-d}$.

We now consider the critical exponent η associated with the decay of the correlation function.

• As defined earlier, the magnetization correlation function falls off at the critical point as

$$G_m^c(\mathbf{x}) \sim \frac{1}{x^{d-2+\eta}}$$

where $\eta = 0$ according to mean field theory, for $x \ll \xi$. Similarly, we can define an exponent for the decay of energy-energy correlations,

$$G_E^c(\mathbf{x}) = \langle \mathcal{H}(\mathbf{x})\mathcal{H}(0)\rangle \sim \frac{1}{x^{d-2+\eta'}}.$$

• By integrating over space, we may relate these correlation functions to bulk response functions near criticality; here, they are magnetic susceptibility and heat capacity, respectively. Then

$$\chi \sim \int_a^{\xi} d\mathbf{x} G_m^c(x)$$

As discussed above, the integrand decays rapidly for $x > \xi$ and is cut off for $x < a$, where the field description breaks down. Here the upper bound determines the integral's value, giving

$$\gamma = (2-\eta)\nu, \quad \alpha = (2-\eta')\,\nu$$

The former result is called Fisher's identity.

• We could have guessed that the critical correlation functions were power laws ahead of time, because these are the only scale-invariant functions. At the critical point, we have perfect scale invariance; near it, we have scale invariance up to the length scale ξ. This behavior is characteristic of 'fractal geometry'.

• Indeed, if we added the assumption of dilation symmetry when constructing the LandauGinzburg probability, we could automatically be describing the critical point. However, it is difficult in general to see how dilation symmetry constrains the effective Hamiltonian. The exception is the case $d = 2$, where dilation symmetry implies conformal invariance.

The success of the scaling theory above supports the assumption that, close to the critical point, the correlation length ξ is the only important length scale; all microscopic lengths a drop out. The critical behavior is dominated by fluctuations that are self-similar up to the scale ξ.

4.3 Renormalization Group (Conceptual)

The idea of the renormalization group is to further coarse-grain our field. This generates a flow through 'theory space' which will allow us to understand continuous phase transitions. We first introduce the RG procedure conceptually. There are three components of each step.

• Coarse grain. Let a be the microscopic length scale that cuts off fluctuations of $\mathbf{m}(\mathbf{x})$. We decrease the resolution to ba with $b > 1$ by coarse-graining

$$\bar{m}_i(\mathbf{x}) = \frac{1}{(ab)^d} \int\limits_{\text{near } \mathbf{x}} d\mathbf{x}' m_i(\mathbf{x}')$$

where we integrate over a cell of volume $(ab)^d$.

• Rescale. The new coarse-grained field has fluctuations cut off at ba instead of a. To restore the original resolution, decrease all lengths scales, setting

$$\mathbf{x}_{\text{new}} = \frac{\mathbf{x}_{\text{old}}}{b}$$

• Renormalize. The variations of fluctuations in the rescaled magnetization profile will generally be different from the original. This can be offset by scaling the field by a factor ζ.

• Combining the three steps above, the new magnetization field is

$$\mathbf{m}_{\text{new}}(\mathbf{x}_{\text{new}}) = \frac{1}{\zeta(ab)^d} \int\limits_{\text{near } b\mathbf{x}_{\text{new}}} d\mathbf{x}' \mathbf{m}(\mathbf{x}')$$

The RG transformation thus maps the variables $\mathbf{m}_{\text{old}}$ to $\mathbf{m}_{\text{new}}$. Since we know the probability distribution of $\mathbf{m}_{\text{old}}$, we can construct the distribution of $\mathbf{m}_{\text{new}}$ and hence the coarse-grained Hamiltonian $H_{\text{new}}[\mathbf{m}_{\text{new}}(\mathbf{x})]$. The old and new partition functions are numerically equal.

• If we think of the set of all possible coarse-grained Hamiltonians as a point in an infinite-dimensional 'theory space', then the RG transformation generates a flow through this theory space. As we flow, all of the couplings change and the system size and correlation length decrease. However, everything about the long-distance physics remains exactly the same.

We now heuristically apply this procedure to the Landau-Ginzburg Hamiltonian.

• Since the critical point occurs when the parameters t and h are tuned to zero, we will assume that we only have to look at the RG flow of t and h near this point.

• Since the transformation only involves changes at the shortest length scales, it cannot produce singularities, so the renormalized parameters are analytic functions of the original ones.

• Near the critical point, we may expand in a Taylor series,

$$t_b(t,h) = A(b)t + B(b)h + ..., \quad h_b(t,h) = C(b)t + D(b)h + ...$$

We know there are no constant terms, because the critical point is a fixed point.

• Rotational symmetry means that the probability is invariant under $m \to -m, h \to -h, t \to t$. This eliminates cross-terms between t and h, so

$$t_b(t,h) = A(b)t + ..., \quad h_b(t,h) = D(b)h + ...$$

• Since $A(1) = 1$ and $A(b_1)A(b_2) \approx A(b_1 b_2)$, $A(b)$ and similarly $D(b)$ must be power w,

$$t' = t_b = b^{y_1}t + ..., \quad h' = h_b = b^{y_h}h + ...$$

This holds for all points near the critical point. Since RG flow reduces the correlation length, it must take us away from criticality, so y_t and y_h must be positive.

• By construction, we have $Z = Z'$, so the free energy densities are related by

$$Vf(t,h) = V'f(t',h') \quad \rightarrow \quad f(t,h) = b^{-d}f(b^{y_t}t, b^{y_h}h).$$

To recover the homogeneity assumption, we choose $b = t^{-1/y_t}$, giving

$$f(t,h) = t^{d/y_t} f\left(1, h/t^{y_h/y_t}\right).$$

Therefore $2 - \alpha = d/y_t$ and $\Delta = y_h/y_t$. We also see that there may be separate functions for positive and negative t, as the RG flow can't change the sign of t.

• We also know that correlation lengths are reduced by a factor of b, so

$$\xi(t,h) = b\xi(b^{y_t}t, b^{y_h}h) = t^{-1/y_t}\xi\left(1, h/t^{y_h/y_t}\right) \sim t^{-\nu}$$

at $h = 0$. Then we conclude $\nu = 1/y_t$. Combining with the previous result recovers the hyperscaling identity. (This is strange, as we know hyperscaling fails for $d > 4$. We will explain why at the end of this section.)

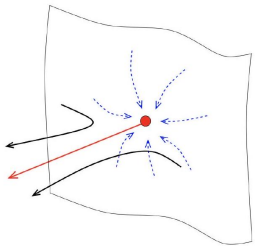
• By differentiating the free energy, we can obtain other bulk quantities such as magnetization. Alternatively, we can compute it directly using what we know about the RG flow,

$$m(t,h) = -\frac{1}{V}\frac{\partial \log Z(t,h)}{\partial h} = -\frac{1}{b^d V'}\frac{\partial \log Z'(t',h')}{b^{-y_h}\partial h'} = b^{y_h - d}m(b^{y_t}t, b^{y_h}h).$$

Then we find $\beta = (y_h - d)/y_t$, in agreement with our previous result.

• Generally, we see that everything scales with gap exponent $\Delta = y_h/y_t$. Moreover, let the extra exponent in front be b^{y_X} for a quantity X. Then if X and F are conjugate variables (i.e. they appear in the Hamiltonian as $\int d\mathbf{x} F X$) then $y_X = y_F - d$, where $F' = b^{y_F}F$ under RG. This subsumes our above calculation as a special case.

We have thus recovered all of our scaling results from a conceptual RG analysis.



10.7.3 Scaling Hypothesis and basic Renormalization Group by Zhou 2

4.4 Renormalization Group (Formal)

We now analyze the RG procedure more formally, justifying our earlier assumptions.

• We begin with the most general Hamiltonian allowed by symmetries. For example, given rotational symmetry,

$$\beta H = \int d\mathbf{x} \left(\frac{t}{2} m^2 + u m^4 + v m^6 + \cdots + \frac{K}{2} (\nabla m)^2 + \frac{L}{2} \left(\nabla^2 m \right)^2 + \cdots \right).$$

A system is thus specified by a point in an infinite-dimensional parameter space.

• Using the three steps described above, we construct the change of variables $\mathbf{m}(\mathbf{x}) \to \mathbf{m}'(\mathbf{x}')$, then construct the new probability distribution $P'[\mathbf{m}'(\mathbf{x}')]$ and hence a new Hamiltonian $H'[\mathbf{m}'(\mathbf{x}')]$.

• Since rotational symmetry is preserved, the rescaled Hamiltonian must also be described by a point in the parameter space S, so we have a map $S' = R_b(S)$.

• Since RG flow scales the correlation length, fixed points of the RG flow must have either zero correlation length (corresponding to independent fluctuations, which occur for zero or infinite temperature) or infinite correlation length (corresponding to critical points).

• We may linearize about a fixed point S^* so that, under an RG transformation, the displacement from the fixed point becomes

$$\delta S'_\alpha = \left(R_b^L\right)_{\alpha\beta} \delta S_\beta, \quad \left(R_b^L\right)_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial S'_\alpha}{\partial S_\beta} \right|_{S^*}$$

• Generically, each of the R_b will have a complete set of eigenvectors. We know that

$$R_b^L R_{b'}^L = R_{bb'}^L = R_{b'}^L R_b^L$$

so that the R_b commute with each other. Then we may simultaneously diagonalize them; by the same argument as before, we conclude that the eigenvalues are

$$\lambda(b)_i = b^{y_i}$$

where the eigenvectors $\mathcal{O}_i$ correspond to operators. We call the y_i the anomalous dimensions. This differs from the usual usage; in the standard convention the anomalous dimensions are the differences of the dimensions vs. those at the Gaussian fixed point.

• Therefore, near the fixed point, we have

$$S^* + \sum_i g_i \mathcal{O}_i \quad \to \quad S^* + \sum_i g_i b^{y_i} \mathcal{O}_i$$

If $y_i > 0$, then g_i increases under scaling, and we say $\mathcal{O}_i$ is a relevant operator. If $y_i < 0$, then g_i decreases and $\mathcal{O}_i$ is irrelevant; it vanishes under RG flow and does not affect the long-distance physics. Finally, if $y_i = 0$, then $\mathcal{O}_i$ is marginal, and higher-order terms are needed to track its behavior.

• The subspace spanned by the irrelevant operators is called the basin of attraction of the fixed point S^*. The correlation length is infinite for all points in the basin, so they are all 'critical points' for some system.

• Mathematically, RG flow is as general as phase space flow for an arbitrary dynamical system. The basins of attraction are generally curved surfaces, not planes, and there may be many fixed points. Exotic physical systems such as spin glasses can even have limit cycles. This physically corresponds to a discrete scale invariance, and a pure imaginary critical exponent.

Now consider the Landau-Ginzburg Hamiltonian with no external field.

• When we adjust T, we go through a critical point when the coefficient of m^2 goes through zero. This is a line through the abstract parameter space S, which implies that there is a basin of attraction of codimension one, and hence only one relevant operator, m^2.

• If we perform RG flow before performing this analysis, then the line will be shifted; it will still intersect the basin, but at a point closer to its fixed point.

• Different materials have different values for higher-order terms in the Landau-Ginzburg Hamiltonian, and generally will also go along different curves through S. But as long as we coarse-grain beforehand, all of them will go through the fixed point!This explains universality.

• All points with $t \neq 0$ eventually flow to a low-T or high-temperature fixed point, characterized by zero correlation length (independent spins).

• If an experiment shows that a critical point can be reached by tuning N parameters, we need to find an RG fixed point with N relevant operators.

For example, the Landau-Ginzburg critical point is reached by tuning one parameter, $T \to T_c$, because m^2 is relevant. On the other hand, if we include the possibility of external fields, we must also count tuning the external field to zero.

• RG flow from a point near the fixed point will take irrelevant operators to zero. The leading singularity in the correlation length is given by the relevant operator with the greatest anomalous dimension; the other relevant operators each contribute a gap exponent.

• Universality is a blessing in the IR and a curse in the UV: it tells us that it is difficult to learn anything about UV physics from IR physics.

4.5 The Gaussian Model

As an explicit example of the renormalization group, we consider the Gaussian model, i.e. the free field theory obtained by keeping quadratic terms in the Landau-Ginzburg Hamiltonian. We first solve it directly, then apply RG ideas.

$$Z = \int \mathcal{D}\mathbf{m}(\mathbf{x}) \exp\left(- \int d\mathbf{x} \frac{t}{2} m^2 + \frac{K}{2} (\nabla m)^2 + \frac{L}{2} \left(\nabla^2 m\right)^2 + \cdots - \mathbf{h} \cdot \mathbf{m} \right).$$

This model is only well-defined for $t > 0$, so we only have one side of a phase transition.

• We can directly calculate Z by Fourier transform. We place the system in a box of volume V with periodic boundary conditions, so the momentum values $\mathbf{q}$ are discretized in units of $2\pi/L$ and confined to a Brillouin zone whose shape is determined by the underlying lattice.

• We take the Fourier transform convention

$$\mathbf{m}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{x} e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} \mathbf{m}(\mathbf{x}), \quad \mathbf{m}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}}}{V} \mathbf{m}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{q} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{x}} \mathbf{m}(\mathbf{q})$$

We have to be careful with volume factors, as the volume changes under RG flow. In the last equality, we're using the standard transformation between a sum and an integral in the continuum limit; the integration range is the Brillouin zone.

• Under this convention,

$$\int d\mathbf{x} \mathbf{m}(\mathbf{x})^2 = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\mathbf{m}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{m}(-\mathbf{q})}{V} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\mathbf{m}(\mathbf{q})|^2}{V}$$

Higher order terms just pick up momentum factors, giving

$$\beta H = \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{t + Kq^2 + Lq^4 + \cdots}{2V} \right) |\mathbf{m}(\mathbf{q})|^2 - \mathbf{h} \cdot \mathbf{m}(\mathbf{q} = 0)$$

• Now we evaluate Z. The path integral measure $\mathcal{D}(\mathbf{m}(\mathbf{x}))$ is proportional to the product of nN individual differentials $dm_i(\mathbf{x}_j)$, where N is the number of lattice sites and n is the number of components of $\mathbf{m}$. Each of these modes picks up a Jacobian factor of $1/\sqrt{V}$, so

$$Z = \int \left(\prod_{\mathbf{q}} V^{-n/2} d\mathbf{m}(\mathbf{q}) \right) e^{-\beta H}$$

• Each momentum integral is a Gaussian, and for $\mathbf{q} \neq 0$, the Jacobian factors cancel out. The $\mathbf{q} = 0$ integral is special because it picks up the $\mathbf{h} \cdot \mathbf{m}$ shift, giving an extra factor of $\exp(Vh^2/2t)$. The final result is

$$Z = \exp \frac{Vh^2}{2t} \prod_{\mathbf{q}} \left(\frac{2\pi}{t + Kq^2 + Lq^4 + \cdots} \right)^{n/2}$$

We now see the scaling behavior that our result yields.

• The free energy density is then

$$f = -\frac{\log Z}{V} = \frac{n}{2} \int_{\mathrm{BZ}} đ\mathbf{q} \log \left(t + Kq^2 + Lq^4 + \cdots \right) - \frac{h^2}{2t}$$

We see that we've correctly kept track of volume factors, since f is independent of V, making the free energy extensive.

• We now must integrate over the Brillouin zone. The integrand has no singularities for large q, so this region does not contribute to the singular behavior of f. Hence we may deform the Brillouin zone to a hypersphere of radius $\Lambda \sim \pi/a$, so

$$f_{\text{sing}}(t, h) = \frac{n}{2} K_d \int_0^{\Lambda} dq q^{n-1} \log \left(t + Kq^2 + Lq^4 + \cdots \right) - \frac{h^2}{2t}$$

where $K_d = \Omega_d/(2\pi)^d$.

• To extract the leading singular behavior of the integral (in t), note that under rescaling q by a factor of $\sqrt{t/K}$, we get

$$\left(\frac{t}{K} \right)^{d/2} \int_0^{\Lambda\sqrt{K}/\sqrt{t}} dx x^{d-1} \log \left(t + tx^2 + Lt^2 x^4/K^2 + \cdots \right)$$

Since the UV isn't the important part, we can ignore the fact that the bounds on the integral have changed, so all its t-dependence is in the integrand.

• The integrand expands as

$$\log t + \log \left(1 + x^2 + Ltx^4/K^2 + \ldots \right) = \log t + O(t)$$

so that its leading singular behavior in t is $\log t$.

• Since $\log t$ is like a zeroth power, it doesn't contribute to critical exponents. Ignoring it,

$$f_{\text{sing}}(t, h) \sim \left(\frac{t}{K} \right)^{d/2} - \frac{h^2}{2t} = t^{2-\alpha} g_f \left(h/t^{\Delta} \right)$$

where

$$\alpha_+ = 2 - d/2, \quad \Delta = 1/2 + d/4$$

Note that this expression only holds for $t > 0$, as the model is unstable for $t < 0$. We have thus recovered the scaling hypothesis, as expected.

• The resulting critical exponents match those of mean field theory when $d = 4$, but surprisingly are incorrect for $d > 4$. We explain this anomaly below.

Next, we repeat the analysis using the renormalization group.

• To implement the coarse graining, we integrate out the modes with momentum between Λ/b and Λ. Since these modes don't mix with the modes we keep, this step is trivial, and simply adds a nonsingular contribution $\delta f_b(t)$ to the free energy, which we ignore.

• Next, we change variables to the primed variables,

$$\mathbf{x}' = \frac{\mathbf{x}}{b}, \quad \mathbf{q}' = b\mathbf{q}, \quad \phi(\mathbf{x}) = \zeta\phi'(\mathbf{x}'), \quad \phi(\mathbf{k}) = z\phi'(\mathbf{k}')$$

where the real space and momentum space renormalization factors ζ and z are different. Since the RG step was trivial, this is the only step that changes the couplings.

• In momentum space, we have

$$t' = z^2 b^{-d} t, \quad h' = zh, \quad K' = z^2 b^{-d-2} K, \quad L' = z^2 b^{-d-4} L, \ldots$$

We see $t = h = 0$ is a fixed point, as expected. To make the fluctuations scale-invariant, we choose $K' = K$ and hence $z = b^{1+d/2}$, which makes higher-order gradients $L, \ldots$ irrelevant.

• We conclude that t and h scale as

$$t' = b^2 t, \quad h' = b^{1+d/2} h$$

giving critical exponents of $y_t = 2$ and $y_h = 1 + d/2$, respectively. Applying our earlier formulas recovers the scaling exponents α and Δ derived earlier. We see that there is an RG fixed point, called the Gaussian fixed point, where K is the only nonzero coefficient. Near this fixed point the critical exponents are those of mean field theory.

• Next, we consider higher-order terms. In general, we will treat their effect perturbatively; working to zeroth order, the higher-order terms have no effect on the first step of RG. In real space, the Gaussian fixed point is

$$\beta H^* = \frac{K}{2} \int d^d\mathbf{x} (\nabla m)^2, \quad K \to K' = b^{d-2}\zeta^2 K$$

which sets $\zeta = b^{1-d/2}$. In general the real space and momentum space factors differ by a factor of b^d, because $\phi(\mathbf{k} = 0) \sim \int d^d\mathbf{x}\phi(\mathbf{x})$. When we talk about scaling dimensions without further qualification, we usually mean real space.

• Now, an m^n term will pick up a factor of $b^d\zeta^n$, giving a scaling dimension

$$y_n = n - d(n/2 - 1).$$

The cases $n = 1$ and $n = 2$ recover y_h and y_t, as expected. The case $n = 3$ is ruled out by spherical symmetry. However, $n = 4$ gives $y_u = 4 - d$, and hence is relevant for $d < 4$.

Thus for $d < 4$, the Gaussian fixed point does not describe the critical behavior, as it has more than one relevant operator. In the next section, we will perform a more careful analysis which shows that another fixed point, the Wilson-Fisher fixed point, characterizes the critical behavior.

4.6∗ **Appendix**

In this section we collect some extra notes on the material above.

Note. Where does the temperature appear in RG flow? We have set $\beta = 1$, or equivalently absorbed it into the coupling constants. Then RG flow can't tell us anything about temperature; it only gives us a flow in the coefficients of βH. Moreover, the temperature can't be recovered from βH alone; it is an additional layer of structure independent of our existing formalism.

Despite this, we sometimes loosely speak of RG flow changing the temperature. This is because, for the Landau-Ginzburg Hamiltonian, the coefficient $t(T)$ of ϕ^2 functions as a 'thermometer', with known dependence on T near the critical point. Then when RG flow changes

t, we can think of it as effectively changing the temperature to T' so that $t'(T') = t(T)$. That is, our coarse-grained system looks close to what our original system would have looked like at temperature T'. It's not identical, but for the purposes of calculating critical exponents such as ν, we just need our heuristic temperature to be related to the real one in a nonsingular way.

Note. How is the renormalization factor ζ chosen? RG flow connects points in theory space with equivalent long-range dynamics. Trivially rescaling the field also defines a flow connecting equivalent theories. The full RG flow consists of a combination of these two flows, and can look drastically different depending on the choice of ζ.

In practice, the factor ζ is determined by demanding that the experimentally observed critical point is an RG fixed point. While any other choice of ζ would also be valid, it would not necessarily be useful. In the case of Landau-Ginzburg, we choose ζ to fix the coefficient of $(\nabla m)^2$ to describe the Gaussian fluctuations near the critical point.

Note. The Gaussian model gives the wrong results for $d > 4$ because we've neglected the um^4 term as irrelevant, but it has a strong, non-analytic effect on the expectation value of m. Consider the scaling for $t < 0$ and $h = 0$ with u included. Then the scaling relation for m is

$$m(t, u) = b^{1-d/2} m\left(b^2 t, u b^{4-d}\right)$$

where $\zeta = b^{1-d/2}$ is the real-space renormalization factor ζ. Then choosing $b^2 t = 1$ gives

$$m(t, u) = t^{(d-2)/4} m\left(-1, u t^{(d-4)/2}\right)$$

and ignoring the u term yields $\beta = (d-2)/4$, which is only correct in $d = 4$. If $m(-1, u)$ were analytic in u, this would be valid because Taylor expanding would yield subleading powers of t. However, we instead have $m \propto 1/\sqrt{u}$ by mean field theory, so the leading singularity is

$$m(t, u) \sim t^{(d-2)/4} \left(u t^{(d-4)/2}\right)^{-1/2} = u^{-1/2} t^{1/2}$$

which gives $\beta = 1/2$ as desired. By accounting for the 'dangerously irrelevant' behavior of u, we can recover all other mean field theory critical exponents. In the case $d = 4$, we don't need to do this because u is marginal.

• Our argument does not apply to $t > 0$ and $h = 0$, where $m = 0$. This is okay, because β is only defined for $t < 0$.

• Consider $t = 0$ and nonzero h. Then the magnetization diverges as $h^{1/\delta}$. We can run a similar scaling argument, fixing $h = 1$ and setting $t = 0$, to recover the mean field result $\delta = 3$.

• We can integrate the magnetization to get the free energy, whose scaling is also affected, modifying the critical exponent α.

• Consider the zero-field susceptibility for $t > 0$, which diverges as t^{γ_+}. The naive Gaussian model result is correct here because for a small $h, m \sim h+$ terms analytic in u. Continuing around the critical point using nonzero h gives $\gamma_+ = \gamma_-$.

• Generally, the operator um^4 only affects the free energy, not the correlation functions, so η and $\nu_\pm$remain correct. However, the link between the free energy and correlation functions breaks down, so hyperscaling fails.

Note. The scaling arguments above can be reproduced by a sophisticated 'dimensional analysis'.

• Near a fixed point, consider a perturbation of the form $g\mathcal{O}$ so that $\mathcal{O}$ is an eigenvector of the RG flow, so under an RG step

$$g \to \zeta^{\Delta_g} g$$

Here, g is a dimensionful coupling. Near the Gaussian fixed point Δ_g will coincide with the mass dimension of g, also called the engineering dimension. But in general, the two will differ.

• Motivated by engineering dimensional analysis, we define the scaling dimension of $\mathcal{O}$ as

$$\Delta_{\mathcal{O}} = d - \Delta_g$$

Again, this coincides with the mass dimension of $\mathcal{O}$ at the Gaussian fixed point; the operator $\mathcal{O}$ is relevant if $\Delta_{\mathcal{O}} < d$.

• As shown in the notes on Quantum Field Theory, correlators of $\mathcal{O}$'s decay as

$$\langle \mathcal{O}(0)\mathcal{O}(\mathbf{x})\rangle \sim \frac{1}{r^{2\Delta_{\mathcal{O}}}}$$

One might think that by regular dimensional analysis, this proves that $\Delta_{\mathcal{O}}$ must coincide with the engineering dimension. This is false because the cutoff scale a is implicitly present; the correlation function essentially depends on factors of a/r.

• Note that in general, the field $\phi(\mathbf{x})$ itself won't be an RG eigenvector. Moreover, RG eigenvalues don't add under multiplication like dimensions do, i.e. generally $\Delta_{\mathcal{O}_1\mathcal{O}_2} = \Delta_{\mathcal{O}_1} + \Delta_{\mathcal{O}_2}$ is false. However, both of these statements are approximately true at weak coupling, so we'll ignore these subtleties.

• Applying this to the field $\phi(\mathbf{x})$, we define

$$\Delta_\phi = \frac{d-2+\eta}{2}$$

Since ϕ is not an RG eigenvalue, Δ_ϕ really means the lowest $\Delta_{\mathcal{O}}$ for any $\mathcal{O}$ with a ϕ component, as this operator dominates at long distances. At the Gaussian fixed point, $\eta = 0$.

• This logic helps us derive scaling relations. Since the free energy contains a $B\phi$ term,

$$\Delta_B = d - \Delta_\phi = d - 2 + \eta.$$

On the other hand, we have $\phi \sim B^{1/\delta}$, so

$$\delta = \frac{\Delta_B}{\Delta_\phi} = \frac{d+2-\eta}{d-2+\eta}$$

• We also have $\phi \sim t^\beta$, where we know $\xi \sim t^{-\nu}$ and $\Delta_\xi = -1$ since it is a physical length. Then

$$\Delta_t = \frac{1}{\nu}, \quad \beta = \nu\Delta_\phi = \frac{(d-2+\eta)\nu}{2}$$

• Finally, the susceptibility is

$$\chi = \frac{\partial\phi}{\partial B} \sim t^{-\gamma}, \quad \Delta_\phi - \Delta_B = -\frac{\gamma}{\nu}, \quad \gamma = \nu(2-\eta)$$

We have introduced the intermediate quantities Δ_B and Δ_t, where the gap exponent Δ defined earlier is $\Delta = \Delta_B/2\Delta_t$.

• The fourth and final critical exponent relation is the hyperscaling relation. The free energy density f scales as

$$f \sim \xi^{-d} \sim t^{d\nu}, \quad c \sim t^{d\nu-2}, \quad \alpha = 2 - d\nu$$

Note. The emergence of rotational symmetry. Consider a square lattice in $d = 2$ dimensions. We have a dihedral symmetry group D_4. The most relevant term that breaks $SO(2)$ symmetry but not D_4 symmetry is $\phi\left(\partial_1^4 + \partial_2^4\right)\phi$, but its scaling dimension near the Gaussian fixed point is $\Delta_g = -2$. Hence the term is irrelevant; under coarse-graining, full rotational symmetry emerges.

Note. So far we've been assuming $\mathbb{Z}_2$ symmetry, $\phi \to -\phi$. As we've seen, for a magnet we can break this symmetry by turning on an external field, which provides a relevant operator; then to reach the critical point we also need to tune the external field to zero. For the liquid/gas critical point, there is no manifest $\mathbb{Z}_2$ symmetry. Correspondingly, we must tune two parameters, i.e. the pressure and the temperature. Once we break $\mathbb{Z}_2$ symmetry we might worry about a ϕ^3 term, which would also be relevant, but it can be removed by a field redefinition.

Перенормировки в двумерном кулоновском газе в общем случае (ренормгруппа Костерлица в прямом пространстве) по Любшину.

Переходы типа БКТ в чисто магнитном случае. XY-модель, теорема Мермина-Вагнера, вычисление Вилле.

Ренормгруппа для сильного беспорядка (по Igloi, Monthus 2005) по Любшину

Одномерная квантовая модель Изинга с беспорядком в случайном поперечном поле. Экстремумы случайных потенциалов. Геометрические модели (рост капель в 1D, слияния интервалов).

10.7.4 The Nonlinear σ Model, Redux

O(N) Models by Tong

4.2.1 Goldstone Bosons

4.2.2 The $d = 4 - \varepsilon$ Expansion

4.2.3 There Are No Goldstone Bosons in d = 2

By Zhou

Before continuing, we recap the physics of SSB in the $O(n)$ model in dimension d.

• If we ignore thermal fluctuations entirely, then for any d and n we find spontaneous symmetry breaking below the critical temperature, and for $n > 1$ this means there are Goldstone modes, which we parametrize by θ.

• The Goldstone modes only appear in the free energy through derivative terms, such as $(\nabla\theta)^2$, implying the existence of long-range correlations everywhere below the critical point. Moreover, Goldstone modes are soft/gapless, i.e. their free energy vanishes in the limit $k \to 0$ with fixed amplitude. In relativistic quantum field theory, that means they are massless.

• Now we consider the effect of thermal fluctuations. For $d = n = 1$ and $d = 2, n \geq 2$, thermal fluctuations set $\langle\phi\rangle = 0$. More precisely, the correlator $\langle(\theta(\mathbf{x}) - \theta(0))^2\rangle$ grows without bound for high $\mathbf{x}$, as we computed earlier. This means that if we set ϕ to some value ϕ_0 as a boundary condition, its value far from that boundary will be essentially independent of ϕ_0.

• The absence of gapless modes for $d = 1$ can be understood using the analogy with quantum mechanics. The nonlinear sigma model translates to a quantum particle on a sphere, whose energy levels are gapped. Since the spectrum is the same in both cases, there are no gapless modes in the original statistical field theory.

• For $d > 2$, where Goldstone modes exist, the spherical symmetry strongly constrains the coefficients in the free energy. In particular, for $T < T_c$ the Goldstone modes automatically have $\eta = 0$, though η is generally nonzero at $T = T_c$.

• We know that whenever SSB occurs, we have gapless modes. In general, we've seen that there are not gapless modes whenever SSB doesn't occur. The surprising part is that for $d = n = 2$, we still have a phase transition and gapless modes!

To understand this better, it's useful to focus on only the Goldstone modes.

• Regardless of the presence of SSB, at low temperatures, $\langle|\phi|\rangle$ is approximately equal to its mean-field value, because longitudinal excitations are gapped, so well below T_c it must be nonzero. In particular, for very low temperatures we should be able to set $\langle|\phi|\rangle$ exactly to its mean field value and only consider the Goldstone modes. Here we've just using 'Goldstone mode' to refer to the transverse modes, which may or may not be gapped.

• The resulting theory is a nonlinear sigma model, i.e. a theory where the fields are coordinates on a manifold. The ϕ^2 term and ϕ^4 interaction just become constants and don't matter. Instead, the nontrivial physics comes entirely from the kinetic term!

• For $n = 2$, which we call the XY model, there is just a single Goldstone mode. But for $n = 3$ the field is parametrized by spherical coordinates (θ, ϕ), giving a lowest-order gradient term

$$(\nabla\phi)^2 \to (\nabla\theta)^2 + \sin^2\theta(\nabla\phi)^2$$

and the second term is an interaction between θ and ϕ. In general, the kinetic term for a nonlinear sigma model can be read off from the metric. In this case, the fields live on a sphere, and the strength of the interactions is determined by the curvature of the sphere.

• It would seem that the Goldstone modes are clearly gapless, no matter what the values of d and n are, but this is too naive: the gaplessness of a mode can only be read off the free energy if the coupling is weak. We will find that under RG flow, the coupling gets stronger and stronger in $d \leq 2$. The exception will be $d = n = 2$, where the coupling stays the same.

With this background in mind, we reintroduce the nonlinear sigma model.

• We work at $T < T_c$, ignore the longitudinal mode and rescale the field to have unit norm,

$$F[\mathbf{n}] = \int d\mathbf{x} \frac{1}{2e^2} \nabla\mathbf{n} \cdot \nabla\mathbf{n}, \quad e^2 = \langle|\phi|\rangle^{-2}$$

Here we've redefined $K = 1/e^2$, and the partition function is

$$Z = \int \mathcal{D}\mathbf{n}\delta\left(\mathbf{n}(\mathbf{x})^2 - 1\right) e^{-F[\mathbf{n}]}$$

While the theory looks like a free theory, interactions occur due to the constraint. Note that the field is not canonically normalized; the theory is described by the single parameter e, and it's useful for us to put it in the coefficient of the kinetic term.

• For $e^2 \ll 1$, the original ϕ fields live on a large sphere, so the curvature is small and the Goldstone modes interact weakly. For $e^2 \gg 1$, the Goldstone modes are instead strongly coupled and $|\phi|$ is small. Since we are ignoring the longitudinal mode, our model is only a good description of the physics for e^2 small, so we will expand perturbatively in e^2. Another piece of intuition is that F is really βF, so $e^2 \sim T$. Then the weak coupling limit is also the low temperature limit.

• In the previous section, we separated out a single direction,

$$\mathbf{n}(\mathbf{x}) = (\boldsymbol{\pi}(\mathbf{x}), \sigma(\mathbf{x}))$$

and then integrated out the σ and expanded in a Taylor series. However, this completely destroys the underlying spherical symmetry.

• Instead, we use the background field method. A general field configuration can be written as

$$n^a(\mathbf{x}) = \tilde{n}^a(\mathbf{x})\left(1 - \chi(\mathbf{x})^2\right)^{1/2} + \sum_{\alpha=1}^{N-1} \chi_\alpha(\mathbf{x}) e_\alpha^a(\mathbf{x})$$

where $\tilde{n}^a(\mathbf{x})$ is a 'background field' and the $e_\alpha^a(\mathbf{x})$ are frame fields satisfying

$$\tilde{n}\cdot\tilde{n}=1,\quad \tilde{n}\cdot e_\alpha=0,\quad e_\alpha\cdot e_\beta=\delta_{\alpha\beta}.$$

Both the background field and frame field vary slowly in space. The functions $\chi_\alpha(\mathbf{x})$ parametrize the short-wavelength fluctuations, like our usually 'fast/slow' decomposition but in real space.

• Next, we expand the free energy perturbatively in χ. This is because $\chi^2\sim e^2$, as can be checked by scaling back to the ϕ fields or by evaluating the integral by saddle. First,

$$\begin{aligned}\nabla n^a&=\nabla\tilde{n}^a\sqrt{1-\chi^2}+\tilde{n}^a\nabla\sqrt{1-\chi^2}+\nabla\left(\chi_\alpha e^a_\alpha\right)\\&=\nabla\tilde{n}^a\left(1-\chi^2/2\right)-\tilde{n}^a\chi_\alpha\nabla\chi_\alpha+\nabla\left(\chi_\alpha e^a_\alpha\right)+O\left(\chi^2\right).\end{aligned}$$

where the ∇ carries an implicit vector index.

• Therefore, the gradient term is

$$(\nabla n^a)^2=(\nabla\tilde{n}^a)^2\left(1-\chi^2\right)+(\nabla\chi_\alpha)^2+\chi_\alpha\chi_\beta\nabla e^a_\alpha\nabla e^a_\beta+2\nabla\tilde{n}^a\nabla\left(\chi_\alpha e^a_\alpha\right)+O\left(\chi^3\right)$$

Here the vector indices between the gradients are implicitly contracted, and we used $\tilde{n}^a\nabla\tilde{n}^a=0$ to remove a cross-term.

With this setup, we perform the RG transformation by integrating out the χ.

• The partition function is

$$Z=\int\mathcal{D}\tilde{n}\delta\left(\tilde{n}^2-1\right)e^{-F_0[\tilde{n}]}\left\langle e^{-F_I[\tilde{n},\chi]}\right\rangle_0,\quad F_0[\tilde{n}]=\frac{1}{2e^2}\int d\mathbf{x}(\nabla\tilde{n})^2$$

where the expectation value is taken over the χ in the Gaussian ensemble, and

$$F_I[\tilde{n},\chi]=\frac{1}{2e^2}\int d\mathbf{x}\left(-\chi^2(\nabla\tilde{n}^a)^2+\chi_\alpha\chi_\beta\nabla e^a_\alpha\nabla e^a_\beta+2\nabla\tilde{n}^a\nabla\left(\chi_\alpha e^a_\alpha\right)\right)$$

• As usual, we expand the exponential (where the expansion variable is χ), for

$$\left\langle e^{-F_I}\right\rangle_0=1-\langle F_I\rangle_0+\frac{1}{2}\left\langle F_I^2\right\rangle_0+\ldots$$

We are only interested in the renormalization of the coupling e, so the first term suffices. Higher order terms generate more and more additional terms in the free energy, but they all turn out to be irrelevant. One might think that the $\langle F_I^2\rangle_0$ term renormalizes the gradient term at $O(\chi^2)$ due to the linear term in F_I, but this turns out to not occur.

• At lowest order, applying Wick's theorem, the linear term does not contribute and

$$\langle F_I\rangle_0=\frac{1}{2e^2}\int d\mathbf{x}\left(-\delta_{\alpha\beta}(\nabla\tilde{n}^a)^2+\nabla e^a_\alpha\nabla e^a_\beta\right)\langle\chi_\alpha(\mathbf{x})\chi_\beta(\mathbf{x})\rangle_0$$

We now choose χ to contain the Fourier modes above Λ/ζ, so that

$$\langle\chi_\alpha(\mathbf{x})\chi_\beta(\mathbf{x})\rangle_0=e^2\delta_{\alpha\beta}I_d,\quad I_d=\int_{\Lambda/\zeta}^{\Lambda}\frac{d\mathbf{q}}{q^2}=\frac{\Omega_{d-1}}{(2\pi)^d}\Lambda^{d-2}\times\begin{cases}\zeta-1 & d=1\\ \log\zeta & d=2\\ 1-\zeta^{2-d} & d\geq 3\end{cases}$$

by our earlier work. Here the factor of e^2 is because the kinetic term for χ comes with a factor of $1/e^2$. Then all powers of χ come with powers of e, justifying the expansion in χ.

• The term $\nabla e^a_\alpha\nabla e^a_\beta$ also contributes to the gradient. To see this, use the completeness relation

$$\tilde{n}^a\tilde{n}^b + e^a_\alpha e^b_\alpha = \delta^{ab}$$

and $\tilde{n}^a e^a_\alpha = 0$, which implies $\tilde{n}^a \nabla e^a_\alpha = -\left(\nabla\tilde{n}^a\right) e^a_\alpha$, for

$$\begin{aligned}\nabla e^a_\alpha \nabla e^a_\alpha &= \nabla e^a_\alpha \nabla e^b_\alpha \left(\tilde{n}^a\tilde{n}^b + e^a_\beta e^b_\beta\right) \\ &= e^a_\alpha e^b_\alpha \left(\nabla\tilde{n}^a\right)\left(\nabla\tilde{n}^b\right) + \left(e^a_\beta \nabla e^a_\alpha\right)\left(e^b_\beta \nabla e^b_\alpha\right) \\ &= \nabla\tilde{n}^a \nabla\tilde{n}^a + \left(e^a_\beta \nabla e^a_\alpha\right)\left(e^b_\beta \nabla e^b_\alpha\right)\end{aligned}$$

where the first term is the gradient, and the second term is a new, irrelevant 'torsion' term.

• Finally, applying $\delta_{\alpha\beta}\delta^{\alpha\beta} = N - 1$, we conclude

$$\langle F_I\rangle_0 = (2-N) I_d \int d\mathbf{x} \frac{1}{2}\left(\nabla\tilde{n}^a\right)^2$$

At the linear order we're working, $\left\langle e^{-F_I}\right\rangle_0 = e^{-\langle F_I\rangle_0}$, so we have

$$\frac{1}{e'^2} = \frac{1}{e_0^2} + (2-N) I_d$$

• We don't have to rescale the fields, since we aren't maintaining canonical normalization; we only need to scale the lengths by $1/\zeta$. Since $[e^2] = 2 - d$ we conclude

$$\frac{1}{e^2(\zeta)} = \zeta^{d-2}\left(\frac{1}{e_0^2} + (2-N) I_d\right)$$

Note there is no running for $N = 2$, because in this case there is a single free Goldstone mode.

Next, we step back and look at our result.

• For $d < 2$, the coupling is relevant. That is, it gets stronger in the IR, so in the IR limit our perturbative expansion breaks down and we cannot determine whether the theory has gapless modes. By our earlier argument, we know there aren't.

• Defining $\xi = e^s$, the beta function for $d = 2$ is

$$\beta(e) = \frac{de}{ds} = (N-2)\frac{e^3}{4\pi}$$

In this case, the coupling e^2 is marginally relevant, in contrast to the marginally irrelevant coupling u at the Gaussian fixed point for $d = 4$. Then the coupling is weak in the UV limit, so we say the theory is asymptotically free. In general, an asymptotically free theory is one which has no irrelevant operators at all, only relevant and marginally relevant ones. They are special and rare; Yang-Mills is an important example.

• In the case $d = N = 2$, the coupling does not run, and one can show that it does not run to all orders. Then there do exist gapless modes, and hence a phase transition does occur, but it is not a symmetry breaking transition.

• Finally, we can expand in $d = 2 + \epsilon$, where

$$\frac{de}{ds} = -\frac{\epsilon e}{2} + (N-2)\frac{e^3}{4\pi}\Lambda^\epsilon$$

This has a perturbative fixed point,

$$e_\star^2 = \frac{2\pi\epsilon}{N-2}\Lambda^{-\epsilon}$$

However, the fixed point is unstable, so it is a UV fixed point rather than an IR fixed point.

• To understand this, note that if we start from the Wilson-Fisher fixed point and 'lower the temperature', we flow away from it to the zero-temperature fixed point, i.e. the ordered phase. In our sigma model, we've started in this ordered phase; by running our RG flow in reverse we can get back to the Wilson-Fisher fixed point!

• We can use the $d = 2 + \epsilon$ expansion to find the critical exponents at the Wilson-Fisher fixed point. Identifying $e^2 = t$, we have

$$\frac{dt}{ds} = -\epsilon t + (N-2)\frac{t^2}{2\pi}\Lambda^\epsilon$$

and linearizing about the fixed point gives $\Delta_t = \epsilon$, which implies $\nu = 1/\epsilon$. This isn't very accurate in $d = 3$, but we can match this with the $d = 4 - \epsilon$ expansion to get better results.

We can show that gapless modes do not exist for $d = 2$ and large N with the large N expansion.

• We rewrite the partition function in the unconstrained form

$$Z = \int \mathcal{D}n\mathcal{D}\sigma \exp\left(-\frac{1}{2e_0^2}\int d\mathbf{x}\nabla\mathbf{n}\cdot\nabla\mathbf{n} - \frac{i}{2e_0^2}\int d\mathbf{x}\sigma(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n}-1)\right)$$

The σ field is a Lagrange multiplier; integrating it out recovers the unit length constraint.

• However, since the free energy is quadratic in $\mathbf{n}$, we can instead integrate out $\mathbf{n}$, giving

$$Z = \int \mathcal{D}\sigma \det{}^{N/2}\left(-\nabla^2 + i\sigma(\mathbf{x})\right)\exp\left(\frac{i}{2e_0^2}\int d\mathbf{x}\sigma\right)$$

Using $\det A = \exp\operatorname{tr}\log A$, we can write this as part of the free energy density,

$$Z = \int \mathcal{D}\sigma \exp\left(-\frac{N}{2}\operatorname{tr}\log\left(-\nabla^2 + i\sigma\right) + \frac{i}{2e_0^2}\int d\mathbf{x}\sigma\right)$$

Note that there is an implicit UV cutoff on the functional traces and logs.

• Since N is large, we can apply saddle point integration. However, we really need both terms to be large, so we send $N \to \infty$ and $e_0^2 \to 0$, keeping $e_0^2 N$ fixed. Applying the identity

$$\delta \operatorname{tr}\log X = \operatorname{tr} X^{-1}\delta X$$

the saddle point for σ satisfies

$$G(\mathbf{x},\mathbf{x}) = \frac{1}{e_0^2 N}$$

where $G(\mathbf{x},\mathbf{x}')$ is the Green's function for $(-\nabla^2 + i\sigma(\mathbf{x}))$.

• We guess a constant solution, of the form $\sigma(\mathbf{x}) = -i\mu^2$. Then in Fourier space,

$$\int^\Lambda \frac{d\mathbf{k}}{k^2+\mu^2} = \frac{1}{e_0^2 N}$$

Integrating to solve for μ, in $d = 2$ we have

$$\frac{1}{4\pi}\log\left(\frac{\Lambda^2+\mu^2}{\mu^2}\right) = \frac{1}{e_0^2 N}$$

Assuming we started with a weakly coupled UV theory, $e_0^2 N \ll 1$, then we can self-consistently assume $\mu \ll \Lambda$ to find

$$\mu \approx \Lambda e^{-2\pi/e_0^2 N}$$

• Now, the saddle point equations for σ tell us which configurations of σ count, when we integrate it out in the full path integral. Since a constant is a solution, integrating out the σ gives a quadratic term for $\mathbf{n}$, so the Goldstone bosons are no longer gapless for large N.

• One can show there are no gapless modes for all $N \geq 3$ and hence no phase transition. The effect is nonperturbative, since the Taylor expansion of μ in e_0^2 is identically zero.

• In the context of quantum field theory, the appearance of the dimensionful scale μ from a theory with only dimensionless couplings e_0^2 is called dimensional transmutation. In the Wilsonian picture, it is obvious that this scale really comes from the UV cutoff Λ.

• In the case $d > 2$, the same manipulations give

$$\frac{1}{e_0^2 N} = \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2 + \mu^2} \sim \begin{cases} \Lambda^{d-2} - \mu^2 \Lambda^{d-4} & d \geq 4 \\ \Lambda^{d-2} - \mu^{d-2} & 2 < d < 4 \end{cases}$$

where we took the two leading terms in the integral, i.e. by expanding in a series in μ/Λ. Then for sufficiently weak coupling, $e_0^2 N \lesssim \Lambda^{2-d}$, there is no solution for μ, indicating that a phase transition does occur, giving gapless Goldstone modes.

• Finally, we can extract another critical exponent from this result. We have $T - T_c \sim e^2 - e_\star^2$, where $e_\star$ is the critical coupling where $e_\star^2 N \sim \Lambda^{2-d}$, and $\xi \sim 1/\mu$. Then

$$T - T_c \sim \begin{cases} \xi^{-2} & d \geq 4, \\ \xi^{2-d} & 2 < d < 4, \end{cases} \qquad \nu = \begin{cases} 1/2 & d \geq 4 \\ 1/(d-2) & 2 < d < 4 \end{cases}$$

where the former result agrees with mean field theory, and the latter agrees with the $d = 2+\epsilon$ expansion and with the $d = 4 - \epsilon$ expansion at large N.

Note. In a quantum field theory, gapless modes must appear for a phase transition to occur. This is because phase transitions separate distinct vacua, but if there were a gap, it would be possible to adiabatically transition from one to the other. The same statement holds in the statistical field theory, as gapless modes are gapless on both sides of the correspondence.

10.7.5 7.3 The XY Model

In the previous section, we have shown that the $n = d = 2$ continuous spin model, called the XY model, has a strange behavior under RG. Numerical evidence suggests that there is a divergence of the susceptibility at finite temperature, indicating a phase transition. However, as Mermin-Wagner still applies, there can be no local order parameter.

(????)

• As for the lattice gauge theory, we are motivated to look at correlation functions, in particular the decay of $\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle$. We have

$$\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^{N} \left(\int_0^{2\pi} \frac{d\theta_i}{2\pi} \right) \cos(\theta_0 - \theta_r)\, e^{K \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j)}$$

and at high temperatures we can expand to lowest order in K,

$$\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^{N} \left(\int_0^{2\pi} \frac{d\theta_i}{2\pi} \right) \cos(\theta_0 - \theta_r) \prod_{\langle ij \rangle} \left[1 + K \cos(\theta_i - \theta_j) + O\left(K^2\right) \right].$$

Again, the diagrams that contribute are closed graphs with endpoints at 0 and r, as all other diagrams contain a factor of $\int_0^{2\pi} \cos(\theta) d\theta = 0$. Since we are expanding to lowest order in K, only the shortest paths from 0 to r matter.

• Note that every internal point gives a factor of 1/2, as

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\theta_2}{2\pi} \cos(\theta_1 - \theta_2) \cos(\theta_2 - \theta_3) = \frac{1}{2} \cos(\theta_1 - \theta_3)$$

Therefore we have

$$\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle \approx \left(\frac{K}{2}\right)^r = e^{-r/\xi}, \quad \xi = \frac{1}{\log(2/K)}$$

In general there may be multiple shortest length paths, but there are at most exponentially many, so the decay of the correlation function is still exponential.

• At low temperatures, the Hamiltonian is approximately $\mathcal{H} = K(\nabla\theta)^2/2$ and the fluctuations are Gaussian. Then we can use the same reasoning as earlier; using the identity

$$\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle = \left\langle \mathrm{Re}\, e^{i(\theta_0 - \theta_r)} \right\rangle = \mathrm{Re} \exp\left[-\frac{1}{2} \left\langle (\theta_0 - \theta_r)^2 \right\rangle \right]$$

and the fact that fluctuations in two dimensions grow as

$$\frac{1}{2} \left\langle (\theta_0 - \theta_r)^2 \right\rangle = \frac{1}{2\pi K} \log(r/a)$$

we conclude that

$$\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle \approx \left(\frac{a}{r}\right)^{1/2\pi K}$$

Then at low temperatures, we have 'quasi long-range order', as correlations decay slowly.

• Since θ is dimensionless, we have an anomalous dimension

$$\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle \propto \frac{1}{r^\eta}, \quad \eta = \frac{1}{2\pi K} = \frac{e^2}{2\pi}$$

• Since the decay of correlations is exponential at higher temperatures and algebraic at low temperatures, we expect there is a phase transition in between. However, this is a cheat, because the low temperature expansion never used the fact that $n = 2$!The decay of correlations is always algebraic at zero temperature, but for $n > 2$, the zero-temperature fixed point is unstable, so we don't get algebraic decay at finite temperature.

• The case $n = 2$ is more interesting. Since $dT/d\ell = 0$ at all orders, we have an RG fixed point for every temperature. At every one of these points, the decay of correlations is algebraic.

• Kosterlitz and Thouless showed that these fixed points switch from stable to unstable at a critical temperature T_c, corresponding to the XY model's expected phase transition. Above T_c, we RG flow to the high-temperature fixed point, which has exponential decay.

As we'll show below, the instability is due to the proliferation of topological defects.

• The XY model supports topological defects ($\pi_1(S^1) = \mathbb{Z}$) indexed by the topological charge

$$n = \frac{1}{2\pi} \int (\nabla\theta) \cdot d\mathbf{s}$$

Note that this expression only makes sense for a coarse-grained field. Our gradient expansion for the nonlinear σ model can't detect these defects, because they only look at small deformations about the ground state.

• For a symmetric vortex of charge n, obeying the equation of motion $\nabla^2\theta = 0$, we have

$$\nabla\theta = n\left(-y/r^2, x/r^2, 0\right) = -\frac{n}{r}(\hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{z}}) = -n\nabla\times(\hat{\mathbf{z}}\log r)$$

Note that while the $\nabla\theta$ configurations of vortices are intuitive, simply pointing along $\pm\hat{\boldsymbol{\theta}}$ for charge ±1, the θ configurations are not. The θ configurations of the $+1$ vortices point radially or clockwise or counterclockwise, while the -1 vortices point along hyperbolas.

• In the context of superfluids, $\mathbf{v} = \nabla\theta$ is the velocity of the superfluid, so the vortices are literally fluid vortices with clockwise or counterclockwise flow. The equation of motion is $\nabla\cdot\mathbf{v} = 0$, so the flow is incompressible.

• The approximation above breaks down at some length scale a, which we call the vortex core size, so the total energy is

$$\beta\mathcal{E}_n = \beta\mathcal{E}_n^0 + \frac{K}{2}\int_a^\infty d\mathbf{x}(\nabla\theta)^2 = -\beta\mathcal{E}_n^0 - \pi K n^2\log(L/a)$$

where $\mathcal{E}_n^0$ is the energy contribution from the core region.

• The total energy diverges with system size, but this doesn't mean vortex formation is impossible, because the number of vortex configurations also diverges with system size. In particular, the partition function for one vortex is

$$Z_1 \sim \left(\frac{L}{a}\right)^2 e^{-\beta\mathcal{E}_n} \sim \left(\frac{L}{a}\right)^{2-\pi K n^2}$$

Therefore, for $K < 2/\pi$, the spontaneous formation of vortices with unit charge is favored; past this point, our expression Z_1 isn't useful as there will generally be many vortices.

• If vortices didn't interact, this would be the end of the analysis. However, vortex configurations can substantially lower their energy by interaction; for example, a dipole of charges ±1 with separation $\mathbf{d}$ has gradient

$$\nabla\theta \approx \mathbf{d}\cdot\nabla\left(\frac{\hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{z}}}{r}\right)$$

at large distances, giving a finite energy. Therefore, dipoles generally appear at any finite temperature. The XY phase transition is due to dipoles unbinding into a 'plasma' of vortices.

• As in lattice gauge theory, this transition can be understood in terms of nonlocal quantities. Let $Q(\ell)$ be the topological charge in a square of side ℓ. Then in the low-temperature phase,

$$\left\langle Q(\ell)^2\right\rangle \propto \ell$$

due to dipoles straddling the perimeter, while in the high-temperature phase

$$\left\langle Q(\ell)^2\right\rangle \propto \ell^2$$

since all the charges in the loop are independent.

To make further progress, we have to understand the interaction of vortices.

• Naively, since $\mathbf{v} = \nabla\theta$ we must have $\nabla\times\mathbf{v} = 0$, so closed loop integrals of $\mathbf{v}$ must always be zero; the fact that vortices exist implies that there must be singularities in θ, and hence singularities in $\mathbf{v}$. Concretely, for vortices of charge n_i at locations $\mathbf{x}_i$, we require

$$\nabla\times\mathbf{v} = 2\pi\hat{\mathbf{z}}\sum_i n_i\delta^2(\mathbf{x}-\mathbf{x}_i)$$

Therefore we can separate $\mathbf{v}$ into a singular and nonsingular part,

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_0 = \nabla\phi$$

where ϕ is nonsingular.

• For convenience, we define $\nabla \times \mathbf{v}_1 = \hat{\mathbf{z}}\nabla^2\psi$, which yields

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_i n_i \log\left(|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|\right)$$

Here, ψ is analogous to the potential due to point charges in two dimensions. (To use threedimensional vector operations, we have implicitly extended $\mathbf{v}$ so that $\mathbf{v}(\mathbf{x}, z) = \mathbf{v}(\mathbf{x}, 0)$.) Note that there is an ambiguity in the definition of ψ, but it can be absorbed into that of ϕ.

• Using the curl of curl identity, we can solve for $\mathbf{v}_1$, giving

$$\mathbf{v} = \nabla\phi - \nabla \times (\hat{\mathbf{z}}\psi)$$

To understand the second term, note that $\nabla \times (\hat{\mathbf{z}}\psi)$ is just $\nabla\psi$ rotated by $\pi/2$. This lets us convert between electric charge intuition ($\nabla\psi$), where field flows in/out and fluid flow intuition ($\nabla \times (\hat{\mathbf{z}}\psi)$), where fluid flows around.

• The energy of a configuration decomposes into three terms,

$$\beta H = \frac{K}{2}\int d^2\mathbf{x}\left[(\nabla\phi)^2 - 2\nabla\phi \cdot \nabla \times (\hat{\mathbf{z}}\psi) + (\nabla \times \hat{\mathbf{z}}\psi)^2\right]$$

The first term is just the energy of topologically trivial spin waves. The second vanishes by integration by parts. The third term is equal to

$$(\nabla \times \hat{\mathbf{z}}\psi)^2 = (\nabla\psi)^2 \sim -\psi\nabla^2\psi$$

where we integrated by parts in the last step. Since ψ is analogous to potential, this term is analogous to the E^2 field energy and causes an interaction between charges.

• Plugging in the explicit forms of ψ and $\nabla^2\psi$, the interaction is

$$\beta H_1 = -2\pi^2 K \sum_{i,j} n_i n_j C\left(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\right), \quad C(\mathbf{x}) = \log(|\mathbf{x}|)/2\pi$$

The energy diverges for $i = j$ because our approximation breaks down; in that case we just recover the core energy $\mathcal{E}^0$, so we really have

$$\beta H_1 = \sum_i \beta\mathcal{E}^0_{n_i} - 4\pi^2 K \sum_{i<j} n_i n_j C\left(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\right)$$

• At low temperature, we can factor the partition function as

$$Z = Z_{\text{sw}} Z_{\text{vortex}}$$

where the terms represent spin waves and vortices. Since the spin wave contribution is nonsingular, the phase transition must be due to vortex unbinding.

• When integrating by parts, we dropped surface terms that contribute $\left(\sum_i n_i\right)(\log L)$ to the energy, like the divergent energy of a single vortex. Therefore at low temperature we only consider charge-neutral configurations, containing vortices of charge ± 1, as these have the lowest energy. Then

$$Z_{\text{vortex}} = \sum_{N=0}^{\infty} y_0^N \int \prod_{i=1}^{N} d\mathbf{x}_i \exp\left[4\pi^2 K \sum_{i<j} n_i n_j C\left(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\right)\right]$$

where $y_0 = \exp\left(-\beta \mathcal{E}^0_{\pm 1}\right)$ is the fugacity of vortices, $n_i = \pm 1$, and we sum over charge-neutral configurations where the vortices are separated by at least a distance a.

10.7.6 7.4 The Coulomb Gas

As shown earlier, the phase transition of the XY model is due to the unbinding of vortex pairs, and has a direct analogue to the Coulomb gas. At low temperatures, charges appear only in tightly-bound dipole pairs. At high temperatures, the charges dissociate to form a plasma.

• In the Coulomb gas, the phase transition is an insulator to metal transition. The bare Coulomb interaction between two external charges is $C(x)$. In the low-temperature phase, the internal charges act as a dielectric, reducing the interaction to $C(x)/\epsilon$. In the high-temperature phase, the internal charges screen the external ones, so $C(x)$ decays exponentially.

• We can compute the effective interaction $V(x)$ perturbatively in y_0, so the lowest-order term contains one internal dipole. Equivalently, we can calculate the dielectric constant ϵ.

• Suppose the Coulomb gas forms a square of side length L. If we put in an electric field E, the internal field E' satisfies

$$(E - E')\, L = q_{\text{in}}$$

by Gauss's law, where q_{in} is due to dipoles straddling the edge of the Gaussian surface.

• Integrating over possible dipole lengths and orientations,

$$q_{\text{in}} = \int_a^\infty \frac{r dr}{a^2} \int_0^{2\pi} d\theta \frac{Lr\cos\theta}{a^2} (2\pi) e^{KE'(2\pi r)\cos\theta} y_0^2.$$

The factor $Lr\cos\theta$ describes the possible positions of a dipole straddling the edge. The lengths are divided by a, because as justified earlier, we can only specify the dipole's position up to this resolution. The 2π factor is the charge, and the exponential factor is the Boltzmann weight describing dipole alignment, where $2\pi r$ is the dipole moment.

• Expanding the exponential to first order and performing the integrals shows

$$K_{\text{eff}} = K - 4\pi^3 K^2 y_0^2 a^{2\pi K - 4} \int_a^\infty dr r^{3-2\pi K} + O\left(y_0^4\right), \quad \epsilon = \frac{K}{K_{\text{eff}}}$$

Since y_0 is small, this is a valid perturbative expansion as long as the integral converges, which occurs for $K > K_c = 2/\pi$. Below this critical coupling, each term diverges; the situation is analogous to computing fluctuations in Landau-Ginzburg theory for $d < 4$.

• Now we perform RG. The microscopic cutoff is the core size a, which affects the parameters K and y_0. When we change a to ba, we demand that the partition function

$$Z_1 = y_0(a) \left(\frac{L}{a}\right)^{2-\pi K}$$

remain the same, as well as the coupling K_{eff}. Working to lowest order in y_0 gives

$$\frac{dK^{-1}}{d\ell} = 4\pi^3 a^4 y_0^2 + O\left(y_0^4\right), \quad \frac{dy_0}{d\ell} = (2 - \pi K) y_0 + O\left(y_0^3\right)$$

By construction, K_{eff} is the value of the coupling K once we have RG flowed to $y_0 = 0$. Then the true XY model with coupling K is equivalent to an XY model with no topological defects and coupling K_{eff}.

• We have a line of fixed points for $y_0 = 0$, which are stable for $K_{\text{eff}} > 2/\pi$. These represent the insulating phase. For smaller couplings, the fixed points are unstable and we are pushed to the $K \to 0, y_0 \to \infty$ fixed point, representing the conducting phase.

• To understand the critical behavior, we expand near the critical point, defining

$$x = K^{-1} - \pi/2, \quad y = y_0 a^2$$

which gives, to lowest order,

$$\frac{dx}{d\ell} = 4\pi^3 y^2, \quad \frac{dy}{d\ell} = \frac{4xy}{\pi}$$

We will derive these equations by another route below.

10.7.7 7.5 * The Sine-Gordan Model

We can also compute the RG flow of the Coulomb gas by mapping it to the Sine-Gordan model.

$$F = \int d\mathbf{x} \frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 - \lambda\cos(\beta\phi)$$

ϕ is a real scalar field and we work in $d = 2$. The model is interesting because it contains solitons, and it is named after Klein-Gordan theory.

• We claim the Sine-Gordan model is equivalent to the Coulomb gas. To see this, consider discretizing space into lattice points $\mathbf{X}_\alpha$ separated by a, and write a Coulomb gas configuration as an assignment $V_\alpha \in \{-1, 0, 1\}$ reflecting the presence of absence of an (anti)-vortex. Then

$$Z_{\text{vortex}} \sim \sum_{\{V_\alpha\}} \exp\left(\frac{\pi}{e^2}\sum_{\alpha\neq\beta} V_\alpha V_\beta \log\left(\frac{|\mathbf{X}_\alpha - \mathbf{X}_\beta|}{a}\right) - \sum_\alpha V_\alpha^2 F_{\text{core}}\right)$$

We restrict to neutral configurations, so $\sum_\alpha V_\alpha = 0$.

• Next, we use the fact that the logarithm is the Green's function for the two-dimensional Laplacian, so by our path integral computations,

$$\int \mathcal{D}\phi \exp\left(-\int d\mathbf{x}\frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + f(\mathbf{x})\phi(\mathbf{x})\right) \sim \exp\left(-\frac{1}{4\pi}\int d\mathbf{x}d\mathbf{y} f(\mathbf{x})\log|\mathbf{x}-\mathbf{y}|f(\mathbf{y})\right)$$

where we omit a constant normalization factor. Then the partition function becomes

$$Z_{\text{vortex}} \sim \sum_{\{V_\alpha\}} \int \mathcal{D}\phi \exp\left(-\int d\mathbf{x}\frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + \sum_\alpha \frac{2\pi i}{e} V_\alpha \phi(\mathbf{X}_\alpha) - V_\alpha^2 F_{\text{core}}\right)$$

That is, the vortices couple to the field ϕ, but with an imaginary energy.

• Finally, performing the sum over $\{V_\alpha\}$, the interaction factors become

$$\prod_\alpha \left(1 + 2e^{-F_{\text{core}}}\cos\left(2\pi\phi_\alpha/e\right)\right) \sim \exp\left(\frac{2}{a^2}e^{-F_{\text{core}}}\int d\mathbf{x}\cos\left(\frac{2\pi\phi}{e}\right)\right)$$

so that we arrive at the Sine-Gordan model with correspondences

$$\lambda = \frac{2e^{-F_{\text{core}}}}{a^2}, \quad \beta = \frac{2\pi}{e}$$

The cutoff a is to be interpreted as the cutoff scale.

Now we proceed to compute the RG flow at first order.

• As usual, we split the field into high and low Fourier components $\phi_{\mathbf{k}} = \phi^-_{\mathbf{k}} + \phi^+_{\mathbf{k}}$ above and below Λ/ζ, and integrating out the high momentum modes gives the effective free energy

$$F'\left[\phi^-\right] = F_0\left[\phi^-\right] - \log\left\langle e^{-F_I\left[\phi^- + \phi^+\right]}\right\rangle_+, \quad F_0[\phi] = \int d\mathbf{x}\frac{1}{2}(\nabla\phi)^2, \quad F_I[\phi] = -\lambda_0\int d\mathbf{x}\cos\left(\beta_0\phi\right)$$

where the expectation value is taken in the free ensemble for the fast modes. We have added subscripts to the coupling constants λ and β since they are the values before renormalization.

• The parameter β_0 is not necessarily small, so we can't expand the cosine in a series. Hence diagrammatics don't make sense since have an infinite number of vertices. Instead, we expand in the small parameter λ_0, reflecting the fact that a single vortex has a high energy cost.

• Since λ_0 is small, we expand the exponential to lowest order,

$$\log\left\langle e^{-F_I\left[\phi^- + \phi^+\right]}\right\rangle_+ \approx \lambda_0\int d\mathbf{x}\left\langle\cos\left(\beta\left(\phi^- + \phi^+\right)\right)\right\rangle_+ = \frac{\lambda_0}{2}\int d\mathbf{x}\sum_{\sigma=\pm1} e^{i\beta\sigma\phi^-}\left\langle e^{i\beta\sigma\phi^+}\right\rangle_+$$

Now we need to evaluate the expectation value of an exponential in a Gaussian ensemble, which is done precisely by the Wick identity,

$$\left\langle e^{i\beta\sigma\phi^+(\mathbf{x})}\right\rangle_+ = e^{-\left(\beta_0^2/2\right)\left\langle\phi^+(\mathbf{x})\phi^+(\mathbf{x})\right\rangle_+}.$$

The propagator can be evaluated explicitly as

$$\left\langle\phi^+(0)\phi^+(0)\right\rangle_+ = \int_{\Lambda/\zeta}^{\Lambda}\frac{d\mathbf{k}}{k^2} = \frac{\log\zeta}{2\pi}$$

• Combining our results and performing the sum over σ, we find a renormalization of λ,

$$\lambda' = \lambda_0\zeta^{-\beta^2/4\pi}$$

We perform the usual rescaling $\mathbf{x}\to\mathbf{x}/\zeta$. No rescaling of the field is necessary, and we find

$$\lambda(\zeta) = \lambda_0 e^{2-\beta^2/4\pi}$$

• For $\beta^2 > 8\pi$ the RG flow reduces λ, so the coupling is irrelevant and we flow to a free field theory. For $\beta^2 < 8\pi$, the RG flow increases λ. In the limit of high λ, fluctuations of the field are suppressed, so we can expand the cosine to get a mass term $\lambda_0\beta^2\phi^2/2$ and hence a finite correlation length. Then we predict a phase transition at $\beta^2 = 8\pi$.

• This is equivalent to $e^2 = \pi/2$, which is remarkably exactly the same value we found by heuristic arguments earlier. At this phase transition, we have the universal result $\eta = 1/4$.

Next, we give the results at second order.

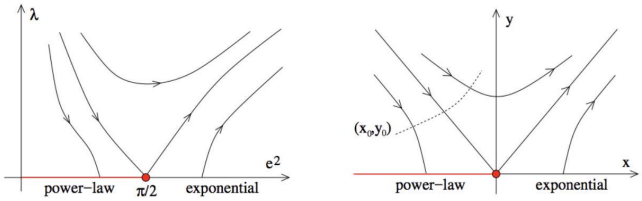
• At second order, we generate the term $\cos\left(2\beta_0\phi\right)$, reflecting the presence of two vortices at a lattice point, along with a renormalization of the kinetic term.

• Ignoring the new term, the RG flow equations are

$$\frac{d\lambda}{ds} = \left(2 - \frac{\pi}{e^2}\right)\lambda, \quad \frac{de^2}{ds} = 8\pi^2 C\lambda^2 e^2$$

where C is a numerical constant we will not compute. Since the interaction energy of vortices is proportional to $1/e^2$, RG flow weakens the interaction, physically because of screening by vortex-antivortex pairs.

• The structure of the RG flow is shown below.



If λ starts very low, then our first-order results apply: we end up in the low temperature phase if $e^2 < \pi/2$. For finite λ, we require a slightly lower value of e^2.

• We can 'zoom in' around the phase transition, defining

$$x = e^2 - \frac{\pi}{2}, \quad y = \sqrt{8\pi^2 C}\lambda, \quad \frac{dx}{ds} = y^2, \quad \frac{dy}{ds} \approx \frac{4}{\pi}xy$$

The RG flows are hyperbola, with $x^2 - \pi y^2 = J$ conserved and the phase transition at $J = 0$.

• As we vary the temperature for a fixed system, both e^2 and λ are changed. Therefore we can think of J as a function of T, with leading behavior

$$J(T) \sim T_c - T$$

This allows us to infer some temperature dependence.

• Suppose we start with small $J < 0$. Then we find

$$s = \frac{\pi}{\sqrt{|J|}}\left(\tan^{-1}\left(\frac{x}{\sqrt{|J|}}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{x_0}{\sqrt{|J|}}\right)\right).$$

When $x \sim 1$, we have $y \sim 1$, so vortices are common, so the correlation length is $\xi \sim a$. Working backwards, and dropping coefficients, that means

$$\xi \sim ae^s \sim \exp\left(\frac{1}{\sqrt{|J|}}\right) \sim \exp\left(\frac{1}{\sqrt{T - T_c}}\right)$$

which is an extremely strong divergence, faster than any power.

• Applying hyperscaling, $F \sim (L/\xi)^2$ so that

$$F \sim \frac{1}{\xi^2} \sim \exp\left(-\frac{1}{\sqrt{T - T_c}}\right)$$

This is an extremely weak singularity, weaker than any power. In terms of Ehrenfest's classification, the Kosterlitz-Thouless transition is of infinite order.

• Just below the transition, the quantity $1/e^2$ flows to $2/\pi$, while just above it, it flows to zero. Then we predict a discontinuity of $2/\pi$ in $1/e^2$ at the transition, a universal result, with a subleading square root singularity in T. This has been confirmed in superfluid helium.

The Kosterlitz-Thouless transition can also be used to understand melting.

• Solids spontaneously break translational symmetry, which is regained when the solid melts. However, by the Mermin-Wagner theorem, translational symmetry can't be broken in the first place in $d \leq 2$, which means we should not see a sharp melting phase transition. Despite this, it is observed in $d = 2$.

• More quantitatively, fixing a crystal lattice and writing the distortion field as $\mathbf{u}(\mathbf{x})$, we have

$$\langle u_i(\mathbf{q}) u_j(\mathbf{q}')\rangle \sim \frac{\phi(\mathbf{q} + \mathbf{q}')}{q^2} T_{ij}$$

for some tensor T_{ij} which depends on the crystal lattice, so

$$\left\langle (\mathbf{u}(\mathbf{x}) - \mathbf{u}(\mathbf{0}))^2 \right\rangle \sim \int d\mathbf{q} \frac{2 - 2\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}{q^2}.$$

This integral diverges for large $\mathbf{x}$ for $d \leq 2$. The order parameter can be taken to be $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{x})}$ for any $\mathbf{G}$ in the reciprocal lattice, and its correlators decay algebraically for $d = 2$.

• We may also define an order parameter for orientational order,

$$\Psi(\mathbf{x}) = e^{in\theta(\mathbf{x})}, \quad \theta(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2}\hat{z} \cdot \nabla \times \mathbf{u}(\mathbf{x})$$

where $n = 6$ for a triangular lattice and $n = 4$ for a square lattice.

• Unlike translational order, there is long-range orientational order. This is rather subtle; it doesn't contradict the Mermin-Wagner theorem because soft phonons mediate a long-range interaction between orientations at different lattice points. A related subtlety is that solids don't have any low-energy excitations corresponding to orientational deformations, since at long distances these "tear up the lattice".

• In the KTHNY theory, a two-dimensional solid is disordered by topological defects called dislocations, which result from extra or missing half lattice planes; they are associated with $\pi_1(T^2)$. There is a Kosterlitz-Thouless-style phase transition where the dislocations unbind, above which the orientational order decays algebraically.

• This "hexatic" phase is not a liquid. Instead, there is a further phase transition involving the unbinding of a new set of topological defects called disinclinations, which are very similar to the vortices in the XY model.

10.7.8 The Kosterlitz-Thouless Transition,... (others)

4.4.1 Vortices 127
4.4.2 From Coulomb Gas to Sine-Gordon 131
4.4.3 RG Flows in Sine-Gordon

10.8 The Isotropic Heisenberg model

10.8.1 Magnons

Concept of a spin wave and its quanta

Теплоёмкость и намагниченность магнонов

Results of the Heisenberg model from articles

In "Thermodynamics of quantum Heisenberg spin chains" by Tao Xiang, it is written:

The specific heat of the model was first calculated numerically by Bonner and Fisher [19]. They found that at low temperature $C \sim 0.7T$ when $H = 0$. Later, Affleck [20], using the conformal field theory, found that $C = (2/3)T$. The zero field zero temperature magnetic susceptibility is $\chi = 1/\pi^2$. This result was first obtained by Griffiths with the Bethe ansatz and numerics [21]. Recently, Eggert et al [22] found that the zero field susceptibility approaches to its zero temperature value logarithmically when $T < 0.01$,

$$\chi = \frac{1}{2\pi v}\left[1 + \left(2\ln\frac{T_0}{T}\right)^{-1}\right]$$

where $v = (\pi/2)$ is the spin wave velocity and $T_0 \approx 7.7$.

10.8.2 3.1 The ferromagnetic case

The Heisenberg model was the first model to be treated by the method of the Bethe-ansatz [13]. In the beginning of the 1930s only the ferromagnetic model was considered:

$$\mathscr{H} = -J\sum_{l=1}^{N} S_l^x S_{l+1}^x + S_l^y S_{l+1}^y + S_l^z S_{l+1}^z - 2h\sum_{l=1} S_l^z$$
$$h \geq 0, \quad J > 0, \quad \mathrm{S}_{N+1} \equiv \mathrm{S}_1 \tag{3.1}$$

This Hamiltonian is defined on a 2^N dimensional space, but the space is classified by the total $S^z = \sum S_l^z$. The ground state is the state where all spins are up and the total S^z is $N/2$,

$$\mathscr{H}|0\rangle = E_0|0\rangle, \quad E_0 = -JN/4 - Nh. \tag{3.2}$$

We write eigenfunctions at $S^2 = N/2 - M$ as follows:

$$\Psi = \sum f\left(n_1, n_2, ..., n_M\right) S_{n_1}^- S_{n_2}^- ... S_{n_M}^- |0\rangle \tag{3.3}$$

where $1 \leq n_1 < n_2 < ... < n_M \leq N$ and $2M \leq N$. In terms of $f\left(n_1, n_2, ..., n_M\right)$ the eigenvalue equation is

$$-\frac{J}{2}\sum_j \left(1 - \delta_{n_j+1, n_{j+1}}\right)\left\{f\left(n_1, ..., n_j + 1, n_{j+1}, ..., n_M\right)\right.$$
$$\left. + f\left(n_1, ..., n_j, n_{j+1} - 1, ..., n_m\right)\right\}$$
$$+\left\{E_0 - E + (J + 2h)M - J\sum_j \delta_{n_j+1, n_{j+1}}\right\} f\left(n_1, n_2, ..., n_M\right) = 0 \tag{3.4}$$

Next we assume that the wave function is written as follows:

$$f\left(n_1, n_2, ..., n_M\right) = \sum_P^{M!} A(P) \exp\left(i\sum_{j=1}^{M} k_{Pj} n_j\right) \tag{3.5}$$

where P is a permutation of $1, 2, ..., M$,

$$P = \begin{pmatrix} 1, & 2, & ..., & M \\ P1, & P2, & ..., & PM \end{pmatrix} \tag{3.6}$$

$k_1, k_2, ..., k_M$ are called quasi-momenta. As $2M \leq N$ there is at least one set of $(n_1, n_2, ..., n_M)$ which satisfies $n_j + 1 < n_{j+1}$. Then we have

$$E = E_0 + \sum_{j=1}^{M} \left[J\left(1 - \cos k_j\right) + h\right] \tag{3.7}$$

The situation is almost the same as for δ function bosons, the difference is that here the space is discrete. The shift operator T is defined as follows,

$$Tf\left(n_1, n_2, ..., n_M\right) = f\left(n_1 + 1, n_2 + 1, ..., n_M + 1\right) \tag{3.8}$$

This wave function is also an eigenstate of the shift operator $T\Psi = e^{iK}\Psi$. We call K is the total momentum, which is given by

$$K = \sum_{j=1}^{M} k_j \tag{3.9}$$

Next we consider the case $n_j + 1 = n_{j+1}$ and $n_l + 1 < n_{l+1}$.f should satisfy

$$\begin{aligned} & f\left(n_1, ..., n_j + 1, n_j + 1, n_{j+2}, ..., n_M\right) \\ & + f\left(n_1, ..., n_j, n_j, n_{j+2}, ..., n_M\right) \\ & - 2f\left(n_1, ..., n_j, n_{j+1}, n_{j+2}, ..., n_M\right) = 0 \end{aligned} \tag{3.10}$$

This is satisfied if

$$\begin{aligned} 0 = & A(P)\left(e^{ik_{P_j}} + e^{-ik_{P(j+1)}} - 2\right) e^{ik_{P(j+1)}} \\ & + A(P(j, j+1))\left(e^{ik_{P(j+1)}} + e^{-ik_{P_j}} - 2\right) e^{ik_{P_j}} \end{aligned} \tag{3.11}$$

There are $N!(N-1)/2$ equations. These equation are satisfied if we put

$$A(P) = \epsilon(P) \prod_{l<j} \left(e^{i\left(k_{pl} + k_{p_j}\right)} + 1 - 2e^{ik_{p_l}}\right). \tag{3.12}$$

The periodic boundary condition requires:

$$f\left(n_1, n_2, ..., n_{M-1}, N+1\right) = f\left(1, n_1, n_2, ..., n_{M-1}\right) \tag{3.13}$$

This is satisfied if the following condition stands,

$$\exp\left(ik_{PM}N\right) A(P1, P2, ..., PM) = A(PM, P1, ..., P(M-1)) \tag{3.14}$$

This is equivalent to

$$\begin{aligned} & \exp\left(ik_jN\right) = (-1)^{M-1} \prod_{l \neq j} \frac{\exp\left[i\left(k_j + k_l\right)\right] + 1 - 2\exp\left(ik_j\right)}{\exp\left[i\left(k_j + k_l\right)\right] + 1 - 2\exp\left(ik_l\right)} \\ & j = 1, 2, ..., M \end{aligned} \tag{3.15}$$

This is a set of complicated coupled equations for M unknowns. If we have a solution of this set, we have one eigenstate and its energy eigenvalue and total momentum. We introduce rapidity parameters $x_j = \cot\left(k_j/2\right)$. In terms of the new parameters

$$\exp\left(ik_j\right) = \left(\frac{x_j + i}{x_j - i}\right) \tag{3.16}$$

and equation (3.15) becomes

$$\left(\frac{x_j + i}{x_j - i}\right)^N = \prod_{l \neq j} \left(\frac{x_j - x_l + 2i}{x_j - x_l - 2i}\right) \tag{3.17}$$

The r.h.s. is a function of the difference of the x_j s. The wave function is

$$f\left(n_1, n_2, ..., n_M\right) = \sum_P A(P) \prod_{j=1}^{M} \left(\frac{x_{Pj} + i}{x_{Pj} - i}\right)^{n_j}$$
$$A(P) = D\epsilon(P) \prod_{j<l} \left(x_{Pj} - x_{Pl} - 2i\right) \tag{3.18}$$

The energy and momentum are

$$E = E_0 + \sum_{j=1}^{M} \left[\frac{2J}{x_j^2 + 1} + 2h\right], \quad e^{iK} = \prod_{j=1}^{M} \left(\frac{x_j + i}{x_j - i}\right) \tag{3.19}$$

$$K \equiv \pi M - 2 \sum_{k=1}^{M} \tan^{-1} x_j \mod (2\pi) \tag{3.20}$$

In the lattice problem the momenta K and $K + 2\pi\times$ integer are equivalent. This point is different from the problems of chapter 2 in the continuum space.

10.8.3 3.2 The string solution of an infinite system

In the $M = 1$ case, the elementary excitation is

$$E - E_0 = J(1 - \cos K) + 2h \tag{3.21}$$

This is the spin wave excitation of the ferromagnetic Heisenberg model. Bethe [13] found that the bound state of spin waves exists in $M = n$ subspace,

$$x_j = \alpha + i(n + 1 - 2j), j = 1, 2, ..., n \tag{3.22}$$

The energy and momentum of this excitation are

$$E = E_0 + \frac{2nJ}{\alpha^2 + n^2} + 2nh, \quad K = \frac{1}{i} \ln \left(\frac{\alpha + in}{\alpha - in}\right). \tag{3.23}$$

Thus the dispersion of these excitation is

$$E = E_0 + \frac{J}{n}(1 - \cos K) + 2nh \tag{3.24}$$

These string solutions play an essential role in the thermodynamics of soluble models.

10.8.4 3.3 The Hulthen solution for an antiferromagnet

The antiferromagnetic case is the $J < 0$ case of equation (3.1). In actual materials, the ferromagnetic case is rare. Typical one-dimensional magnetic substances are antiferromagnetic. From equation (3.17) we have

$$2N \tan^{-1} x_j = 2\pi I_j + 2 \sum_{l=1}^{M} \tan^{-1} \frac{x_j - x_l}{2} \tag{3.25}$$

where I_j is an integer (half-odd integer) for odd (even) $N - M$. The total momentum is given by:

$$K = \pi \left(1 - (-1)^M\right)/2 - \frac{2\pi}{N}\sum_j I_j$$

One can show that for even N the lowest energy state in the subspace of fixed total S_z is given by

$$I_j = (M + 1 - 2j)/2, \quad j = 1, 2, ..., M \tag{3.26}$$

In the thermodynamic limit the x_j s distribute from $-B$ to B. From equation (3.25) we have:

$$\tan^{-1} x = \pi \int^{x} \rho(t)\mathrm{d}t + \int_{-B}^{B} \tan^{-1}\frac{x-y}{2}\rho(y)\mathrm{d}y. \tag{3.27}$$

Differentiating with respect to x we have

$$\rho(x) = \frac{1}{\pi}\frac{1}{x^2+1} - \int_{-B}^{B}\frac{1}{\pi}\frac{2}{(x-y)^2+4}\rho(y)\mathrm{d}y. \tag{3.28}$$

The energy and magnetization per site are:

$$\frac{E}{N} = \frac{|J|}{4} - h + \int_{-B}^{B}\left[2h - \frac{2|J|}{x^2+1}\right]\rho(x)\mathrm{d}x \tag{3.29}$$

$$\frac{S_z}{N} = \frac{1}{2} - \int_{-B}^{B}\rho(x)\mathrm{d}x \tag{3.30}$$

This integral equation can be solved in the case of infinite B. We define the Fourier transform of $\rho(x)$ as follows:

$$\tilde{\rho}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega x}\rho(x)\mathrm{d}x \tag{3.31}$$

Using the formula $\int \pi^{-1}n/\left(x^2+n^2\right)\exp(-ix\omega)\mathrm{d}x = \exp(-n|\omega|)$ we can rewrite (3.28) as follows:

$$\rho(\omega)\left(1 + e^{-2|\omega|}\right) = e^{-|\omega|}$$

Then we have $\tilde{\rho}(\omega) = 1/(2\cosh\omega)$ and

$$\rho(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega x}\tilde{\rho}(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{1}{4}\operatorname{sech}\left(\frac{\pi x}{2}\right) \tag{3.32}$$

Substituting this into (3.30) we have:

$$e = -|J|\left(\ln 2 - \frac{1}{4}\right) = -0.443147|J|, \quad s_z = 0. \tag{3.33}$$

Then we find that the case $B = \infty$ is the true ground state at $h = 0$ and that the magnetization is zero. Thus we have an analytical result for a onedimensional antiferromagnet (Hulthen [39]). The first neighbour correlation is derived from this result

$$\left\langle S_i^z S_{i+1}^z \right\rangle = \frac{1}{12}(1 - 4\ln 2) = -0.14771573 \tag{3.34}$$

An analytic expression of the second neighbour correlation function is also known for this model (Takahashi [101]),

$$\left\langle S_i^z S_{i+2}^z \right\rangle = \frac{1}{12}(1 - 16\ln 2 + 9\zeta(3)) = 0.06067977 \tag{3.35}$$

10.8.5 3.4 The des Cloizeaux-Pearson mode of an antiferromagnet

We consider excitations from Hulthen's ground state at $M = N/2$, where the Is are

$$-\frac{N'-1}{2}, -\frac{N'-3}{2}, ..., \frac{N'-1}{2}, \quad N' = N/2 \tag{3.36}$$

It is difficult to find a real solution of k s for $S_{\text{total}} = 0$, except for the ground state. One possibility is the following state in $S_{\text{total}} = 1$ subspace

$$\begin{aligned} &\frac{N'}{2}, \frac{N'}{2} - 1, ..., \frac{N'}{2} - r + 1, \frac{N'}{2} - r - 1 \\ &..., \frac{N'}{2} - s + 1, \frac{N'}{2} - s - 1, -\frac{N'}{2} \end{aligned} \tag{3.37}$$

We put $0 \le r < s \le N'$. In this case all $M-1$ks can be real numbers. The total momentum is $\pi(1-M)/2+2\pi\left(N'-r-s\right)/N$. Then the change of total momentum is $\Delta K = 2\pi(r+s)/N$. This state has two holes at positions x_r and x_s. In the thermodynamic limit we have

$$\begin{aligned} \Delta K &= 2\pi \left(\int_{x_r}^{\infty} \rho(x)\mathrm{d}x + \int_{x_s}^{\infty} \rho(x)\mathrm{d}x \right) \\ &= 2\tan^{-1}\left(e^{-\pi x_r/2}\right) + 2\tan^{-1}\left(e^{-\pi x_s/2}\right) \end{aligned} \tag{3.38}$$

The change in energy is not $2|J|/\left(1+x_r^2\right) + 2|J|/\left(1+x_s^2\right)$ because the other x_j s move of the order of N^{-1}. To get the change of total energy one must calculate the sum of the small shifts of the other k s. This is called the back-flow effect. From equation (3.25) we have

$$\begin{aligned} &2N\left(\tan^{-1}\left(x_j + \Delta x_j\right) - \tan^{-1} x_j\right) \\ &- 2\sum_{m=1}^{N'-1} \tan^{-1}\left(\frac{x_j + \Delta x_j - x_m - \Delta x_m}{2}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{x_j - x_m}{2}\right) \\ &= \pi\left[\mathrm{sign}\left(x_j - x_r\right) + \mathrm{sign}\left(x_j - x_s\right) - 1\right] - 2\tan^{-1}\frac{x_j - x_{N'}}{2} \end{aligned} \tag{3.39}$$

The last term of the r.h.s. is replaced by $-\pi$ because $x_{N'} = -\infty$. From this we have

$$\frac{2\Delta x_j}{x_j^2 + 1} - \frac{1}{N}\sum_{m=1}^{N'-1} \frac{4\left(\Delta x_j - \Delta x_m\right)}{\left(x_j - x_m\right)^2 + 4} = \frac{\pi}{N}\left[\mathrm{sign}\left(x_j - x_r\right) + \mathrm{sign}\left(x_j - x_s\right) - 2\right] \tag{3.40}$$

If we put $N\Delta x\rho(x) = J(x)$ this equation becomes

$$\frac{2}{x^2+1}\frac{J(x)}{\rho(x)} - \frac{J(x)}{\rho(x)}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{4\rho(y)\mathrm{d}y}{(x-y)^2+4} + \int_{-\infty}^{\infty}\frac{4J(y)\mathrm{d}y}{(x-y)^2+4}$$
$$= \pi\left(\mathrm{sign}\left(x-x_r\right) + \mathrm{sign}\left(x-x_s\right) - 2\right) \tag{3.41}$$

Using (3.28) we have

$$J(x) + \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{2}{(x-y)^2+4}J(y)\mathrm{d}y = \int_{x}^{\infty}\left[-\delta\left(u-x_r\right) - \delta\left(u-x_s\right)\right]\mathrm{d}u \tag{3.42}$$

This is the integral equation for the back flow $J(x)$. The analytic solution of this equation is

$$J(x) = \int_{x}^{\infty}\left[-\delta\left(u-x_r\right) + R\left(u-x_r\right) - \delta\left(u-x_s\right) + R\left(u-x_s\right)\right]\mathrm{d}u,$$
$$R(x) \equiv \frac{1}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\frac{2n}{x^2+4n^2}. \tag{3.43}$$

Thus the change of energy ΔE is

$$\Delta E = 2|J|\left[\frac{1}{x_{N'}^2+1} - \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\frac{1}{x^2+1}J(x)\mathrm{d}x\right]$$

By partial differentiation,

$$\Delta E = 2|J|\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\delta\left(x-x_r\right)+\delta\left(x-x_s\right)-R\left(x-x_r\right)-R\left(x-x_s\right)}{x^2+1}\,\mathrm{d}x$$
$$= \frac{\pi|J|}{2}\left(\mathrm{sech}\,\frac{\pi x_r}{2} + \mathrm{sech}\,\frac{\pi x_s}{2}\right) = 2|J|\pi\left(\rho\left(x_r\right)+\rho\left(x_s\right)\right) \tag{3.44}$$

Putting $q_1 = 2\tan^{-1}e^{-\pi x_r/2}, q_2 = 2\tan^{-1}e^{-\pi x_s/2}$, we have

$$\Delta E = \frac{\pi|J|}{2}\left(\sin q_1 + \sin q_2\right), \quad \Delta K = q_1 + q_2 \tag{3.45}$$

This spectrum is shown in Fig. (3.1). Thus $S_{\mathrm{total}} = 1$ states with real k s are composites of two excitations. One spinon with momentum q has energy $(\pi|J|/2)\sin q$ and spin 1/2. Actually the spinon number must be even. Des Cloizeaux and Pearson [19] obtained analytic expressions for these excitations by putting one spinon at zero energy $q_1 = 0$ or π,

$$\Delta E = \frac{\pi|J|}{2}|\sin K|$$

This is the lowest energy state with momentum K. This is called the des Cloizeaux-Pearson mode. This means that the ground state has excitations with an infinitesimal energy gap. We find the velocity v_s of this elementary excitation at low momentum,

$$v_s = \lim_{K\to 0}\,\mathrm{d}\Delta E/\mathrm{d}K = \pi|J|/2 \tag{3.46}$$

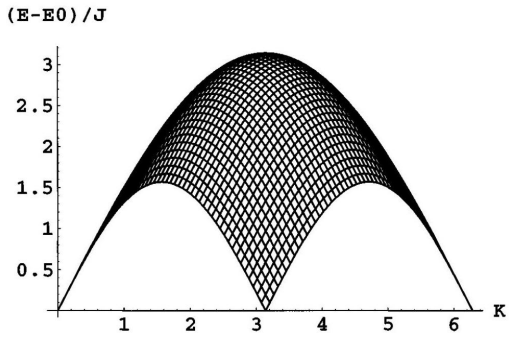


Fig. 3.1. Spinon excitation of XXX model at $T = 0$ and $h = 0$.

According to the linear spin-wave theory (Anderson [2], Kubo[54]) the excitation spectrum is

$$\Delta E = |J||\sin K| \tag{3.47}$$

Then spin-wave theory gives a slower velocity than the exact Bethe-ansatz solution. But one should note that the coincidence of spinon lower edge and spin wave spectrum is very accidental. In a one-dimensional XXX antiferromagnet there is no Neel order even at zero temperature.

10.8.6 3.5 The magnetic susceptibility and magnetization curve for $J < 0$

In a sufficiently strong magnetic field the ground state is completely magnetized. The energy of the ground state is $E_0 = N\left(\frac{|J|}{4} - h\right)$, and the energy of an excited state is

$$E = E_0 + [2h - |J|(1 - \cos k)] \tag{3.48}$$

The minimum of this energy is $2h - 2|J|$ at $k = \pi$. Then at $h < |J|$ the completely magnetized state cannot be the lowest energy state. To minimize the energy we should have $\partial e/\partial B = 0$ for equation (3.29). We must consider the change $B \to B + \Delta B$ and the change $\rho(x) \to \rho(x) + \Delta\rho(x)$. Then the equation for $\Delta\rho(x)$ is

$$\begin{aligned} &\Delta\rho(x) + \int_{-B}^{B} a_2(x-y)\Delta\rho(y)\mathrm{d}y \\ &= -\left(a_2(x-B) + a_2(x+B)\right)\rho(B)\Delta B \\ &a_n(x) \equiv \frac{1}{\pi}\frac{n}{x^2+n^2} \end{aligned} \tag{3.49}$$

From equation (3.29) we have the change of energy

$$\begin{aligned} \Delta e = 2h &\left[2\Delta B\rho(B) + \int_{-B}^{B} \Delta\rho(x)\mathrm{d}x\right] \\ - 2\pi|J| &\left[2\Delta B\rho(B)a_1(B) + \int_{-B}^{B} a_1(x)\Delta\rho(x)\mathrm{d}x\right] \end{aligned} \tag{3.50}$$

This is written as follows,

$$\Delta e = 4\Delta B\rho(B)\left[h\left(1 - \int_{-B}^{B} D(x)\mathrm{d}x\right)\right.$$
$$\left. -\pi|J|\left(a_1(B) - \int_{-B}^{B} a_1(x)D(x)\mathrm{d}x\right)\right] \tag{3.51}$$

where $D(x)$ is defined as the solution of the equation

$$D(x) + \int_{-B}^{B} a_2(x-y)D(y)\mathrm{d}y = a_2(x-B) \tag{3.52}$$

The expression inside the second parenthesis of the r.h.s. of (3.51) is $\rho(B)$. The expression inside the first parenthesis is $F(B)$, where $F(x)$ is defined as the solution of the equation

$$F(x) + \int_{-B}^{B} a_2(x-y)F(y)\mathrm{d}y = 1 \tag{3.53}$$

The magnetic field h for a given B is

$$h = |J|\frac{\pi\rho(B)}{F(B)} \tag{3.54}$$

The magnetization is given by (3.30). Thus one can plot the magnetization curve as a function of magnetic field by changing B from 0 to ∞ (Griffiths [32]). See Fig. (3.2a).

In a small magnetic field the energy becomes minimum at large B. The equation (3.28) can be transformed as follows

$$\rho(x) + \int_{-\infty}^{\infty} a_2(x-y)\rho(y)\mathrm{d}y = a_1(x) + \int_{|y|>B} a_2(x-y)\rho(y)\mathrm{d}y \tag{3.55}$$

$$\rho(x) = \rho_0(x) + \int_{|y|>B} R(x-y)\rho(y)\mathrm{d}y, \quad \rho_0(x) \equiv \frac{1}{4}\,\mathrm{sech}\left(\frac{\pi x}{2}\right) \tag{3.56}$$

$\rho_0(x)$ is the solution at $B = \infty$ or $h = 0$. Substituting this into (3.30) we have

$$s_z = \frac{1}{2} - \int_{-\infty}^{\infty} \rho(y)\mathrm{d}y + \int_{|y|>B} \rho(y)\mathrm{d}y = \frac{1}{2}\int_{|y|>B} \rho(y)\mathrm{d}y \tag{3.57}$$

Here we have used $\int \rho_0(x)\mathrm{d}x = \int R(x)\mathrm{d}x = 1/2$. The energy change is

$$e - e_0 = -2hs_z + 2\pi|J|\left[\int_{-\infty}^{\infty} a_1(x)\rho_0(x)\mathrm{d}x - \int_{-B}^{B} a_1(x)\rho(x)\mathrm{d}x\right]$$
$$= -2hs_z + 2\pi|J|\int_{|x|>B} \rho_0(x)\rho(x)\mathrm{d}x \tag{3.58}$$

Putting $p(x) = 2\exp(\pi B/2)\rho(x+B)$, equation (3.56) becomes

$$p(x) = e^{-\pi x/2} + \int_0^\infty (R(x-y) + R(x+y+2B))p(y)\mathrm{d}y \tag{3.59}$$

and

$$\begin{aligned} &s_z = e^{-\pi B/2}a(B), \quad e - e_0 = -2hs_z + |J|e^{-\pi B}b(B) \\ &a(B) = (1/2)\int_0^\infty p(x)\mathrm{d}x, \quad b(B) = \pi\int_0^\infty e^{-\pi x/2}p(x)\mathrm{d}x \end{aligned} \tag{3.60}$$

The functions $a(B)$ and $b(B)$ behave for $B \gg 1$ as follows:

$$a(B) = a_0\left[1 + \frac{1}{2\pi B} + O\left(\frac{\ln B}{B^2}\right)\right], \quad b(B) = b_0\left[1 + O\left(B^{-2}\right)\right] \tag{3.61}$$

In the thermodynamic equilibrium $\partial e/\partial B = 0$. Thus we have

$$\begin{aligned} h &= (b_0/a_0)\,|J|e^{-\pi B/2}\left[1 + (2\pi B)^{-1}\right]^{-1} \\ \chi &\equiv \frac{2s_z}{h} = \frac{2a_0^2}{b_0|J|}\left(1 + (2\pi B)^{-1}\right)^2 + O\left(\ln B/B^2\right) \\ &= \frac{2a_0^2}{b_0|J|}\left[1 + \frac{1}{2\ln\left(b_0|J|/\left(a_0 h\right)\right)} + O\left(\frac{\ln|\ln h|}{(\ln h)^2}\right)\right] \end{aligned} \tag{3.62}$$

There is a logarithmic singularity in the magnetic field as a function of the magnetic field. χ has an infinite slope. See Fig. (3.2 b − c). Griffiths [32] estimated numerically that $a_0 = 0.48394, b_0 = 1.15573$ and predicted that

$$\frac{2a_0^2}{b_0} = \frac{4}{\pi^2} \tag{3.63}$$

Yang and Yang [120] proved this analytically using the Wiener-Hopf factorization as shown in the next section. Thus χ is related to the excitation velocity obtained in the previous section:

$$\chi = \frac{2}{\pi v_s} \tag{3.64}$$

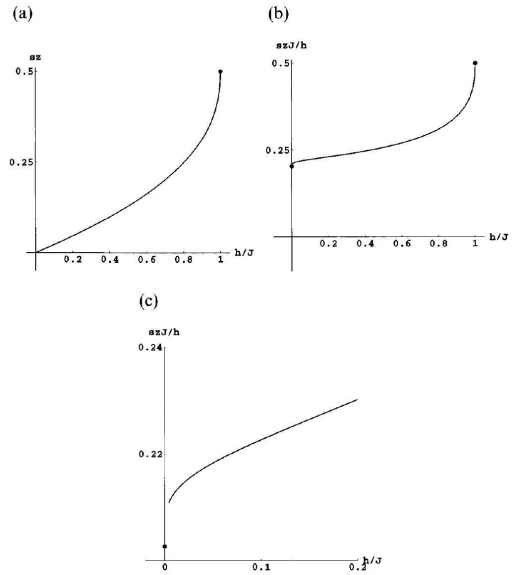


Fig. 3.2. Magnetization curve (a) and $s_z/h - h$ curve (b), (c) for the XXX chain. Near zero field Griffiths found a logarithmic anomaly in the $s_z/h - h$ curve. It has infinite slope near $h = 0$.

10.8.7 3.6 Wiener-Hopf type integral equation

We should consider the solution of the following integral equation,

$$p(x) - \int_0^\infty R(x-y)p(y)\mathrm{d}y = e^{-\pi x/2} \tag{3.65}$$

We define

$$\tilde{p}(\omega) = \int_0^\infty p(x)e^{i\omega x}\,\mathrm{d}x \tag{3.66}$$

The 1.h.s. of (3.65) is

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}e^{-i\omega x}\frac{1}{\exp(-2|\omega|)+1}\tilde{\rho}(\omega) \tag{3.67}$$

Here we define $|\omega| \equiv \mathrm{sign}(\Re(\omega))\omega$. The denominator has zeros at $\omega = (n+1/2)\pi i$ and a branch cut on the imaginary axis. We factorize the denominator

$$\exp(-2|\omega|)+1 = G_+(\omega)G_-(\omega) \tag{3.68}$$

where $G_+(\omega)$ and $G_-(\omega)$ are analytic and non-zero in the upper and lower half-plane respectively, plus the real axis,

$$G_+(\omega) = G_-(-\omega), \quad G_+(\infty) = 1 \tag{3.69}$$

The analytic expression of $G_+(\omega)$ has a discontinuity or branch cut on the negative imaginary axis only. Using (E.43) and (E.46) (see Appendix E) we find the following function satisfies this condition,

$$G_+(\omega) = \frac{\sqrt{2\pi}}{\Gamma\left(z+\frac{1}{2}\right)}z^z e^{-z}, z = -i\omega/\pi \tag{3.70}$$

The solution of equation (3.65) is

$$\tilde{p}(\omega) = \frac{G_+(\omega)G_-(-\pi i/2)}{\pi/2 - i\omega} = \frac{\sqrt{2/e}z^z e^{-z}}{\left(z+\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(z+\frac{1}{2}\right)} \tag{3.71}$$

By the definition we have

$$a_0 = \tilde{p}(0)/2 = \sqrt{2/(\pi e)}, \quad b_0 = \pi\tilde{p}(\pi i/2) = \pi/e \tag{3.72}$$

Using these values we have (3.63). In the detailed calculation we have

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{4}{J\pi^2}\left[1 + \frac{1}{2\ln(h_0/h)} - \frac{\ln\ln(h_0/h)}{4\left(\ln(h_0/h)\right)^2} + O\left(\frac{1}{\left(\ln(h_0/h)\right)^2}\right)\right] \\ h_0 &= J\sqrt{\pi^3/(2e)} = 2.388155328J\end{aligned} \tag{3.73}$$

The same kind of anomalies are also found in the Hubbard model and other itinerant electron models [50].

11 Other Famous Spin Models

11.1 The Hubbard model

11.1.1 6.1 Symmetry of the Hamiltonian

11.1.2 6.1.1 Particle-hole symmetry

In the problem of electrons with a narrow band, the Hubbard model is the most famous and has been well investigated by many authors. It relates to the metal-insulator transition (or Mott transition). In the half-filled state with strong repulsion, the system becomes insulating and the effective Hamiltonian is represented by the XXX antiferromagnet. The Hubbard Hamiltonian is

$$\begin{aligned}\mathscr{H}(t,U,A,h) = &-t\sum_{\langle ij\rangle}\sum_{\sigma}\left(c^{\dagger}_{i\sigma}c_{j\sigma}+c^{\dagger}_{j\sigma}c_{i\sigma}\right)+U\sum_{i=1}^{N_a}c^{\dagger}_{i\uparrow}c_{i\uparrow}c^{\dagger}_{i\downarrow}c_{i\downarrow}\\ &-A\sum_{i=1}^{N_a}\left(c^{\dagger}_{i\uparrow}c_{i\uparrow}+c^{\dagger}_{i\downarrow}c_{i\downarrow}\right)-h\sum_{i=1}^{N_a}\left(c^{\dagger}_{i\uparrow}c_{i\uparrow}-c^{\dagger}_{i\downarrow}c_{i\downarrow}\right)\end{aligned} \tag{6.1}$$

Here $c^{\dagger}_{j\sigma}$ and $c_{j\sigma}$ are creation and annihilation operators of an electron at site j.$\langle ij\rangle$ means that sites i and j are nearest neighbours. N_a is the number of atoms. These operators satisfy

$$\{c_{i\sigma},c_{j\sigma'}\}=\left\{c^{\dagger}_{i\sigma},c^{\dagger}_{j\sigma'}\right\}=0,\quad \left\{c^{\dagger}_{i\sigma},c_{j\sigma'}\right\}=\delta_{ii'}\delta_{\sigma\sigma'} \tag{6.2}$$

Each atomic site has four states, namely the vacant state $|0\rangle$, the up-spin state $c^{\dagger}_{j\uparrow}|0\rangle$, the down-spin state $c^{\dagger}_{j\downarrow}|0\rangle$, and the full state $c^{\dagger}_{j\uparrow}c^{\dagger}_{j\downarrow}|0\rangle$. Thus the total number of states is 4^{N_a}. The following quantities commute with the Hamiltonian and are therefore conserved quantities,

$$N_{\uparrow}=\sum_{j}c^{\dagger}_{j\uparrow}c_{j\uparrow},\quad N_{\downarrow}=\sum_{j}c^{\dagger}_{j\downarrow}c_{j\downarrow}.$$

Now we assume that the lattice is divided into two sub-lattices. The nearest neighbour atoms of one atom of the $\mathscr{A}$ sub-lattice belong always to the $\mathscr{B}$ sub-lattice. We call such a lattice a bipartite lattice. In the case of a bipartite lattice there are many symmetries of this Hamiltonian.

Let us rewrite the field operators as follows,

$$\begin{aligned}&a^{\dagger}_{i\downarrow}=c_{i\downarrow},\quad a_{i\downarrow}=c^{\dagger}_{i\downarrow},\quad a^{\dagger}_{i\uparrow}=c_{i\uparrow},\quad a_{i\uparrow}=c^{\dagger}_{i\uparrow},\quad \text{for } i\in\mathscr{A},\\ &a^{\dagger}_{i\downarrow}=-c_{i\downarrow},\quad a_{j\downarrow}=-c^{\dagger}_{j\downarrow},\quad a^{\dagger}_{j\uparrow}=-c_{j\uparrow},\quad a_{j\uparrow}=-c^{\dagger}_{j\uparrow},\quad \text{for } j\in\mathscr{B}.\end{aligned} \tag{6.3}$$

By this transformation we have

$$\begin{aligned}\mathscr{H}\rightarrow &-t\sum_{\langle ij\rangle}\sum_{\sigma}a^{\dagger}_{i\sigma}a_{j\sigma}+a^{\dagger}_{j\sigma}a_{i\sigma}+U\sum_{i=1}^{N_a}a^{\dagger}_{i\uparrow}a_{i\uparrow}a^{\dagger}_{i\downarrow}a_{i\downarrow}\\ &+UN_a-(U-A)\sum_{i=1}^{N_a}\left(a^{\dagger}_{i\uparrow}a_{i\uparrow}+a^{\dagger}_{i\downarrow}a_{i\downarrow}\right)+h\sum_{i=1}^{N_a}\left(a^{\dagger}_{i\uparrow}a_{i\uparrow}-a^{\dagger}_{i\downarrow}a_{i\downarrow}\right)\end{aligned} \tag{6.4}$$

Thus the Hamiltonian and particle number are changed as follows,

$$\begin{aligned}&\mathscr{H}(t,U,A,h) \to UN_a + \mathscr{H}(t,U,U-A,-h)\\ &N_\uparrow \to N_a - N_\uparrow, \quad N_\downarrow \to N_a - N_\downarrow\end{aligned} \tag{6.5}$$

It should be noted that the more than half-filled case ($N > N_a$) is transformed to the less than half-filled case ($N < N_a$).

If we exchange particles and holes only for spin-up electrons,

$$\begin{aligned}a^\dagger_{i\uparrow} = c_{i\uparrow}, \quad a_{i\uparrow} = c^\dagger_{i\uparrow}, \quad &\text{for } i \in \mathscr{A}\\ a^\dagger_{j\uparrow} = -c_{j\uparrow}, \quad a_{j\uparrow} = -c^\dagger_{j\uparrow}, \quad &\text{for } j \in \mathscr{B}\end{aligned} \tag{6.6}$$

we have

$$\begin{aligned}\mathscr{H} \to -t\sum_{\langle ij\rangle} a^\dagger_{i\uparrow}a_{j\uparrow} + a^\dagger_{j\uparrow}a_{i\uparrow} + c^\dagger_{i\downarrow}c_{j\downarrow} + c^\dagger_{j\downarrow}c_{j\downarrow} - U\sum_{i=1}^{N_a} a^\dagger_{i\uparrow}a_{i\uparrow}c^\dagger_{i\downarrow}c_{i\downarrow}\\ -(A+h)N_a + \left(h+\frac{U}{2}\right)\sum_{i=1}^{N_a}\left(a^\dagger_{i\uparrow}a_{i\uparrow} + c^\dagger_{i\downarrow}c_{i\downarrow}\right) + \left(A-\frac{U}{2}\right)\sum_{i=1}^{N_a}\left(a^\dagger_{i\uparrow}a_{i\uparrow} - c^\dagger_{i\downarrow}c_{i\downarrow}\right)\end{aligned}$$

and therefore

$$\begin{aligned}\mathscr{H}(t,U,A,h) \to -(A+h)N_a + \mathscr{H}\left(\ t,-U,-h-\frac{U}{2},\frac{U}{2}-A\right)\\ N_\uparrow \to N_a - N_\uparrow, \quad N_\downarrow \to N_\downarrow\end{aligned} \tag{6.7}$$

The attractive Hubbard model ($U < 0$) can be obtained by this transformation from the repulsive Hubbard model ($U > 0$).

11.1.3 6.1.2 $SU(2)$ symmetry

The total magnetization operators are defined as follows,

$$\begin{aligned}S^x_{\rm tot} \equiv \frac{1}{2}\sum_j c^\dagger_{j\uparrow}c_{j\downarrow} + c^\dagger_{j\downarrow}c_{j\uparrow}, \quad S^y_{\rm tot} \equiv \frac{1}{2i}\sum_j c^\dagger_{j\uparrow}c_{j\downarrow} - c^\dagger_{j\downarrow}c_{j\uparrow}\\ S^z_{\rm tot} \equiv \frac{1}{2}\sum_j c^\dagger_{j\uparrow}c_{j\uparrow} - c^\dagger_{j\downarrow}c_{j\downarrow}\end{aligned} \tag{6.8}$$

Among these operators and the Hamiltonian (6.1), the following commutation relations exist,

$$\begin{aligned}&[S^x_{\rm tot}, S^y_{\rm tot}] = iS^z_{\rm tot}, \quad [S^y_{\rm tot}, S^z_{\rm tot}] = iS^x_{\rm tot}, \quad [S^z_{\rm tot}, S^x_{\rm tot}] = iS^y_{\rm tot}\\ &[\mathscr{H}, S^z_{\rm tot}] = 0, \quad [\mathscr{H}, S^x_{\rm tot}] = -2hiS^y_{\rm tot}, \quad [\mathscr{H}, S^y_{\rm tot}] = 2hiS^x_{\rm tot}\end{aligned} \tag{6.9}$$

Defining

$$S^+_{\rm tot} = S^x_{\rm tot} + iS^y_{\rm tot} = \sum_j c^\dagger_{j\uparrow}c_{j\downarrow}, S^-_{\rm tot} = S^x_{\rm tot} - iS^y_{\rm tot} = \sum_j c^\dagger_{j\downarrow}c_{j\uparrow} \tag{6.10}$$

we have

$$\left[S^+_{\rm tot}, S^-_{\rm tot}\right] = 2S^z_{\rm tot}, \quad \left[S^z_{\rm tot}, S^\pm_{\rm tot}\right] = \pm S^\pm_{\rm tot}, \quad \left[\mathscr{H}, S^\pm_{\rm tot}\right] = \mp 2hS^\pm_{\rm tot} \tag{6.11}$$

For an eigenstate of the Hamiltonian and $S^z_{\rm tot}, |\psi\rangle$ with eigenvalue E and $l, S^+_{\rm tot}|\psi\rangle$ and $S^-_{\rm tot}|\psi\rangle$ are also eigenstates with eigenvalues $E \mp 2h$ and $l \pm 1$, if they are not zero. Thus we can generate a class of states from the state with highest l. Assume that $|\psi\rangle$ is an eigenstate of $\mathscr{H}$ and $S^z_{\rm tot}$, and that $S^+_{\rm tot}|\psi\rangle = 0$. We can show that

$$\langle\psi|\left(S^+_{\rm tot}\right)^n\left(S^-_{\rm tot}\right)^n|\psi\rangle = n(2l+1-n)\langle\psi|\left(S^+_{\rm tot}\right)^{n-1}\left(S^-_{\rm tot}\right)^{n-1}|\psi\rangle \tag{6.12}$$

This series of states must be finite. Then $2l+1$ should be an integer and therefore l must be an integer or half-odd integer. We have $2l+1$ states,

$$\left[\prod_{k=1}^{n} k(2l+1-k)\right]^{-1/2}\left(S^-_{\rm tot}\right)^n|\psi\rangle, n = 0, 1, ..., 2l \tag{6.13}$$

The eigenvalues of $S^z_{\rm tot}$ for these states are $l, l-1, l-2, ..., -l$. This is the $SU(2)$ symmetry of the spin degrees of freedom. This type of symmetry is observed in the XXX model and delta function fermion theory. But the Hubbard model has another hidden $SU(2)$ symmetry. By the transformation (6.6) $S^z_{\rm tot}, S^+_{\rm tot}$, $S^-_{\rm tot}$ are changed as follows,

$$\eta^z = \frac{1}{2}\left(N_a - a^\dagger_{j\uparrow}a_{j\uparrow} - a^\dagger_{j\downarrow}a_{j\downarrow}\right), \quad \eta^+ = (-1)^j a_{j\uparrow}a_{j\downarrow}, \quad \eta^- = (-1)^j a^\dagger_{j\uparrow}a^\dagger_{j\downarrow} \tag{6.14}$$

These operators satisfy the relations

$$\left[\eta^+, \eta^-\right] = 2\eta^z, \quad \left[\eta^z, \eta^\pm\right] = \pm\eta^\pm \quad , \left[\mathscr{H}, \eta^\pm\right] = \mp(U-2A)\eta^\pm \tag{6.15}$$

Thus we can generate a series of states by successively applying the η^- operator to an eigenstate of the Hamiltonian. Therefore the Hubbard model with nearest neighbour interactions on a bipartite lattice has a $SU(2)\times SU(2)$ symmetry. [118] Then the eigenstates of the Hubbard Hamiltonian (6.1) are characterized by η, η_z, S, S^z. For an eigenstate of Hamiltonian $|\psi\rangle$ which satisfies

$$\mathscr{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \eta^+|\psi\rangle = 0, \eta^z|\psi\rangle = l'|\psi\rangle, S^+_{\rm tot}|\psi\rangle = 0, A^z_{\rm tot} = l|\psi\rangle \tag{6.16}$$

we can obtain the following states:

$$\begin{aligned}|n, n'\rangle =& \frac{(\eta^-)^{n'}(S^-)^n}{\left[\prod_{k=1}^{n} k(2l+1-k)\prod_{k'=1}^{n'} k'(2l'+1-k')\right]^{1/2}}|\psi\rangle \\ & n = 0, 1, ..., 2l, \quad n' = 0, 1, ..., 2l'\end{aligned} \tag{6.17}$$

The eigenvalues for the operators $\mathscr{H}, S^z$ and η^z are $E + 2nh + (U-2A)n'$, $l-n$ and $l'-n'$, respectively.

11.1.4 6.2 The Bethe-ansatz equation for the one-dimensional Hubbard model

6.2.1 The wave function for a finite system

For the one-dimensional Hubbard model with nearest neighbour hopping, Lieb and Wu[62] found that this is solvable by the Bethe-ansatz method, just after the discovery of the solution

for spin 1/2 delta-function fermions by Gaudin [29] and Yang [117]. In the first quantization representation, the eigenvalue equation for the Hamiltonian (6.1) is

$$
\begin{aligned}
&-t\sum_{j=1}^{N}\sum_{s=\pm 1} f\left(x_1, x_2, ..., x_j+s, x_{j+1}, ..., x_N\right) \\
&+\left(U\sum_{j<l}\delta_{jl} - AN - h(N-2M) - E\right) f\left(x_1, x_2, ..., x_N\right) = 0
\end{aligned}
\tag{6.18}
$$

Here N is the total number of electrons and M is the number of down-spin electrons. We assume $2M \leq N \leq N_a$. The other cases are obtained from the symmetry relations in §6.1.1.x_j is the coordinate on the lattice of the j-th electron and takes integer values $1, 2, ..., N_a$. We assume that the $1, 2, ..., M$-th
electrons have down spins and that the others have up spins. Applying the Bethe-ansatz we assume

$$
\begin{aligned}
&f\left(x_1, x_2, ..., x_N\right) = \sum_P [Q, P] \exp\left(i\sum_{j=1}^{N} k_{Pj} x_{Qj}\right) \\
&\text{for } x_{Q1} \leq x_{Q2} \leq x_{Q3} \leq ... \leq x_{QN}
\end{aligned}
\tag{6.19}
$$

Here P s and Q s are permutations of the integers $1, 2, ..., N$. The energy eigenvalue and total momentum are given by

$$
E = -2t\sum_{j=1}^{N}\cos k_j - AN - h(N-2M), \quad K = \sum_{j=1}^{N} k_j \tag{6.20}
$$

As we treat spin 1/2 fermions on the lattice we only consider two-body scattering by these particles. From the continuity condition on the boundary of the regions we get

$$
\begin{aligned}
&[Q, P] = \left(u_{Pj,P(j+1)} - 1\right)[Q, P'] + u_{Pj,P(j+1)}[Q', P'] \\
&\text{for } j = 1, 2, ..., N-1
\end{aligned}
\tag{6.21}
$$

where

$$
u_{nm} \equiv \frac{\sin k_n - \sin k_m}{\sin k_n - \sin k_m + iU/(2t)}, \quad Q' = Q(j, j+1), \quad P' = P(j, j+1) \tag{6.22}
$$

We regard the coefficients $[Q, P]$ as an elements of an $N! \times N!$ matrix. Then the above equation can be rewritten as follows:

$$
\xi_P = Y^{j,j+1}_{Pj,P(j+1)}\xi_{P'}, \quad Y^{ab}_{kl} = (u_{kl} - 1) + u_{kl}P_{ab} \tag{6.23}
$$

Here ξ_P is the column vector for a permutation P. There are $N! \times (N-1)$ relations between N !vectors. But by the Yang-Baxter relations

$$
Y^{ab}_{ij}Y^{ab}_{ji} = I, \quad Y^{ab}_{jk}Y^{bc}_{ik}Y^{ab}_{ij} = Y^{bc}_{ij}Y^{ab}_{ik}Y^{bc}_{jk} \tag{6.24}
$$

these are mutually consistent with each other. The coefficients $[Q, P]$ must be antisymmetric for the exchange of spin-up electrons and for the exchange of spin-down electrons. Then we can write

$$[Q,P]=\epsilon\left(Q_1\right)\epsilon\left(Q_2\right)\Phi\left(y_1,y_2,...,y_M;P\right),\quad 1\leq y_1<y_2<...<y_M\leq N \tag{6.25}$$

Here Q_1 is the ordering of the first M electrons and Q_2 is the ordering of the of the $M+1$-st to N-th electrons. $y_1,y_2,...,y_M$ are the coordinates of down spins in the lattice with length N. In the same way in §2.2 we have

$$\begin{aligned}
&\Phi\left(y_1,y_2,...,y_M;P\right)\\
&=\sum_R A(R)F_P\left(y_1,\Lambda_{R1}\right)F_P\left(y_2,\Lambda_{R2}\right)...F_P\left(y_M,\Lambda_{RM}\right) &(6.26)\\
&F_P(y,\Lambda)=\prod_{j=1}^{y-1}\left(\sin k_{Pj}-\Lambda+iU'\right)\prod_{l=y+1}^{N}\left(\sin k_{Pl}-\Lambda-iU'\right)\\
&U'\equiv\frac{U}{4t} &(6.27)\\
&A(R)=\epsilon(R)\prod_{j<l}\left(\Lambda_{Rj}-\Lambda_{Rl}-2iU'\right) &(6.28)
\end{aligned}$$

6.2.2 Periodic boundary condition

The periodic boundary condition is

$$\exp\left(ik_jN_a\right)=\prod_{\beta=1}^{M}\frac{\sin k_j-\Lambda_\beta+iU'}{\sin k_j-\Lambda_\beta-iU'} \tag{6.29}$$

$$\prod_{j=1}^{N}\frac{\Lambda_\alpha-\sin k_j+iU'}{\Lambda_\alpha-\sin k_j-iU'}=-\prod_{\beta=1}^{M}\frac{\Lambda_\alpha-\Lambda_\beta+2iU'}{\Lambda_\alpha-\Lambda_\beta-2iU'} \tag{6.30}$$

Taking the logarithm of these equations we have

$$N_ak_j=2\pi I_j-2\sum_{\beta=1}^{M}\tan^{-1}\frac{\sin k_j-\Lambda_\beta}{U'} \tag{6.31}$$

$$\sum_{j=1}^{N}2\tan^{-1}\frac{\Lambda_\alpha-\sin k_j}{U'}=2\pi J_\alpha+\sum_{\beta=1}^{M}2\tan^{-1}\frac{\Lambda_\alpha-\Lambda_\beta}{2U'} \tag{6.32}$$

Here the I_j s are integers (half-odd integers) for even (odd) M and the J_αs are integers (half-odd integers) for odd (even) $N-M$. Using these equations and (6.20) we have the total momentum:

$$K=\frac{2\pi}{N_a}\left[\sum_j I_j+\sum_\alpha J_\alpha\right] \tag{6.33}$$

6.2.3 Fredholm type integral equations for the ground state

For the ground state in the case $U>0,I_j$ and J_α are successive numbers centered around the origin. For the lowest energy state at even N and odd M they are

$$I_j = \frac{N-1}{2}, \frac{N-3}{2}, ..., -\frac{N-1}{2}, \quad J_\alpha = \frac{M-1}{2}, \frac{M-3}{2}, ..., -\frac{M-1}{2} \tag{6.34}$$

Putting N/N_a and M/N_a as constants, we take the limit $N_a \to \infty$. We put the distribution functions of k s and Λs as $\rho(k)$ and $\sigma(\Lambda)$. From equations (6.31) and (6.32) we get

$$k = 2\pi f(k) - \int_{-B}^{B} 2\tan^{-1}\frac{\sin k - \Lambda}{U'}\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda \tag{6.35}$$

$$\int_{-Q}^{Q} 2\tan^{-1}\frac{\Lambda - \sin k}{U'}\rho(k)\mathrm{d}k$$

$$= 2\pi g(\Lambda) + \int_{-B}^{B} 2\tan^{-1}\frac{\Lambda - \Lambda'}{2U'}\sigma\left(\Lambda'\right)\mathrm{d}\Lambda' \tag{6.36}$$

Here $f\left(k_j\right) = I_j/N_a, g\left(\Lambda_\alpha\right) = J_\alpha/N_a$ and therefore $f'(k) = \rho(k), g'(\Lambda) = \sigma(\Lambda)$. $\pm Q$ are the upper and lower bounds of the distribution of k s, and $\pm B$ are bounds on the Λs. Differentiating with respect to k and Λ we get

$$\rho(k) = \frac{1}{2\pi} + \cos k \int_{-B}^{B} a_1(\sin k - \Lambda)\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda \tag{6.37}$$

$$\sigma(\Lambda) + \int_{-B}^{B} a_2\left(\Lambda - \Lambda'\right)\sigma\left(\Lambda'\right)\mathrm{d}\Lambda' = \int_{-Q}^{Q} a_1(\Lambda - \sin k)\rho(k)\mathrm{d}k \tag{6.38}$$

$$a_n(x) \equiv \frac{1}{\pi}\frac{nU'}{\left(nU'\right)^2 + x^2} \tag{6.39}$$

Q and B are determined by

$$\int_{-Q}^{Q} \rho(k)\mathrm{d}k = N/N_a = n = n_\uparrow + n_\downarrow \tag{6.40}$$

$$\int_{-B}^{B} \sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda = M/N_a = n_\downarrow. \tag{6.41}$$

From equation (6.20) we have the energy per site

$$e = \int_{-Q}^{Q} (-2t\cos k - A - h)\rho(k)\mathrm{d}k + 2h\int_{-B}^{B} \sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda \tag{6.42}$$

Using these equations we can determine the energy at $t > 0, U > 0, N \leq N_a, 2M \leq N$. The energy in other regions can be obtained by the symmetry relations given in the previous subsection.

In the $Q = \pi$ case we can show that $n = 1$, by substituting (6.37) into (6.40). This means that the system is in the half-filled state at $Q = \pi$. In the
$B = \infty$ case equation (6.38) is transformed as follows:

$$\sigma(\Lambda) = \int_{-Q}^{Q} \frac{1}{4U'} \operatorname{sech}\left(\frac{\pi(\Lambda - \sin k)}{2U'}\right) \rho(k) \mathrm{d}k \tag{6.43}$$

Substituting this into (6.41) we have $n_\downarrow = n_\uparrow = n/2$.

6.2.4 Analytic solution for the ground state in the half-filled case

Coupled integral equations (6.37) and (6.38) can be solved analytically at $Q = \pi, B = \infty$. Substituting (6.37) into (6.43) we have

$$\sigma(\Lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{4U'} \operatorname{sech}\left(\frac{\pi(\Lambda - \sin k)}{2U'}\right) \mathrm{d}k = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_0(\omega) e^{i\omega\Lambda}\, \mathrm{d}\omega}{2\cosh U'\omega} \tag{6.44}$$

Substituting this into (6.37),

$$\begin{aligned} \rho(k) &= \frac{1}{2\pi} + \cos k \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{U'} R\left(\frac{\sin k - \sin k'}{U'}\right) \frac{\mathrm{d}k'}{2\pi} \\ &= \frac{1}{2\pi} + \frac{\cos k}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{J_0(\omega) \cos(\omega \sin k)}{1 + \exp(2U'\omega)} \mathrm{d}\omega \end{aligned} \tag{6.45}$$

Substituting these into (6.42) we get:

$$e = -A - 4t \int_{0}^{\infty} \frac{J_0(\omega) J_1(\omega) \mathrm{d}\omega}{\omega\left[1 + \exp(2U'\omega)\right]} \tag{6.46}$$

6.2.5 Spinon excitation in the half-filled case

Consider the case of N_a even and $N_a/2$ odd. We assume that the external magnetic field h is zero. The excitation spectrum is represented analytically 78,91. In this case the half-filled ground state is characterized by the integers:

$$\begin{aligned} I_j &= \frac{N_a - 1}{2}, \frac{N_a - 3}{2}, ..., -\frac{N_a - 1}{2} \\ J_\alpha &= \frac{N_a/2 - 1}{2}, \frac{N_a/2 - 3}{2}, ..., -\frac{N_a/2 - 1}{2} \end{aligned} \tag{6.47}$$

At first we consider the excitation where the number of electrons is the same and the number of down spins decreases from $N_a/2$ to $N_a/2 - 1$. Here we have

$$\begin{aligned} &I_j = \frac{N_a}{2}, \frac{N_a - 2}{2}, ..., -\frac{N_a - 2}{2} \\ &J_\alpha = \frac{N_a}{4}, \frac{N_a}{4} - 1, ..., \frac{N_a}{4} + 1 - r, \frac{N_a}{4} - 1 - r, ..., \frac{N_a}{4} + 1 - s \\ &\frac{N_a}{4} - 1 - s, ..., -\frac{N_a}{4}, \quad 0 \le r < s \le N_a/2 \end{aligned} \tag{6.48}$$

There are two holes in the distribution of Λ. The situation is almost the same as with the calculation of the XXX model. The total momentum of this state is

$$K = \frac{2\pi}{N_a}(r+s) = 2\pi\left(\int_{\Lambda_r}^{\infty}\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda + \int_{\Lambda_s}^{\infty}\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda\right) \tag{6.49}$$

Using (6.31) and (6.32) we have the change of each quasi-momentum as follows:

$$\begin{aligned}\Delta k_j N_a &= \pi + 2\tan^{-1}\frac{\sin k_j - \Lambda_{N_a/2}}{U'} \\ &\quad - 2\pi\sum_{\alpha=1}^{N_a/2-1} a_1\left(\sin k_j - \Lambda_\alpha\right)\left(\cos k_j \Delta k_j - \Delta\Lambda_\alpha\right) \qquad (6.50)\\ 2\pi\sum_j &\left(\Delta\Lambda_\alpha - \cos k_j \Delta k_j\right) a_1\left(\Lambda_\alpha - \sin k_j\right) \\ &= \pi\left[\mathrm{sign}\left(\Lambda_\alpha - \Lambda_r\right) + \mathrm{sign}\left(\Lambda_\alpha - \Lambda_s\right)\right] \\ &\quad + 2\pi\sum_{\beta=1}^{N_a/2-1} a_2\left(\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta\right)\left(\Delta\Lambda_\alpha - \Delta\Lambda_\beta\right) \qquad (6.51)\end{aligned}$$

From (6.50) we have

$$\begin{aligned}&2\pi\Delta k_j N_a\left(\frac{1}{2\pi} + \cos k_j\int a_1\left(\sin k_j - \Lambda\right)\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda\right) \\ &= 2\pi N_a\int a_1\left(\sin k_j - \Lambda\right)\Delta\Lambda\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda \qquad (6.52)\end{aligned}$$

The substitution of (6.37) yields

$$\rho\left(k_j\right)\Delta k_j = \int_{-\infty}^{\infty} a_1\left(\sin k_j - \Lambda\right)\Delta\Lambda\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda. \tag{6.53}$$

From (6.51) we have

$$\begin{aligned}&\Delta\Lambda_\alpha\left\{\sum_j a_1\left(\Lambda_\alpha - \sin k_j\right) - \sum_\beta a_2\left(\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta\right)\right\} \\ &+ \sum_\beta a_2\left(\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta\right)\Delta\Lambda_\beta = \frac{1}{2}\left(\mathrm{sign}\left(\Lambda_\alpha - \lambda_r\right) + \mathrm{sign}\left(\Lambda_\alpha - \Lambda_s\right)\right) \\ &+ \sum_j \cos k_j \Delta k_j a_1\left(\Lambda_\alpha - \sin k_j\right) \qquad (6.54)\end{aligned}$$

Using (6.38) and (6.53) we obtain

$$\begin{aligned}&\Delta\Lambda_\alpha\sigma\left(\Lambda_\alpha\right) + \int a_2\left(\Lambda_\alpha - \Lambda'\right)\sigma\left(\Lambda'\right)\Delta\Lambda'\mathrm{d}\Lambda' \\ &= \frac{1}{2N_a}\left[\mathrm{sign}\left(\Lambda_\alpha - \Lambda_r\right) + \mathrm{sign}\left(\Lambda_\alpha - \Lambda_s\right)\right] \qquad (6.55)\end{aligned}$$

Putting $N_a \Delta\Lambda\sigma(\Lambda) = J(\Lambda)$ we have an equation for $J(\Lambda)$:

$$J(\Lambda) + \int a_2\left(\Lambda - \Lambda'\right) J\left(\Lambda'\right) \mathrm{d}\Lambda' = \frac{1}{2}\left[\operatorname{sign}\left(\Lambda - \Lambda_r\right) + \operatorname{sign}\left(\Lambda - \Lambda_s\right)\right] \tag{6.56}$$

Thus the energy difference is

$$\begin{aligned}
\Delta E &= 2tN_a \int_{-\pi}^{\pi} \sin k \rho(k) \Delta k \ \mathrm{d}k \\
&= 2t \int_{-\pi}^{\pi} \mathrm{d}k \sin k \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\Lambda a_1(\sin k - \Lambda) J(\Lambda) \\
&= 2t \int_{-\pi}^{\pi} \mathrm{d}k \sin k \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\Lambda \frac{1}{4U'} \operatorname{sech}\left(\frac{\pi(\Lambda - \sin k)}{2U'}\right) \\
&\times \frac{1}{2}\left[\operatorname{sign}\left(\Lambda - \Lambda_r\right) + \operatorname{sign}\left(\Lambda - \Lambda_s\right)\right] = \epsilon\left(\Lambda_r\right) + \epsilon\left(\Lambda_s\right) \\
\epsilon(\Lambda) &= \frac{t}{2U'} \int_{-\pi}^{\pi} \mathrm{d}k \cos^2 k \operatorname{sech}\left[\frac{\pi\left(\Lambda_r - \sin k\right)}{2U'}\right]
\end{aligned} \tag{6.57}$$

Using (6.49) we have

$$K = q\left(\Lambda_r\right) + q\left(\Lambda_s\right), \quad q(\Lambda) = 2\pi \int_{\Lambda}^{\infty} dx \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \frac{1}{4U'} \operatorname{sech}\left(\frac{\pi(x - \sin k)}{2U'}\right) \tag{6.58}$$

Then the excitation spectrum $\epsilon(q)$ is defined by the parameter Λ. The lower edge of the spinon spectrum is shown in Fig. (6.1). At $\Lambda \gg 1, U'$,

$$\epsilon = 4tI_1\left(\frac{\pi}{2U'}\right) \exp\left(-\frac{\Lambda\pi}{2U'}\right), \quad q = 2\pi I_0\left(\frac{\pi}{2U'}\right) \exp\left(-\frac{\Lambda\pi}{2U'}\right)$$

Thus the group velocity of this excitation is

$$v_s = 2t \frac{I_1(2t\pi/U)}{I_0(2t\pi/U)} \tag{6.59}$$

The excitation spectrum in the sector $S_z = 1$ and $N = N_a$ is represented by two spinon excitations.

At $U = 0+$ we can put $(2U')^{-1} \operatorname{sech}\left(\pi x/2U'\right) = \delta(x)$. Then we have

$$K = \arccos\Lambda_r + \arccos\Lambda_s = q_1 + q_2$$

and

$$\Delta E = 2t\left(\sqrt{1 - \Lambda_r^2} + \sqrt{1 - \Lambda_s^2}\right) = 2t\left|\sin q_1\right| + 2t\left|\sin q_2\right|$$

At $U/t \gg 1$ the distribution of Λ becomes very broad on the real axis. On the other hand $\sin k$ is restricted to $[-1, 1]$. Then equation (6.57) becomes:

$$K = q_1 + q_2, \quad \Delta E = \frac{2\pi t^2}{U}\left[\left|\sin q_1\right| + \left|\sin q_2\right|\right] \tag{6.60}$$

This mode corresponds to des Cloizeaux and Pearson's result as shown in

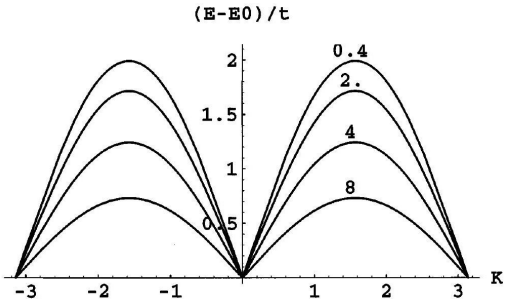


Fig. 6.1. Lower edge of the spinon excitation of the half-filled Hubbard model. We put $U/t = 0.4, 2.0, 4.0, 8.0$.
(3.45) if we put $-J = 4t^2/U$. In fact the half-filled Hubbard model at $U \gg t$ is represented by the antiferromagnetic Heisenberg model.

6.2.6 Energy gap of the charge excitation

Next we consider the case where $N = N_a - 1$ and $M = N_a/2 - 1$. The excitation spectrum for charge also has an analytical solution [70]. The halffilled ground state is characterized by (6.47). This excitation is

$$\begin{aligned} I_j &= N_a', N_a' - 1, ..., N_a' - r + 1, N_a' - r - 1, ..., -N_a' + 1 \\ J_\alpha &= \frac{N_a' - 1}{2}, \frac{N_a' - 1}{2} - 1, ..., \frac{N_a' - 1}{2} - s + 1, \frac{N_a' - 1}{2} - s - 1, ..., -\frac{N_a' - 1}{2} \end{aligned} \tag{6.61}$$

where $N_a' \equiv N_a/2$. We have one hole in the I_j and one in the J_α. The former is called a holon and the latter is a spinon, which appeared in the previous subsection. The total momentum of this state is

$$K = \frac{2\pi}{N_a}\left(r + s - \frac{N_a - 2}{4}\right) \tag{6.62}$$

The equations for the shift of the k s and Λs are

$$\begin{aligned} \Delta k_j N_a = {} & \pi \,\mathrm{sign}\,(k_j - k_r) + 2\tan^{-1}\frac{\sin k_j - \Lambda_{N_a/2}}{U'} \\ & -2\pi \sum_{\alpha=1}^{N_a/2-1} a_1\left(\sin k_j - \Lambda_\alpha\right)\left(\cos k_j \Delta k_j - \Delta\Lambda_\alpha\right) \end{aligned} \tag{6.63}$$

$$\begin{aligned} 2\pi \sum_j \left(\Delta\Lambda_\alpha - \cos k_j \Delta k_j\right) a_1\left(\Lambda_\alpha - \sin k_j\right) = {} & \pi \,\mathrm{sign}\,(\Lambda_\alpha - \Lambda_r) \\ & + 2\tan^{-1}\frac{\Lambda_\alpha - \sin k_{N_a}}{U'} \\ & + 2\pi \sum_{\beta=1}^{N_a/2-1} a_2\left(\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta\right)\left(\Delta\Lambda_\alpha - \Delta\Lambda_\beta\right) \end{aligned} \tag{6.64}$$

Putting $D(k) = N_a \Delta k \rho(k)$, $J(\Lambda) = N_a \Delta\Lambda \sigma(\Lambda)$, we have

$$D(k) = \frac{1}{2}\left\{1 + \mathrm{sign}\,(k - k_r)\right\} + \int_{-\infty}^{\infty} a_1(\sin k - \Lambda) J(\Lambda) \mathrm{d}\Lambda \tag{6.65}$$

Substituting this into (6.64) we have:

$$J(\Lambda)+\int_{-\infty}^{\infty} a_2\left(\Lambda-\Lambda'\right) J\left(\Lambda'\right) \mathrm{d}\Lambda' = \frac{1}{2}\operatorname{sign}\left(\Lambda-\Lambda_s\right)+\frac{1}{\pi}\tan^{-1}\frac{\Lambda-\sin k_r}{U'} \tag{6.66}$$

The energy difference is

$$\begin{aligned}\Delta E &= A+2t\cos k_{N_a}+2t\int_{-\pi}^{\pi}\sin kD(k)\mathrm{d}k \\ &= A+2t\cos k_r+2t\int_{-\pi}^{\pi}\mathrm{d}k\sin k\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\Lambda a_1(\sin k-\Lambda)J(\Lambda) \\ &= \epsilon\left(\Lambda_s\right)+A+2t\cos k_r+2t\int_{-\pi}^{\pi}\cos^2 k\frac{1}{U'}R\left(\frac{\sin k_r-\sin k}{U'}\right)\mathrm{d}k \\ &= A+2t\left\{\cos k_r+2\int_0^{\infty}\frac{J_1(\omega)\cos\omega\left(\sin k_r\right)}{\omega\left(e^{2U'\omega}+1\right)}\mathrm{d}\omega\right\}\end{aligned} \tag{6.67}$$

Using (6.62) we have the momentum change,

$$\Delta K = q\left(\Lambda_s\right)+2\pi\int_{k_r}^{\pi}\rho(k)\mathrm{d}k-\frac{\pi}{2} \tag{6.68}$$

This holon excitation spectrum is shown in Fig. (6.2). The minimum point of ΔE is $k_r=\pm\pi, \Lambda_s=\pm\infty$. In the half-filled state the chemical potential should be taken as $A=U/2$. Thus the energy gap of a hole excitation in the half-filled state is

$$\Delta E = 2t\left\{U'-1+2\int_0^{\infty}\frac{J_1(\omega)}{\omega\left(e^{2U'\omega}+1\right)}\mathrm{d}\omega\right\} \tag{6.69}$$

at $\Delta K=\pm\frac{\pi}{2}$. This gap is shown in Fig. (6.3) as a function of U/t. This quantity is always positive at $U>0$. To make a particle we also need the same energy. Then we can conclude that the half-filled state is always an insulator for positive U. It has been believed that the half-filled Hubbard
model is metallic at $U<U_c$ and insulating at $U>U_c$ and that there is metal-insulator transition at some finite $U=U_c$. But Lieb and Wu[62] found that $U_c=0$ for the 1D Hubbard model.

6.2.7 Susceptibility and magnetization curve of the half-filled case

We consider the case $Q=\pi$ of the coupled integral equations (6.37) and (6.38). Substituting (6.37) into (6.40) we have $n=1$. The energy per site and equation for $\sigma(\Lambda)$ are

$$e = -A - h + \int_{-B}^{B} \mathrm{d}\Lambda \sigma(\Lambda) \left[2h - 2t \int_{-\pi}^{\pi} \cos^2 k a_1(\Lambda - \sin k) \mathrm{d}k \right]$$

$$\sigma(\Lambda) + \int_{-B}^{B} a_2 (\Lambda - \Lambda') \sigma (\Lambda') \, \mathrm{d}\Lambda' = \int_{-\pi}^{\pi} a_1(\Lambda - \sin k) \frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \tag{6.70}$$

We change B to $B + \Delta B$. The change of energy is given as

$$\Delta e = 2\Delta B \sigma(B) \left[2h - 2t \int_{-\pi}^{\pi} \cos^2 k a_1(B - \sin k) \mathrm{d}k \right]$$

$$+ \int_{-B}^{B} \Delta\sigma(\Lambda) \left[2h - 2t \int_{-\pi}^{\pi} \cos^2 k a_1(\Lambda - \sin k) \mathrm{d}k \right] \mathrm{d}\Lambda \tag{6.72}$$

$\Delta\sigma(\Lambda)$ is the change in $\sigma(\Lambda)$ and satisfies

$$\Delta\sigma(\Lambda) + \int_{-B}^{B} a_2 (\Lambda - \Lambda') \Delta\sigma (\Lambda') \, \mathrm{d}\Lambda'$$

$$= -\Delta\sigma(B) \{a_2(B - \Lambda) + a_2(-B - \Lambda)\} \tag{6.73}$$

Then the change in the energy is written as follows,

$$\Delta e = 2\Delta B \sigma(B) \{2hF(B) - 2tG(B)\} \tag{6.74}$$

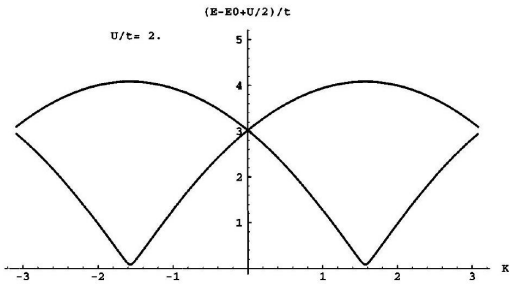
$$F(\Lambda) + \int_{-B}^{B} a_2 (\Lambda - \Lambda') F (\Lambda') \, \mathrm{d}\Lambda' = 1 \tag{6.75}$$

$$G(\Lambda) + \int_{-B}^{B} a_2 (\Lambda - \Lambda') G (\Lambda') \, \mathrm{d}\Lambda' = \int_{-\pi}^{\pi} \cos^2 k a_1(\Lambda - \sin k) \mathrm{d}k \tag{6.76}$$

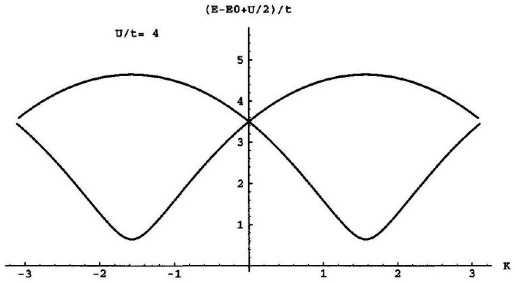
Thus for a given B the corresponding magnetic field and magnetization are:

$$h = t \frac{G(B)}{F(B)}, \quad m = n_\uparrow - n_\downarrow = 1 - 2 \int_{-B}^{B} \sigma(\Lambda) \mathrm{d}\Lambda \tag{6.77}$$

At $B = 0$ we have $h = 2t \left[\sqrt{1 + U'^2} - U' \right], \quad m = 1$. Above this magnetic field the system is completely magnetized. The magnetization curve is obtained
(a)



(b)



(c)

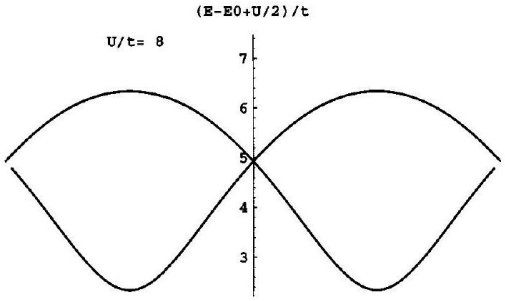


Fig. 6.2. The holon excitation of the half-filled Hubbard model at $U/t = 2.0, 4.0, 8.0$.

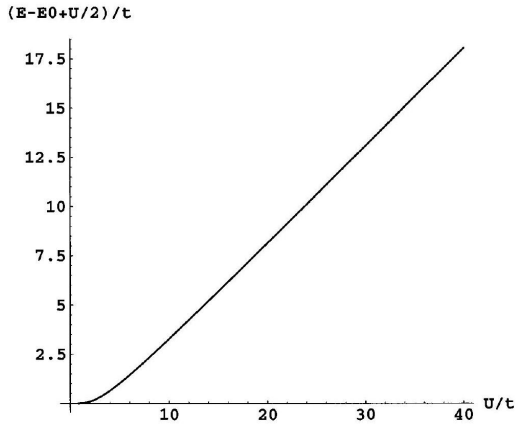


Fig. 6.3. Energy gap for the charge excitation as a function of U.

by numerical calculations of these equations. At $B = \infty$ the magnetization is zero. To get the magnetic susceptibility for weak magnetic fields we must consider the behaviour of these equations at $B \gg 1, U'$.

Equation(6.71) is transformed as follows:

$$\sigma(\Lambda) - \int_B^\infty \frac{1}{U'} \left\{ R\left(\frac{\Lambda - \Lambda'}{U'}\right) + R\left(\frac{\Lambda + \Lambda'}{U'}\right) \right\} \sigma\left(\Lambda'\right) \mathrm{d}\Lambda' = \sigma_0(\Lambda)$$

$$\sigma_0(\Lambda) \equiv \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{4U'} \operatorname{sech}\left(\frac{\pi(\Lambda - \sin k)}{2U'}\right) \frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \tag{6.78}$$

σ_0 is the solution at $B = \infty$. The energy (6.70) is as follows:

$$m = 2\int_B^\infty \sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda \tag{6.80}$$

$$e = e_0 - hm + 4t\int_B^\infty G_0(\Lambda)\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda \tag{6.81}$$

$$G_0(\Lambda) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\mathrm{d}k\cos^2 k}{4U'}\,\mathrm{sech}\left(\frac{\pi(\Lambda-\sin k)}{2U'}\right) \tag{6.82}$$

$G_0(\Lambda)$ is the solution of (6.76) at $B=\infty$. The magnetization curve for the half-filled Hubbard model was investigated by the author [90].$\sigma_0(\Lambda)$ and $G_0(\Lambda)$ behave as follows:

$$\sigma_0(\Lambda) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{2U'}\exp\left(-\frac{\pi(\Lambda-\sin k)}{2U'}\right)\frac{\mathrm{d}k}{2\pi}$$

$$= \frac{1}{2U'}\exp\left(-\frac{\pi\Lambda}{2U'}\right)\int_{-\pi}^{\pi}\frac{\mathrm{d}k}{2\pi}\exp\left(\frac{\pi\cos k}{2U'}\right) = \frac{1}{2U'}I_0\left(\frac{\pi}{2U'}\right)\exp\left(-\frac{\pi\Lambda}{2U'}\right)$$

$$G_0(\Lambda) = \int_{-\pi}^{\pi}\frac{\mathrm{d}k\cos^2 k}{2U'}\exp\left(-\frac{\pi(\Lambda-\sin k)}{2U'}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{\pi\Lambda}{2U'}\right)\frac{\pi}{2U'}\left(I_0\left(\frac{\pi}{2U'}\right) - I_2\left(\frac{\pi}{2U'}\right)\right) = 2I_1\left(\frac{\pi}{2U'}\right)\exp\left(-\frac{\pi\Lambda}{2U'}\right)$$

Here we have used

$$\int_{-\pi}^{\pi}\frac{\mathrm{d}k\cos nk}{2\pi}e^{x\cos k} = I_n(x), \quad I_n(x) - I_{n+2}(x) = \frac{2(n+1)}{x}I_{n+1}(x)$$

Then we can calculate the magnetic susceptibility in the same way as for the XXX antiferromagnetic chain,

$$e - e_0 - 2h\int_B^\infty \sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda + 8tI_1\left(\frac{\pi}{2U'}\right)\int_B^\infty \exp\left(\frac{-\pi\Lambda}{2U'}\right)\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda$$

$$\sigma(\Lambda) - \int_B^\infty \frac{1}{U'}\left\{R\left(\frac{\Lambda-\Lambda'}{U'}\right) + R\left(\frac{\Lambda+\Lambda'}{U'}\right)\right\}\sigma\left(\Lambda'\right)\mathrm{d}\Lambda'$$

$$= \frac{1}{2U'}I_0\left(\frac{\pi}{2U'}\right)\exp\left(\frac{-\pi\Lambda}{2U'}\right) \tag{6.83}$$

Putting $p(x) = 2U'\exp\left(\pi B/\left(2U'\right)\right)\sigma\left(xU'+B\right)/I_0\left(\pi/\left(2U'\right)\right)$ we have

$$
\begin{aligned}
e =& e_0 - hI_0\left(\frac{\pi}{2U'}\right)\exp\left(\frac{-\pi B}{2U'}\right)\int_0^\infty p(x)dx \\
&+ 8tI_0\left(\frac{\pi}{2U'}\right)I_1\left(\frac{\pi}{2U'}\right)\exp\left(-\pi B/U'\right)\int_0^\infty e^{-\pi x/2}p(x)\mathrm{d}x \\
p(x) =& \int_0^\infty \left\{R\left(x-x'\right)+R\left(x+x'+\frac{2B}{U'}\right)\right\}p\left(x'\right)\mathrm{d}x' + e^{-\pi x/2}
\end{aligned}
\tag{6.84}
$$

Using the functions $a(x)$ and $b(x)$ defined in (3.60) we obtain the energy as function of B:

$$
\begin{aligned}
e =& e_0 - 4h\exp\left(\frac{-\pi B}{2U'}\right)I_0\left(\frac{\pi}{2U'}\right)a\left(\frac{B}{U'}\right) \\
&+ \frac{8t}{\pi}I_0\left(\frac{\pi}{2U'}\right)I_1\left(\frac{\pi}{2U'}\right)e^{-\pi B/U'}b\left(\frac{B}{U'}\right)
\end{aligned}
\tag{6.85}
$$

Then the magnetization and magnetic field are

$$
\begin{aligned}
h &= \frac{4b_0 t}{\pi a_0}I_1\left(\frac{\pi}{2U'}\right)\exp\left(\frac{-\pi B}{2U'}\right)\left(1+\frac{U'}{2\pi B}\right)^{-1} \\
m &= 2a_0 I_0\left(\frac{\pi}{2U'}\right)\exp\left(\frac{-\pi B}{2U'}\right)\left(1+\frac{U'}{2\pi B}\right)
\end{aligned}
\tag{6.86}
$$

a_0 and b_0 were given in (3.72). Thus m/h at a small magnetic field is given by

$$
\chi \equiv \frac{m}{h} = \frac{1}{\pi t}\frac{I_0\left(\frac{\pi}{2U'}\right)}{I_1\left(\frac{\pi}{2U'}\right)}\left(1+\frac{U'}{2\pi B}\right)^2 \tag{6.87}
$$

These calculations were done by the author [90,91]. In the non-half-filled case one can calculate the susceptibility, although one must solve integral equations [83].

11.1.5 6.31/U' expansion

We analyze the analytic properties of the gap (6.69) and the ground state energy (6.46) in the half-filled case. The following expansion is very useful:

$$
\begin{aligned}
J_0(\omega)J_1(\omega) &= \left\{\sum_{i=1}^\infty \frac{(-1)^i}{(i!)^2}\left(\frac{\omega}{2}\right)^{2i}\right\}\left\{\sum_{j=0}^\infty \frac{(-1)^j}{j!(j+1)!}\left(\frac{\omega}{2}\right)^{2j+1}\right\} \\
&= \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n(2n+1)!}{[n!(n+1)!]^2}\left(\frac{\omega}{2}\right)^{2n+1}
\end{aligned}
\tag{6.88}
$$

$$
J_1(\omega) = \sum_{j=0}^\infty \frac{(-1)^j}{j!(j+1)!}\left(\frac{\omega}{2}\right)^{2j+1} \tag{6.89}
$$

Then we can show

$$\int_0^\infty \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)}{\omega}e^{-2x\omega}\,\mathrm{d}\omega = \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n(2n+1)!}{2^{2n+1}\{n!(n+1)!\}^2}$$

$$\times \int_0^\infty \omega^{2n}e^{-2x\omega}\,\mathrm{d}\omega = \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n(2n+1)!!(2n-1)!!}{\{(2n+2)!!\}^2}\frac{1}{x^{2n+1}}$$

$$= x\left\{F\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2},1;-\frac{1}{x^2}\right)-1\right\} \tag{6.90}$$

$$\int_0^\infty \frac{J_1(\omega)}{\omega}e^{-2x\omega}\,\mathrm{d}\omega = \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n(2n-1)!!}{2^{2n+1}(n+1)!}\frac{1}{x^{2n+1}}$$

$$= x\left(\sqrt{1+\frac{1}{x^2}}-1\right) \tag{6.91}$$

Here $F(\alpha,\beta,\gamma;x)$ is the hypergeometric function. Using

$$1/\left(e^{2U'\omega}+1\right) = e^{-2U'\omega} - e^{-4U'\omega} + -\ldots$$

we find

$$\Delta E = 2t\left[U' - 1 + 2\sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1}2nU'\left(\sqrt{1+\frac{1}{(2nU')^2}}-1\right)\right] \tag{6.92}$$

$$E/N_a = -A - 4t\sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1}nU'\left(F\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2};1;-\frac{1}{(nU')^2}\right)-1\right) \tag{6.93}$$

As functions of $U', \Delta E$ and E/N_a have branch points at $U' = \pm i/n$, $n = 1, 2, \ldots. U' = 0$ is the accumulation point of branch points. On the other hand expansion from $U' = \infty$ or $1/U'$ expansion gives

$$\Delta E = 2tU' - 2t + 4t\left[\frac{1}{2}\ln 2U'^{-1} - \left(\frac{1\cdot 3}{2\cdot 4}\right)\frac{\zeta(3)}{3}\left(1-\frac{1}{2^2}\right)U'^{-3} + \ldots\right.$$

$$\left. +(-1)^{r-1}\left(\frac{(2r-1)!!}{(2r)!!}\right)\frac{\zeta(2r-1)}{2r-1}\left(1-\frac{1}{2^{2r-2}}\right)U'^{-2r+1} + \ldots\right],$$

$$E/N_a = -A - 4t\left[\left(\frac{1}{2}\right)^2\ln 2U'^{-1} - \left(\frac{1\cdot 3}{2\cdot 4}\right)^2\frac{\zeta(3)}{3}\left(1-\frac{1}{2^2}\right)U'^{-3} + \ldots\right. \tag{6.94}$$

$$\left. +(-1)^{r-1}\left(\frac{(2r-1)!!}{(2r)!!}\right)^2\frac{\zeta(2r-1)}{2r-1}\left(1-\frac{1}{2^{2r-2}}\right)U'^{-2r+1} + \ldots\right]. \tag{6.95}$$

These series converge at $|U'| > 1$. The expansion from $U' = 0$ is not convergent. So it is possible that we can get physically meaningful expansion from $U' = \infty$.

11.1.6 6.4 Perturbation expansion in the half-filled case

Let us consider the perturbation expansion of the general Hubbard Hamiltonian, putting

$$\mathscr{H}_0 = U\sum n_{i\uparrow}n_{i\downarrow} - A\left(n_{i\uparrow}+n_{i\downarrow}\right) - h\left(n_{i\uparrow}-n_{i\downarrow}\right) \tag{6.96}$$

$$\mathscr{H}_1 = -\sum_{\sigma}\sum_{i<j} t_{i,j}\left(c^{\dagger}_{i\sigma}c_{j\sigma} + c^{\dagger}_{j\sigma}c_{i\sigma}\right) \tag{6.97}$$

All sites are occupied by an electron with up or down spin. Then 2^{N_a} states degenerate at $t_{i,j} = h = 0, A = U/2$. The energy eigenvalue is $-UN_a/2$. Then
in this subspace of the Hamiltonian a state is represented by $|\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_{N_a}\rangle$. In the first order perturbation the matrix element $\langle\{\sigma\}|\mathscr{H}_1|\{\sigma'\}\rangle$ is always zero. In the second order perturbation one electron goes to the next site if the next site is occupied by an electron with opposite spin. This intermediate state has the higher energy $-UN_a/2 + U$. In the final state one electron returns to the vacant state and the unperturbed energy is again $-UN_a/2$. Then the energy of the ground states is described by the effective Hamiltonian:

$$\mathscr{H}_{\text{effective}} = -UN_a/2 + \sum_{i<j}\frac{t_{ij}t_{ji}}{U}\left(\sigma_i\cdot\sigma_j - 1\right) \tag{6.98}$$

Anderson showed that the XXX antiferromagnetic Hamiltonian can be derived from an itinerant electron model [3]. This is just the Heisenberg antiferromagnet with spin 1/2. Generally speaking the perturbation expansion of the L-fold degenerate ground state is given by $L \times L$ matrices. One can show that the odd-order elements are always zero. The fourth order term of the effective Hamiltonian is

$$\begin{aligned}
&U^{-3}\left[\sum_{i<j} t_{ij}^4\left(1-\sigma_i\cdot\sigma_j\right) + \sum_{i<k} t_{ij}^2 t_{jk}^2\left(\sigma_i\cdot\sigma_k - 1\right) + \sum_{i<j<l, i<k, k\neq j,l}\right. \\
&t_{ij}t_{jk}t_{kl}t_{li}\left(5\left(\sigma_j\cdot\sigma_k\right)\left(\sigma_i\cdot\sigma_l\right) + 5\left(\sigma_i\cdot\sigma_j\right)\left(\sigma_k\cdot\sigma_l\right)\right. \\
&-5\left(\sigma_j\cdot\sigma_k\right)\left(\sigma_i\cdot\sigma_l\right) - \sigma_i\cdot\sigma_j - \sigma_j\cdot\sigma_k - \sigma_k\cdot\sigma_l \\
&\left.\left.-\sigma_l\cdot\sigma_i - \sigma_i\cdot\sigma_k - \sigma_j\cdot\sigma_l + 1\right)\right]
\end{aligned} \tag{6.99}$$

The third term gives the four spin interactions. This term cannot appear for the one-dimensional nearest neighbour Hubbard model because the square path is impossible on this lattice. This term was derived by the author [101]. On the two or three dimensional lattice this term plays an important role.
For the one-dimensional model the effective Hamiltonian becomes

$$\begin{aligned}
\mathscr{H}_{\text{effective}} &= -AN_a + \frac{t^2}{U}\sum_i\left(4\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_{i+1} - 1\right) \\
&+ \frac{t^4}{U^3}\sum_i\left\{4\left(1-4\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_{i+1}\right) + \left(4\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_{i+2} - 1\right)\right\} + O\left(\frac{t^6}{U^5}\right)
\end{aligned} \tag{6.100}$$

Then the energy per site is given by

$$\begin{aligned}
\frac{E}{N_a} &= -A + \frac{t}{U'}\left(\langle\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_{i+1}\rangle_0 - \frac{1}{4}\right) \\
&+ \frac{t}{U'^3}\left(-\frac{\langle\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_{i+1}\rangle_0}{4} + \frac{\langle\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_{i+2}\rangle_0}{16} + \frac{3}{64}\right) + O\left(\frac{t}{U'^5}\right)
\end{aligned} \tag{6.101}$$

where $\langle ... \rangle_0$ is the correlation function of linear Heisenberg model. Comparing with (6.95) we have

$$\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} \rangle_0 = \frac{1}{4} - \ln 2 = -0.4431471806 \tag{6.102}$$

$$\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} \rangle_0 = \frac{1}{4} - 4\ln 2 + \frac{9}{4}\zeta(3) = 0.1820393099 \tag{6.103}$$

Thus we derive the second neighbour correlation function of XXX antiferromagnet from the ground state energy of the Hubbard model.

11.1.7 6.5 Asymptotic expansion from $U = 0$

As shown in the previous section the $U = 0$ point is a singular point and the usual expansion is not possible. But we need asymptotic behaviour of the energy gap and ground state energy in the half-filled case. For this purpose the following formula is very useful,

$$\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\left(\sqrt{b^2+(na)^2}-na\right) = -\frac{a}{4}+\frac{b}{2}+\int_{b/a}^{\infty}\frac{\sqrt{(ay)^2-b^2}}{\sinh(\pi y)}\mathrm{d}y$$
$$a, b > 0 \tag{6.104}$$

The l.h.s. is given by the following contour integral

$$\int_C \frac{1}{2i\sin\pi z}\left\{\sqrt{b^2+a^2z^2}-az\right\}\mathrm{d}z \tag{6.105}$$

The contour is taken so that it surrounds the positive real z axis. We deform this path to the imaginary axis. See Fig. (6.4). We should note that the integrand has a pole at $z = 0$ and branch cuts at $z = iy, |y| \geq b/a$. Thus we get (6.104). Substituting this into (6.92) we have

$$\Delta E = 4t\int_{1/2U'}^{\infty}\frac{\sqrt{y^2-(2U')^{-2}}}{\sinh\pi y}\,\mathrm{d}y \tag{6.106}$$

Then at $U' \ll 1$ this behaves as

$$\Delta E \simeq 8t\exp\left(-\pi/\left(2U'\right)\right)\int_0^{\infty}\left.e^{-\pi t}\sqrt{t\left(t+U'^{-1}\right.}\right)\mathrm{d}t \simeq \frac{4t}{\pi\sqrt{U'}}e^{-\pi/(2U')} \tag{6.107}$$

Then the energy gap is exponentially small for small U'.
To calculate the ground state energy we should note the following identity,

$$F\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2};1;-x^2\right) = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2}\sqrt{1+x^2\sin^2\phi}\,\mathrm{d}\phi \tag{6.108}$$

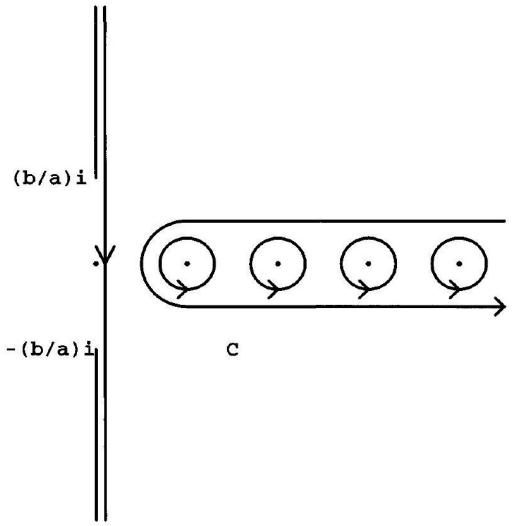


Fig. 6.4. Contour integral on the complex plane. The path is deformed to the imaginary axis.

Then equation (6.93) is transformed as

$$(E/N_a + A)/(4t) = -\frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\left(\sqrt{(nU')^2+\sin^2\phi}-nU'\right)\mathrm{d}\phi \tag{6.109}$$

Substituting (6.104) we have

$$= \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2}\mathrm{d}\phi\left(\frac{U'}{4}-\frac{\sin\phi}{2}-\int_{\sin\phi/U'}^{\infty}\frac{\sqrt{y^2-(\sin\phi/U')^2}}{\sinh(\pi y)}\mathrm{d}y\right) \tag{6.110}$$

If we change the order of integration of this double integral we have

$$= \frac{U'}{4}-\frac{1}{\pi}-\int_0^{\infty}\frac{G(U'y)}{\sinh(\pi y)}\mathrm{d}y \tag{6.111}$$

where

$$G(x) = \begin{cases} \frac{2}{\pi}\int_0^x \sqrt{\frac{x^2-t^2}{1-t^2}}\,\mathrm{d}t, & \text{at } 0 \le x \le 1 \\ \frac{2}{\pi}\int_0^1 \sqrt{\frac{x^2-t^2}{1-t^2}}\,\mathrm{d}t, & \text{at } x \ge 1 \end{cases} \tag{6.112}$$

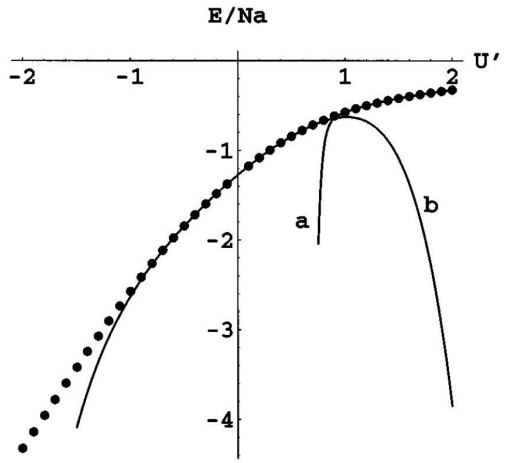


Fig. 6.5. Ground state energy of the half-filled Hubbard model as a function of $U' \equiv U/(4t)$. Line a is the expansion from $U' = \infty$ up to U'^{-21} of (6.95). Line b is the asymptotic expansion from $U' = 0$ up to U'^{6} of expansion (6.116). Dots are the result of numerical integration of (6.46).

This is written in complete elliptic integrals

$$G(x) = \begin{cases} \frac{2}{\pi}\left\{E(x) - (1-x^2)\,K(x)\right\}, & \text{at } 0 \le x \le 1 \\ \frac{2}{\pi} E\left(x^{-1}\right)/x, & \text{at } x \ge 1 \end{cases} \tag{6.113}$$

At $|x| < 1, G(x)$ is expanded as

$$G(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(2n-1)!!}{2^n n!}\right)^2 \frac{2n}{(2n-1)^2} x^{2n} \tag{6.114}$$

We can show that

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \frac{x^{2n}}{\sinh(\pi x)} \mathrm{d}x = 2\int_0^\infty x^{2n}\left(e^{-\pi x} + e^{-3\pi x} + e^{-5\pi x} + \ldots\right)\mathrm{d}x \\ &= \frac{2(2n)!}{\pi^{2n+1}}\left(1 + 3^{-(2n+1)} + 5^{-(2n+1)} + \ldots\right) \\ &= \frac{2(2n)!}{\pi^{2n+1}}\left(1 - 2^{-(2n+1)}\right)\zeta(2n+1) \end{aligned} \tag{6.115}$$

Then we obtain an asymptotic expansion from $U' = 0$,

$$(E/N_a + A)/(4t) = -\frac{1}{\pi} + \frac{U'}{4} - \frac{7\zeta(3)}{4\pi^3}U'^2 - \frac{93\zeta(5)}{32\pi^5}U'^4 - \ldots$$

$$-\left(\frac{((2n-3)!!)^3(2n-1)\left(2^{2n+1}-1\right)}{(2n-2)!!2^{2n}}\right)\frac{\zeta(2n+1)}{\pi^{2n+1}}U'^{2n} - \ldots \tag{6.116}$$

This is an asymptotic expansion and the convergence radius is zero. This was obtained by Economou and Poulopoulos [22]. Metzner and Vollhardt [68] calculated analytically the second-order term of the perturbation expansion of the ground state energy and certified that it coincides with the U'^2 term of equation (6.116).

11.2 Potts model

Model

(see sect of problems for now)

Application of Potts model

(??)

Application to Krypton on graphite

(see Krypton on graphite and the striped helical Potts model Timothy Halpin-Healy and Mehran Kardar)

(??? maybe there is an application there???)

11.3 Systems with a delta-function potential

11.3.1 2.1 The boson problem

2.1.1 The $c = 0$ case

Here we consider the system

$$\mathscr{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + 2c \sum_{i<j} \delta\left(x_i - x_j\right) \tag{2.1}$$

At first we consider the cases $c = 0$ and $c = \infty$. We assume periodic boundary conditions. In second quantized form, the Hamiltonian (2.1) at $c = 0$ is written as

$$\begin{aligned} \mathscr{H} &= \sum_k k^2 a_k^\dagger a_k, \quad k = 2\pi n/L \\ \left[a_k, a_q^\dagger\right] &= \delta_{k,q}, \quad [a_k, a_q] = \left[a_k^\dagger, a_q^\dagger\right] = 0 \end{aligned} \tag{2.2}$$

The eigenstates and eigenvalues are given by

$$\prod_k \left(n_k!\right)^{-1/2} \left(a_k^\dagger\right)^{n_k} |0\rangle, \quad \sum_k k^2 n_k \tag{2.3}$$

A set of integers $\{n_k\}$ gives an eigenstate. The ground state of this system is $n_0 = N, \quad n_{k\neq 0} = 0$. The partition function of the grand canonical ensemble at chemical potential A is

$$\Xi = \prod_k \sum_{n_k=0,1,2,\ldots} \exp\left(-\left(k^2 - A\right) n_k/T\right) = \prod_k \left(1 - \exp\left[-\left(k^2 - A\right)/T\right]\right)^{-1} \tag{2.4}$$

The Gibbs free energy is given by

$$G = -T \ln \Xi = T \sum_k \ln\left(1 - \exp\left[-\left(k^2 - A\right)/T\right]\right) \tag{2.5}$$

The number of particles is given by

$$N = -\frac{\partial G}{\partial A} = \sum_k \frac{1}{\exp\left[\left(k^2 - A\right)/T\right] - 1} \tag{2.6}$$

The pressure is

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\partial G}{\partial L} = -T \frac{\partial}{\partial L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln\left[1 - \exp\left(\left(-(2\pi n/L)^2 + A\right)/T\right)\right] \\ &= \frac{1}{L} \sum_k \frac{2k^2}{\exp\left(\left(k^2 - A\right)/T\right) - 1} \end{aligned} \tag{2.7}$$

In the thermodynamic limit we have

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{2\pi} \int \frac{2k^2 \, \mathrm{d}k}{\exp\left(k^2 - A\right)/T - 1} \\ &= -\frac{T}{2\pi} \int \ln\left(1 - \exp\left[\left(A - k^2\right)/T\right]\right) \mathrm{d}k = \lim_{L\to\infty} -G/L \end{aligned} \tag{2.8}$$

by partial differentiation with respect to k.

2.1.2 The $c = \infty$ case

It is difficult to treat this case via the second quantization representation. So we assume that the wave function is represented by the Bethe-ansatz wave function. We assume N quasi-momenta $k_1, k_2, k_3, ..., k_N$,

$$\psi\left(x_1, x_2, ..., x_N\right) = \sum_P A(P) \exp\left(i \sum_l k_{Pl} x_l\right) \tag{2.9}$$

in the region $x_1 < x_2 < x_3 < ... < x_N$. In the other N !-1 regions the wave function is determined by the full symmetry of the wave function. The energy eigenvalue must be given by $E = \sum_l k_l^2$. The wave function must be zero at $x_n = x_{n+1}$. This condition is satisfied if $A(P) = \epsilon(P)$. This means that

$$\begin{aligned} &A(12) = 1, \quad A(21) = -1, \text{ for } N = 2 \\ &A(123) = A(231) = A(312) = 1, A(213) = A(132) = A(321) = -1 \\ &\text{for } N = 3 \end{aligned} \tag{2.10}$$

The periodic boundary condition is

$$\psi\left(x_1, x_2, ..., x_N\right) = \psi\left(x_2, x_3, ..., x_N, x_1 + L\right) \tag{2.11}$$

This condition is satisfied by $\exp\left(ik_l\right) = (-1)^{N-1}$. This means that the quasi-momenta are $2\pi/L\times$ integer for odd N and $2\pi/L\times$ half-odd integer for even N. If two quasi-momenta are the same, the wave function vanishes,
thus they must be always different. The ground state is given by the set of quasi-momenta

$$\{k\} = \{(N-1)\pi/L, (N-3)\pi/L, ..., -(N-1)\pi/L\}$$

The partition function of this system for the ground canonical ensemble is

$$\begin{aligned} \Xi =& \frac{1}{2}\left[\prod_n \left(1 + e^{\left(A - ((2n-1)\pi/L)^2\right)/T}\right) + \prod_n \left(1 - e^{\left(A - ((2n-1)\pi/L)^2\right)/T}\right)\right] \\ &+ \frac{1}{2}\left[\prod_n \left(1 + e^{\left(A - (2n\pi/L)^2\right)/T}\right) - \prod_n \left(1 - e^{\left(A - (2n\pi/L)^2\right)/T}\right)\right] \end{aligned} \tag{2.12}$$

In the first bracket, even order terms with respect to fugacity $z \equiv \exp(A/T)$ survive. This is the contribution of states with even number of particles. The second bracket is the contribution of states with odd number of particles. This formula resembles that of the free fermion model but is slightly complicated because the parity of the quasi-momenta change according to the number of particles. In the thermodynamic limit the second terms in each bracket are much less than the first terms. The Gibbs free energy per unit length is

$$g = \lim_{L\to\infty} -T \ln \Xi / L = -\frac{T}{2\pi} \int \ln\left(1 + \exp\left[-\left(k^2 - A\right)/T\right]\right) \mathrm{d}k \tag{2.13}$$

Thus the boson problem at $c = \infty$ resembles that of noninteracting fermions. The momentum distribution problem of this case was investigated by Girardeau [31] and Lenard [58].

2.1.3 Scattering states of Bose particles with finite interaction

The applicability of the Bethe-ansatz method was first shown by Lieb and Liniger [60,59]. At first we consider the scattering problem of two particles,

$$\mathscr{H} = -\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + 2c\delta\left(x_1 - x_2\right) \tag{2.14}$$

We assume that the wave function is represented by a superposition of plane waves

$$f\left(x_1, x_2\right) = A(12)\exp\left(i\left(k_1 x_1 + k_2 x_2\right)\right) + A(21)\exp\left(i\left(k_2 x_1 + k_1 x_2\right)\right) \tag{2.15}$$

for $x_1 \leq x_2$. By the symmetry condition of the Boson wave function we have

$$f\left(x_1, x_2\right) = A(12)\exp\left(i\left(k_1 x_2 + k_2 x_1\right)\right) + A(21)\exp\left(i\left(k_2 x_2 + k_1 x_1\right)\right) \tag{2.16}$$

at $x_1 \geq x_2$. This wave function is continuous at $x_1 = x_2$ but its derivative is discontinuous,

$$\begin{aligned}\left[-\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}\right] f\left(x_1, x_2\right) &= \left(k_1^2 + k_2^2\right) f + 2i\delta\left(x_1 - x_2\right) \\ &\times \left(A(12) - A(21)\right)\left(k_1 - k_2\right)\exp\left(i\left(k_1 + k_2\right)x_1\right).\end{aligned} \tag{2.17}$$

Thus if $i\left(k_1 - k_2\right)\left(A(12) - A(21)\right) + c(A(12) + A(21)) = 0$ is satisfied, the function f satisfies the eigenvalue condition $\mathscr{H} f = \left(k_1^2 + k_2^2\right) f$. This means that the amplitudes $A(12)$ and $A(21)$ must satisfy the following condition,

$$\frac{A(12)}{A(21)} = -\frac{k_1 - k_2 + ic}{k_1 - k_2 - ic} \tag{2.18}$$

Next we treat the three-body problem. We assume the wave function is of the form

$$\begin{aligned}&f\left(x_1, x_2, x_3\right) = \\ &A(123)e^{i(k_1x_1 + k_2x_2 + k_3x_3)} + A(213)e^{i(k_2x_1 + k_1x_2 + k_3x_3)} \\ &+ A(132)e^{i(k_1x_1 + k_3x_2 + k_2x_3} + A(321)e^{i(k_3x_1 + k_2x_2 + k_1x_3)} \\ &+ A(231)e^{i(k_2x_1 + k_3x_2 + k_1x_3)} + A(312)e^{i(k_3x_1 + k_1x_2 + k_2x_3)}\end{aligned} \tag{2.19}$$

for $x_1 < x_2 < x_3$. We have six conditions for six amplitudes $A(ijk)$:

$$\begin{aligned}A(123)/A(213) &= -\left(k_1 - k_2 + ic\right)/\left(k_1 - k_2 - ic\right) \\ A(123)/A(132) &= -\left(k_2 - k_3 + ic\right)/\left(k_2 - k_3 - ic\right) \\ A(213)/A(231) &= -\left(k_1 - k_3 + ic\right)/\left(k_1 - k_3 - ic\right) \\ A(132)/A(312) &= -\left(k_1 - k_3 + ic\right)/\left(k_1 - k_3 - ic\right) \\ A(321)/A(231) &= -\left(k_3 - k_2 + ic\right)/\left(k_3 - k_2 - ic\right) \\ A(321)/A(312) &= -\left(k_2 - k_1 + ic\right)/\left(k_2 - k_1 - ic\right)\end{aligned} \tag{2.20}$$

These relations must be dependent, because only five independent relations are possible. Rewriting (2.20), we get

$$\begin{aligned}A(123) = Y_{12}A(213), A(123) = Y_{23}A(132), A(213) = Y_{13}A(231) \\ A(132) = Y_{13}A(312), A(321) = Y_{32}A(231), A(321) = Y_{21}A(312) \\ Y_{ab} \equiv -\left(k_a - k_b + ic\right)/\left(k_a - k_b - ic\right)\end{aligned} \tag{2.21}$$

To get $A(cba)$ from $A(abc)$ we have two paths

$$A(cba) = Y_{ab}Y_{ac}Y_{bc}A(abc), \quad A(cba) = Y_{bc}Y_{ac}Y_{ab}A(abc)$$

The final results become equivalent if

$$Y_{ab} = Y_{ba}, \quad Y_{ab}Y_{ac}Y_{bc} = Y_{bc}Y_{ac}Y_{ab} \tag{2.22}$$

One can prove these relations from the definition. The boson problem is the simplest example of a Yang-Baxter relation. The answer is

$$\begin{aligned}
A(123) &= C\,(k_1 - k_2 + ic)\,(k_1 - k_3 + ic)\,(k_2 - k_3 + ic) \\
A(213) &= -C\,(k_2 - k_1 + ic)\,(k_1 - k_3 + ic)\,(k_2 - k_3 + ic) \\
A(132) &= -C\,(k_1 - k_2 + ic)\,(k_1 - k_3 + ic)\,(k_3 - k_2 + ic) \\
A(321) &= -C\,(k_2 - k_1 + ic)\,(k_3 - k_1 + ic)\,(k_3 - k_2 + ic) \\
A(231) &= C\,(k_2 - k_1 + ic)\,(k_3 - k_1 + ic)\,(k_2 - k_3 + ic) \\
A(312) &= C\,(k_1 - k_2 + ic)\,(k_3 - k_1 + ic)\,(k_3 - k_2 + ic)
\end{aligned} \tag{2.23}$$

For the case of an N-body problem the relations (2.22) are sufficient to construct a consistent solution. For the N-body problem one must determine $N!$ coefficients $A(P)$ in the wave function which holds for $x_1 < x_2 < ... < x_N$. The answer is

$$\begin{aligned}
f &= \sum_P A(P) \exp\left[i\left(k_{P1}x_1 + k_{P2}x_2 + ... + k_{PN}x_N\right)\right] \\
A(P) &= C\epsilon(P) \prod_{j<k} \left(k_{Pj} - k_{Pk} + ic\right)
\end{aligned} \tag{2.24}$$

The energy eigenvalue is

$$E = \sum_{j=1}^{N} k_j^2 \tag{2.25}$$

The total momentum operator is defined by

$$\mathscr{K} = \sum_{j=1}^{N} -i\frac{\partial}{\partial x_j}$$

The wave function (2.24) is also an eigenstate of this operator,

$$\mathscr{K} f = Kf, \quad K = \sum_{j=1}^{N} k_j \tag{2.26}$$

2.1.4 Periodic boundary conditions

In the previous section we considered the N-body problem in a onedimensional space of infinite length. Here we consider the N-body problem
on a ring with length L. The wave function must satisfy

$$\begin{aligned}
&f\left(x_1, x_2, ..., x_j, ..., x_N\right) = f\left(x_1, x_2, ..., x_j + L, x_{j+1}, ..., x_N\right) \\
&\quad j = 1, ..., N
\end{aligned} \tag{2.27}$$

This condition is satisfied if

$$\exp\left(ik_{PN}L\right) = \frac{A(PN, P1, P2, ..., P(N-1))}{A(P1, P2, P3, ..., PN)} \tag{2.28}$$

for any permutation P. This condition gives

$$\exp\left(ik_jL\right) = \prod_{l\neq j}\left(\frac{k_j - k_l + ic}{k_j - k_l - ic}\right), \quad j = 1, 2, ..., N \tag{2.29}$$

These are N conditions for N numbers. Taking the logarithm of these equations, we have

$$k_jL = 2\pi I_j - \sum_{l=1}^{N} 2\tan^{-1}\left(\frac{k_j - k_l}{c}\right) \tag{2.30}$$

In the limit $c \to \infty$ we have $k_j = 2\pi I_j/L$. For the ground state (lowest energy state with fixed N)

$$\{I_j\} = \{(N-1)/2, (N-3)/2, ..., -(N-1)/2\}, \text{ or } I_j = (N+1)/2 - j \tag{2.31}$$

This is a set of integers or half-odd integers which determines an eigenstate. One can show that the set of integers gives a unique real solution for the k_j s. The ground state is always unique and is never degenerate with other states. Thus the integers (2.31) give the ground state.

2.1.5 Linear integral equation for the distribution of quasi-momenta

We take the limit of infinite N and L, setting the density as finite. The distribution function of k s is denoted as $\rho(k)$ (2.30) becomes

$$k = 2\pi\int_0^k \rho(q)\mathrm{d}q - \int_{-B}^{B} 2\tan^{-1}\frac{(k-q)}{c}\rho(q)\mathrm{d}q$$

Differentiating with respect to k, we have

$$\rho(k) = \frac{1}{2\pi} + \int_{-B}^{B}\frac{c/\pi}{c^2 + (k-q)^2}\rho(q)\mathrm{d}q \tag{2.32}$$

This is called the Lieb-Liniger equation. The energy and number of particles per unit length are

$$e = \int_{-B}^{B} k^2\rho(k)\mathrm{d}k, \quad n = \int_{-B}^{B}\rho(k)\mathrm{d}k \tag{2.33}$$

Equation (2.32) is a Fredholm type linear integral equation. If one puts $p = Bx, \lambda = c/B$, we have

$$\begin{aligned}
\rho(x) &= \tfrac{1}{2\pi} + \tfrac{1}{\pi}\int_{-1}^{1}\tfrac{\lambda}{\lambda^2+(x-y)^2}\rho(y)\mathrm{d}y \\
e &= B^3F(\lambda), \quad F(\lambda) \equiv \int_{-1}^{1} x^2\rho(x)\mathrm{d}x \\
n &= BG(\lambda), \quad G(\lambda) \equiv \int_{-1}^{1}\rho(x)\mathrm{d}x
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Then we have

$$e/n^3 = F(\lambda)/G^3(\lambda), \quad c/n = \lambda/G(\lambda) \tag{2.35}$$

Thus we find that energy per unit length e is expressed as

$$e = n^3 u(c/n) \tag{2.36}$$

by a certain function $u(x)$. The perturbation expansion for a 1D boson system with delta-function potential gives

$$u(x) = x - \frac{4\pi}{3}x^{3/2} + \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{\pi^2}\right)x^2 + O\left(x^{5/2}\right) \tag{2.37}$$

The Bethe-ansatz solution of delta-function bosons is used to check approximate theories for Bose systems [99,100]. These results are compared in Fig. (2.1).

2.1.6 Bound states in the case $c < 0$

In the case of an attractive interaction, $c < 0$, we have solutions with complex quasi momenta. We consider the two-body wave function (2.15) in the infinite one-dimensional space,

$$\begin{aligned} f(x_1, x_2) = &\exp\left(i\left(k_1 x_1 + k_2 x_2\right)\right)\left[A(12)\theta\left(x_1 - x_2\right) + A(21)\theta\left(x_2 - x_1\right)\right] \\ &+ \exp\left(i\left(k_2 x_1 + k_1 x_2\right)\right)\left[A(21)\theta\left(x_1 - x_2\right) + A(12)\theta\left(x_2 - x_1\right)\right] \end{aligned}$$

The term $\exp\left(i\left(k_1 x_1 + k_2 x_2\right)\right)$ is rewritten as $\exp\left(i\left(k_1 + k_2\right)\left(x_1 + x_2\right)/2 + i\left(k_1 - k_2\right)\left(x_1 - x_2\right)/2\right)$. This term diverges if $\Im\left(k_1 + k_2\right) \neq 0$. Here $\Im(x)$ means the imaginary part of x. Moreover if $\Im\left(k_1 - k_2\right) > 0$, we should have $A(12) \neq 0$ and $A(21) = 0$. Then from equation (2.18) we have $k_1 = k_2 + i|c|$ and therefore

$$k_1 = \alpha + i|c|/2, \quad k_2 = \alpha - i|c|/2$$

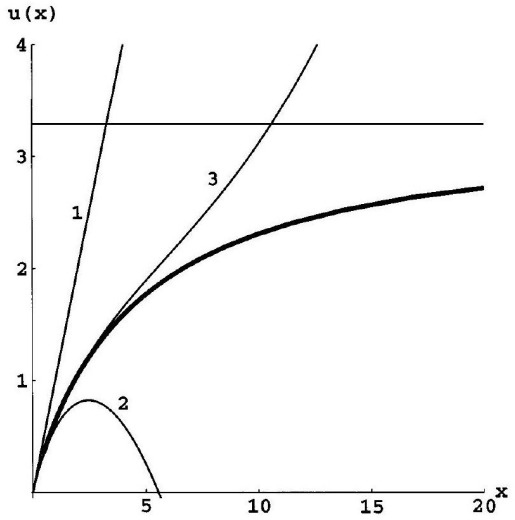


Fig. 2.1. The function $u(x)$ determines the zero temperature properties of a deltafunction Bose gas, the thick line is the result of numerical calculation of (2.34). Line 1 is the result of primitive perturbation. Line 2 is the result of Bogoliubov theory. Line 3 is the perturbation result (2.37) by the author [99].

where α is a real number. The energy, momentum and wave function of this state is

$$E = 2\alpha^2 - c^2/2, \quad K = 2\alpha$$
$$f(x_1, x_2) = \exp(iXK) \exp(-c|x_1 - x_2|/2) \tag{2.38}$$

Then we have $E = K^2/2 - c^2/2$. This means that the mass is doubled and the binding energy is $-c^2/2$. This can be regarded as a bound state of two particles.
Next we consider the three-body problem in the infinite one-dimensional space, and we assume $\mathfrak{J}_1 > \mathfrak{J}k_2 > \mathfrak{J}k_3$. In this case equation (2.19) is normalizable if $A(312) = A(231) = A(321) = 0$. This is satisfied by the following two cases,

$$k_1 = k_2 - ic, \quad k_3 = k_2 + ic$$
$$k_1 = \alpha - ic/2, \quad k_3 = \alpha + ic/2, \quad k_2 = \beta$$

The former is the bound state of three particles. We call this the string of length three. The second is the scattering state of one bound state and one independent particle. Generally we have dispersion for an n-string

$$E = \frac{K^2}{n} - \frac{n(n^2-1)c^2}{12}$$
$$k_j = \alpha - (n+1-2j)c/2, \quad j = 1, ..., n \tag{2.39}$$

In the attractive case of bosons, there is no thermodynamic limit, because the ground state energy is of the order N^3. This situation is completely different from the repulsive case, where the ground state energy is of order N.

2.1.7 Elementary excitations for repulsive bosons

The ground state is characterized by the quantum numbers I_j which are successive. Two kinds of excitations exist from the ground state. One is the particle state given by the integers

$$\{I_j\} = \left\{ m + \frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2} - 2, ..., -\frac{N}{2} \right\} \tag{2.40}$$

Here the number of particles changes from N to $N+1$. The total momentum of this state is $2\pi m/L$. We put the solution of (2.30) for the ground state as $\{k_1, k_2, ..., k_N\}$ and for this excited state as $\{q, k'_1, k_2, ..., k'_N\}$. Putting $\Delta k_j = k'_j - k_j$ we can write down the equation for Δk_j,

$$\Delta k_j L = -\pi + 2\tan^{-1}\frac{q - k_j}{c} - \sum_{j=1}^{N} 2\left(\tan^{-1}\frac{k'_j - k'_l}{c} - \tan^{-1}\frac{k_j - k_l}{c}\right). \tag{2.41}$$

As Δk_j is of the order of N^{-1}, we can write this equation as follows:

$$\Delta k_j = -\frac{1}{L}\left(\pi - 2\tan^{-1}\frac{q - k_j}{c} - 2\sum_{j=1}^{N}\frac{c}{c^2 + (k_j - k_l)^2}(\Delta k_j - \Delta k_l)\right). \tag{2.42}$$

This equation becomes

$$\Delta k_j \left(1 + \frac{1}{L}\sum_{l=1}^{N}\frac{2c}{c^2 + (k_j - k_l)^2}\right) = \frac{1}{L}\left(\pi - 2\tan^{-1}\frac{q - k_j}{c}\right) - \frac{1}{L}\sum\frac{2c}{c^2 + (k_j - k_l)^2}\Delta k_l \tag{2.43}$$

Using (2.32) this is written as

$$2\pi\Delta k_j\rho\left(k_j\right)=-\frac{1}{L}\left(\pi-2\tan^{-1}\frac{q-k_j}{c}\right)$$
$$+\int_{-B}^{B}\frac{2c}{c^2+\left(k_j-k_l\right)^2}\Delta k_l\rho\left(k_l\right)\mathrm{d}k_l \tag{2.44}$$

Then we can define the back flow $J(k,q)=L\Delta(k)\rho(k)$,

$$J(k,q)-\int_{-B}^{B}\frac{1}{\pi}\frac{c}{c^2+\left(k-k'\right)^2}J\left(k',q\right)\mathrm{d}k'=\frac{1}{2\pi}\left(\pi-2\tan^{-1}\frac{q-k}{c}\right) \tag{2.45}$$

The energy change $\Delta E(q)$ and momentum change $\Delta K(q)$ are

$$\Delta E(q)=q^2+\int_{-B}^{B}2kJ(k,q)\mathrm{d}k$$
$$\Delta K(q)=q+\int_{-B}^{B}J(k,q)\mathrm{d}k,\quad q>B \tag{2.46}$$

We define the Green function for this type of integral equation:

$$U\left(k,k'\right)-\int_{-B}^{B}\frac{1}{\pi}\frac{c\,\mathrm{d}k''}{c^2+\left(k-k''\right)^2}U\left(k',k''\right)=\delta\left(k-k'\right) \tag{2.47}$$

Using this Green function we can write $\rho(k)$ and $J(k,q)$,

$$\rho(k)=\frac{1}{2\pi}\int_{-B}^{B}U\left(k,k'\right)\mathrm{d}k'$$
$$J(k,q)=-\int_{-B}^{B}U\left(k,k'\right)\frac{1}{2\pi}\left(\pi-2\tan^{-1}\frac{q-k'}{c}\right)\mathrm{d}k' \tag{2.48}$$

Considering that $U\left(k,k'\right)=U\left(k',k\right)$ we can calculate $\Delta K(q)$,

$$\begin{aligned}\Delta K(q) &= q - \int_{-B}^{B} \rho(k) \left(\pi - 2\tan^{-1}\frac{q-k}{c}\right) \mathrm{d}k \\ &= -\pi n + q + \int_{-B}^{B} 2\tan^{-1}\frac{q-k}{c}\rho(k)\mathrm{d}k \\ &= -\pi n + \int_{0}^{q} \mathrm{d}k' \left\{1 + \int_{-B}^{B} \frac{2c}{c^2 + (k'-k)^2}\rho(k)\mathrm{d}k\right\} \\ &= -\pi n + 2\pi \int_{0}^{q} \rho(k)\mathrm{d}k \end{aligned} \tag{2.49}$$

At $q = B$ we have $\Delta K = 0$. The energy change ΔE is the chemical potential at zero temperature. This is called a type I excitation, and corresponds to the Bogoliubov excitation.

Next we consider the hole state of elementary excitation, given by integers

$$\{I_j\} = \left\{\frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, ..., \frac{N}{2} - m + 1, \frac{N}{2} - m - 1, ..., -\frac{N}{2} + 1\right\} \tag{2.50}$$

The number of particles is $N - 1$. The energy and momentum change are given by

$$\begin{aligned}\Delta K(q) &= -q + \int_{-B}^{B} J(k,q)\mathrm{d}k \\ \Delta E(q) &= -q^2 + \int_{-B}^{B} 2kJ(k,q)\mathrm{d}k \\ J(k,q) &- \int_{-B}^{B} \frac{1}{\pi}\frac{c}{c^2 + (k-k')^2} J\left(k',q\right)\mathrm{d}k' \\ &= \frac{1}{2\pi}\left(\pi + 2\tan^{-1}\frac{k-q}{c}\right), \quad q \le B \end{aligned} \tag{2.51}$$

This excitation is a hole excitation in the fermionic distribution. Ishikawa and Takayama [40] identified that this excitation is solitonic in nature.

It is noteworthy that the boson system resembles a spinless fermion system. The excitations near the ground state are described by the sum of these two excitations.

11.3.2 2.2 The fermion problem

2.2.1 The $c = 0$ case

In second quantization form the Hamiltonian is written as

$$\mathscr{H} = \sum_k k^2 \left(a^\dagger_{k\uparrow} a_{k\uparrow} + a^\dagger_{k\downarrow} a_{k\downarrow} \right), \quad k = 2\pi n/L$$
$$\left\{ a^\dagger_{k\sigma}, a_{q\sigma'} \right\} = \delta_{k,q}\delta_{\sigma,\sigma'}, \quad \{a_{k\sigma}, a_{q\sigma'}\} = \left\{ a^\dagger_{k\sigma}, a^\dagger_{q\sigma'} \right\} = 0 \tag{2.52}$$

The state is given by $\prod_{k\sigma} \left(a^\dagger\right)^{n_{k\sigma}} |0\rangle . n_{k\sigma}$ is the number of particles in state k, σ and takes only the values 0 or 1 . The total energy is given by $E = \sum k^2 n_{k\sigma}$. The total number of particles is $\sum n_{k\sigma}$. The grand partition function at chemical potential A is

$$\Xi = \sum_{n_{k,\sigma}=0,1} \exp[(E - AN)/T] = \prod_{k\sigma} \left(1 + \exp\left(-\left(k^2 - A\right)/T\right)\right) \tag{2.53}$$

The free energy is given by

$$G(T, A, L) = -2T \sum_{n=-\infty}^{\infty} \ln\left(1 + \exp\left[-\left((2\pi n/L)^2 - A\right)/T\right]\right) \tag{2.54}$$

In the limit of $L \to \infty$ this becomes

$$G = -2TL \int_{-\infty}^{\infty} (2\pi)^{-1} \ln\left(1 + \exp\left[-\left(k^2 - A\right)/T\right]\right) \mathrm{d}k \tag{2.55}$$

The pressure is given by $-\partial G/\partial L$,

$$p = 2T \int_{-\infty}^{\infty} (2\pi)^{-1} \ln\left(1 + \exp\left[-\left(k^2 - A\right)/T\right]\right) \mathrm{d}k \tag{2.56}$$

2.2.2 The two-body problem

The wave function of particles with spin has not only coordinates for position but also spin coordinates,

$$f\left(x_1 s_1, x_2 s_2, x_3 s_3, ..., x_N s_N\right) \tag{2.57}$$

So we have four functions to represent an eigenstate of the two $S = 1/2$ particles system

$$f_{\uparrow\uparrow}\left(x_1, x_2\right), f_{\uparrow\downarrow}\left(x_1, x_2\right), f_{\downarrow\uparrow}\left(x_1, x_2\right), f_{\downarrow\downarrow}\left(x_1, x_2\right) \tag{2.58}$$

The fermion's wave function must be antisymmetric and we have

$$\begin{aligned} f_{\uparrow\uparrow}\left(x_1, x_2\right) &= -f_{\uparrow\uparrow}\left(x_2, x_1\right), \\ f_{\uparrow\downarrow}\left(x_1, x_2\right) &= -f_{\downarrow\uparrow}\left(x_2, x_1\right), \\ f_{\downarrow\downarrow}\left(x_1, x_2\right) &= -f_{\downarrow\downarrow}\left(x_2, x_1\right). \end{aligned} \tag{2.59}$$

Thus we obtain $f_{\uparrow\uparrow}\left(x_1, x_1\right) = 0$ and $f_{\downarrow\downarrow}\left(x_1, x_1\right) = 0$. This means that in the fully polarized case the delta-function potential has no physical effect. The wave function is represented by a determinant

$$f_{\uparrow\uparrow}\left(x_1, x_2\right) = C \det \begin{pmatrix} \exp\left(ik_1 x_1\right) & \exp\left(ik_1 x_2\right) \\ \exp\left(ik_2 x_1\right) & \exp\left(ik_2 x_2\right) \end{pmatrix} \tag{2.60}$$

Next we consider the case where one fermion has spin up and the other has spin down,

$$
\begin{aligned}
&f_{\uparrow\downarrow}(x_1,x_2)= \\
&\quad\theta(x_2-x_1)\left([12,12]e^{i(k_1x_1+k_2x_2)}+[12,21]e^{i(k_2x_1+k_1x_2)}\right) \\
&\quad+\theta(x_1-x_2)\left([21,12]e^{i(k_2x_1+k_1x_2)}+[21,21]e^{i(k_2x_2+k_1x_1)}\right) \qquad (2.61)\\
&\left[-\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}-\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}\right]f_{\uparrow\downarrow}(x_1,x_2)=\left(k_1^2+k_2^2\right)f_{\uparrow\downarrow}(x_1,x_2)+e^{i(k_1+k_2)x_1} \\
&\quad\times\left[2i\delta(x_1-x_2)(k_1-k_2)([12,12]-[12,21]+[21,12]-[21,21])\right. \\
&\quad\left.-\delta'(x_1-x_2)([12,12]+[12,21]-[21,12]-[21,21])\right] \qquad (2.62)
\end{aligned}
$$

To satisfy $\mathscr{H}f_{\uparrow\downarrow}(x_1,x_2)=Ef_{\uparrow\downarrow}(x_1,x_2)$, we put

$$
\begin{aligned}
&E=k_1^2+k_2^2,\quad [12,12]+[12,21]-[21,12]-[21,21]=0 \\
&2i(k_1-k_2)([12,12]-[21,12]+[12,21]-[21,21]) \\
&+2c([12,12]+[12,21])=0 \qquad (2.63)
\end{aligned}
$$

From these equations we have

$$
\begin{pmatrix}[12,12]\\ [21,12]\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}u_{21}-1 & u_{21}\\ u_{21} & u_{21}-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}[12,21]\\ [21,21]\end{pmatrix},\quad u_{jl}\equiv\frac{k_j-k_l}{k_j-k_l+ic} \qquad (2.64)
$$

If we write $\xi(12)=\binom{[12,12]}{[21,12]}$ we have

$$
\xi(12)=\left[(u_{21}-1)I+u_{21}P_{12}\right]\xi(21) \qquad (2.65)
$$

where I and P_{12} are identity operator and pair-exchange operator, respectively. One solution is

$$
\xi(12)=\begin{bmatrix}k_1-\Lambda-ic'\\ -(k_2-\Lambda+ic')\end{bmatrix},\quad \xi(21)=\begin{bmatrix}-(k_2-\Lambda-ic')\\ k_1-\Lambda+ic'\end{bmatrix},\quad c'\equiv c/2 \qquad (2.66)
$$

2.2.3 The three-body problem

In this case there are 3! × 3 !coefficients $[Q,P]$. The wave function is given by

$$
f(x_1,x_2,x_3)=\sum_P[Q,P]\exp\left[i\left(k_{P1}x_{Q1}+k_{P2}x_{Q2}+k_{P3}x_{Q3}\right)\right] \qquad (2.67)
$$

at $x_{Q1}\le x_{Q2}\le x_{Q3}$. We write ξ_P as a 3!(= 6) dimensional vector. The relation between $\xi(123)$ and $\xi(213)$ is $\xi(123)=Y_{21}^{12}\xi(213)$

$$\xi(123) = \begin{bmatrix} [123,123] \\ [132,123] \\ [321,123] \\ [213,123] \\ [231,123] \\ [312,123] \end{bmatrix}, \quad \xi(213) = \begin{bmatrix} [123,213] \\ [132,213] \\ [321,213] \\ [213,213] \\ [231,213] \\ [312,213] \end{bmatrix},$$

$$Y_{21}^{12} = \begin{bmatrix} u_{21}-1 & 0 & 0 & u_{21} & 0 & 0 \\ 0 & u_{21}-1 & 0 & 0 & 0 & u_{21} \\ 0 & 0 & u_{21}-1 & 0 & u_{21} & 0 \\ u_{21} & 0 & 0 & u_{21}-1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u_{21} & 0 & u_{21}-1 & 0 \\ 0 & u_{21} & 0 & 0 & 0 & u_{21}-1 \end{bmatrix}$$

The other relations are

$$\begin{aligned} &\xi(123) = Y_{32}^{23}\xi(132), \quad \xi(132) = Y_{31}^{12}\xi(312), \quad \xi(321) = Y_{23}^{12}\xi(231), \\ &\xi(321) = Y_{12}^{23}\xi(312), \quad \xi(213) = Y_{31}^{23}\xi(231). \end{aligned} \tag{2.68}$$

The inverses of these relations are

$$\begin{aligned} &\xi(213) = Y_{12}^{12}\xi(123), \quad \xi(132) = Y_{23}^{23}\xi(123), \quad \xi(312) = Y_{13}^{12}\xi(132) \\ &\xi(231) = Y_{32}^{12}\xi(321), \quad \xi(312) = Y_{21}^{23}\xi(321), \quad \xi(231) = Y_{13}^{23}\xi(213) \end{aligned} \tag{2.69}$$

Here

$$Y_{jl}^{ab} = (u_{jl}-1)\, I + u_{jl} P_{ab}, u_{jl} = \frac{k_j - k_l}{k_j - k_l + ic} \tag{2.70}$$

and P_{ab} is the operator which exchanges elements a and b. Sometimes we write P_{ab} as (ab). In general N the coefficients $[Q,P]$ should satisfy

$$[Q,P] = \left(u_{P(l+1)Pl} - 1\right)[Q, P(l,l+1)] + u_{P(l+1)Pl}[Q(l,l+1), P(l,l+1)] \tag{2.71}$$

As $(l,l+1)$ is the exchange of l and $l+1$, $P(l,l+1)$ is a permutations as follows:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & ... & l & l+1 & ... & N \\ P1 & P2 & ... & P(l+1) & Pl & ... & PN \end{pmatrix}$$

In the same way $Q(l,l+1)$ is

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & ... & l & l+1 & ... & N \\ Q1 & Q2 & ... & Q(l+1) & Ql & ... & QN \end{pmatrix}$$

To get $\xi(321)$ from $\xi(123)$ there are two paths,

$$\begin{aligned} &\xi(123) \to \xi(213) \to \xi(231) \to \xi(321) \\ &\xi(123) \to \xi(132) \to \xi(312) \to \xi(321) \end{aligned}$$

For the two paths to be equivalent, the Y s must satisfy

$$Y_{23}^{12} Y_{13}^{23} Y_{12}^{12} = Y_{12}^{23} Y_{13}^{12} Y_{23}^{23} \tag{2.72}$$

The left-hand side is

$$
\begin{aligned}
&\left[\left(u_{23}-1\right)\left(u_{13}-1\right)\left(u_{12}-1\right)+\left(u_{13}-1\right)u_{23}u_{12}\right]I \\
&+\left[u_{23}\left(u_{13}-1\right)\left(u_{12}-1\right)+u_{12}\left(u_{23}-1\right)\left(u_{13}-1\right)\right]P_{12} \\
&+\left(u_{23}-1\right)u_{13}\left(u_{12}-1\right)P_{23}+u_{23}u_{13}u_{12}P_{13} \\
&+\left(u_{23}-1\right)u_{13}u_{12}P_{23}P_{12}+u_{23}u_{13}\left(u_{12}-1\right)P_{12}P_{23}
\end{aligned}
\tag{2.73}
$$

The right-hand side is

$$
\begin{aligned}
&\left[\left(u_{12}-1\right)\left(u_{13}-1\right)\left(u_{23}-1\right)+\left(u_{13}-1\right)u_{12}u_{23}\right]I \\
&+\left[\left(u_{12}-1\right)\left(u_{13}-1\right)u_{23}+u_{12}\left(u_{13}-1\right)\left(u_{23}-1\right)\right]P_{23} \\
&+\left(u_{12}-1\right)\left(u_{23}-1\right)u_{13}P_{12}+u_{12}u_{13}u_{23}P_{13} \\
&+u_{12}u_{13}\left(u_{23}-1\right)P_{23}P_{12}+\left(u_{12}-1\right)u_{13}u_{23}P_{12}P_{23}
\end{aligned}
\tag{2.74}
$$

Here we have used $P_{12}P_{23}P_{12}=P_{23}P_{12}P_{23}=P_{13}$ and $P_{12}^2=I$. It is apparent that the coefficients of $I, P_{13}, P_{23}P_{12}, P_{12}P_{23}$ are the same. We can show that $u_{23}\left(u_{13}-1\right)\left(u_{12}-1\right)+u_{12}\left(u_{23}-1\right)\left(u_{13}-1\right)=u_{12}u_{13}\left(u_{23}-1\right)$ from the definition of u_{jl}. The coefficients of $P(12)$ and $P(23)$ coincide in the l.h.s. and r.h.s. Thus we have proved the identity (2.72). Moreover $\xi(123)\to\xi(213)\to\xi(123)$ requires that

$$
Y_{jl}^{a,a+1}Y_{lj}^{a,a+1}=I \tag{2.75}
$$

The 1.h.s. is

$$
\left[\left(u_{jl}-1\right)\left(u_{lj}-1\right)+u_{jl}u_{lj}\right]I+\left[\left(u_{jl}-1\right)u_{lj}+u_{jl}\left(u_{lj}-1\right)\right]P_{jl}
$$

One can show that $\left(u_{jl}-1\right)\left(u_{lj}-1\right)+u_{jl}u_{lj}=1$ and $\left(u_{jl}-1\right)u_{lj}+u_{jl}\left(u_{lj}-1\right)=0$. Thus if $\xi(123)$ is given, we can construct all the ξ_P consistently.

We assume that particles 1 and 2 have spin up and particle 3 has spin down. Then $f\left(x_1,x_2,x_3\right)=-f\left(x_2,x_1,x_3\right)$ and

$$
[123,P]=-[213,P],[321,P]=-[312,P],[132,P]=-[231,P] \tag{2.76}
$$

Therefore we should determine 6×3 coefficients

$$
\Phi(1;P)=\epsilon(P)[312,P],\Phi(2;P)=\epsilon(P)[321,P],\Phi(3;P)=\epsilon(P)[123,P] \tag{2.77}
$$

The relations among the coefficients are

$$
\begin{aligned}
\Phi(y;P)&=\Phi(y;P(l,l+1)),\qquad \text{for } y\neq l,l+1 \\
\Phi(l;P)&=\left(1-u_{Pl,P(l+1)}\right)\Phi(l;P(l,l+1))+u_{Pl,P(l+1)}\Phi(l+1;P(l,l+1)) \\
\Phi(l+1;P)&=\left(1-u_{Pl,P(l+1)}\right)\Phi(l+1;P(l,l+1))+u_{Pl,P(l+1)}\Phi(l;P(l,l+1))
\end{aligned}
\tag{2.78}
$$

A solution of these equations is

$$
\begin{aligned}
\Phi(1;P)&=D\left(k_{P2}-\Lambda-ic'\right)\left(k_{P3}-\Lambda-ic'\right) \\
\Phi(2;P)&=D\left(k_{P1}-\Lambda+ic'\right)\left(k_{P3}-\Lambda-ic'\right) \\
\Phi(3;P)&=D\left(k_{P1}-\Lambda+ic'\right)\left(k_{P2}-\Lambda+ic'\right)
\end{aligned}
\tag{2.79}
$$

2.2.4 The $M = 1$ and arbitrary N case

The solution of $N-1$ up-spin electrons and 1 down-spin electron was solved by McGuire [66,67],

$$\Phi(y;P) = DF_P(y,\Lambda) \tag{2.80}$$

$$F_P(y,\Lambda) \equiv \prod_{j=1}^{y-1}(k_{Pj} - \Lambda + ic') \prod_{l=y+1}^{N}(k_{Pl} - \Lambda - ic') \tag{2.81}$$

The case $M = 2$ was solved by Flicker and Lieb [26].

2.2.5 The arbitrary M and N case

Later Gaudin [29] and Yang [117] derived the solution for a general number of down-spins. Assume that there are M down-spins in an N-particle system. The relations of $\Phi(y_1, y_2, ..., y_M; P)$ are as follows:

$$\begin{aligned}
&\Phi(y_1, y_2, ..., y_M; P) = \Phi(y_1, y_2, ..., y_M; P(l, l+1)) \\
&\quad \text{for } y_\alpha \neq l, l+1 \\
&\Phi(y_1, y_2, ..., y_M; P) = \left(1 - u_{Pl,P(l+1)}\right)\Phi(y_1, ..., y_\alpha, ..., y_M; P(l, l+1)) \\
&+ u_{Pl,P(l+1)}\Phi(y_1, ..., y_\alpha + 1, ..., y_M; P(l, l+1)) \\
&\quad \text{for } y_\alpha = l \text{ and } y_{\alpha+1} \neq l+1 \\
&\Phi(y_1, y_2, ..., y_M; P) = \left(1 - u_{Pl,P(l+1)}\right)\Phi(y_1, ..., y_\alpha, ..., y_M; P(l, l+1)) \\
&+ u_{Pl,P(l+1)}\Phi(y_1, ..., y_\alpha - 1, ..., y_M; P(l, l+1)) \\
&\text{for } y_\alpha = l+1 \text{ and } y_{\alpha-1} \neq l \\
&\Phi(y_1, y_2, ..., y_M; P) = \Phi(y_1, y_2, ..., y_M; P(l, l+1)) \\
&\text{for } y_\alpha = l \text{ and } y_{\alpha+1} = l+1
\end{aligned}$$

Regarding $y_1, y_2, ..., y_M$ as particle coordinates on the lattice with N sites, we assume the generalized Bethe-ansatz,

$$\Phi(y_1, ..., y_M; P) = \sum_R A(R) F_P(\Lambda_{R1}, y_1) F_P(\Lambda_{R2}, y_2) ... F_P(\Lambda_{RM}, y_M) \tag{2.82}$$

Here the R s are permutations of $1, 2, ..., M$,

$$\begin{aligned}
&A(R)F_P(\Lambda_{R\alpha}, y_\alpha) F_P\left(\Lambda_{R(\alpha+1)}, y_\alpha + 1\right) \\
&+ A(R') F_P\left(\Lambda_{R(\alpha+1)}, y_\alpha\right) F_P(\Lambda_{R\alpha}, y_\alpha + 1) \\
&= A(R)F_{P'}(\Lambda_{R\alpha}, y_\alpha) F_{P'}\left(\Lambda_{R(\alpha+1)}, y_\alpha + 1\right) \\
&+ A(R') F_{P'}\left(\Lambda_{R(\alpha+1)}, y_\alpha\right) F_{P'}(\Lambda_{R\alpha}, y_\alpha + 1)
\end{aligned} \tag{2.83}$$

and we put $P' \equiv P(y_\alpha, y_\alpha + 1), R' \equiv R(\alpha, \alpha+1)$. Thus we have

$$A(R)\left(\Lambda_{R(\alpha+1)} - \Lambda_{R\alpha} - ic\right) + A(R(\alpha, \alpha+1))\left(\Lambda_{R\alpha} - \Lambda_{R(\alpha+1)} - ic\right) = 0 \tag{2.84}$$

This is satisfied if

$$A(R) = \epsilon(R) \prod_{j<l}(\Lambda_{Rj} - \Lambda_{Rl} - ic) \tag{2.85}$$

Thus we can construct a wave function which satisfies $\mathscr{H}\Psi = E\Psi$ for arbitrary set of numbers $k_1, ..., k_N$ and $\Lambda_1, ..., \Lambda_M$.

2.2.6 Periodic boundary conditions

The periodic boundary condition requires

$$\begin{array}{ll}\xi(123)=P_{23}P_{12}\xi(231)\exp(ik_1L)\,, & \xi(132)=P_{23}P_{12}\xi(321)\exp(ik_1L)\\ \xi(213)=P_{23}P_{12}\xi(132)\exp(ik_2L)\,, & \xi(231)=P_{23}P_{12}\xi(312)\exp(ik_2L)\\ \xi(312)=P_{23}P_{12}\xi(123)\exp(ik_3L)\,, & \xi(321)=P_{23}P_{12}\xi(213)\exp(ik_3L)\end{array} \tag{2.86}$$

These six equations yield three equations for $\xi(123)$:

$$\begin{array}{c}\exp(ik_1L)\,\xi(123)=X_{21}X_{31}\xi(123),\quad \exp(ik_2L)\,\xi(123)=X_{32}X_{12}\xi(123)\\ \exp(ik_3L)\,\xi(123)=X_{13}X_{23}\xi(123),\quad X_{jl}\equiv P_{jl}Y_{jl}^{jl}\end{array} \tag{2.87}$$

Here we have used $P_{jl}^2=I, P_{jk}P_{jl}=P_{jl}P_{lk}$. One can show that the three operators $X_{21}X_{31}, X_{32}X_{12}, X_{13}X_{23}$ commute with each other using

$$X_{ij}X_{ji}=I,\quad X_{jk}X_{ik}X_{ij}X_{kj}X_{ki}X_{ji}=I,\quad X_{ij}X_{kl}=X_{kl}X_{ij} \tag{2.88}$$

where i,j,k,l are all unequal. Thus the three operators can be diagonalized simultaneously. The periodic boundary condition for the wave function is

$$\psi(x_1,x_2,...,x_N)=\psi(x_N-L,x_1,x_2,...,x_{N-1}) \tag{2.89}$$

This is satisfied by

$$\begin{array}{l}[Q1,Q2,...,QN;P1,P2,...,PN]\exp(ik_{PN}L)\\ =[QN,Q1,...,Q(N-1);PN,P1,...,P(N-1)]\end{array} \tag{2.90}$$

This is rewritten as

$$\begin{array}{ll}&\Phi(y_1,y_2,...,y_M;P)\exp(ik_{PN}L)\\ &=\Phi(y_1+1,y_2+1,...,y_M+1;PN,P1,...,P(N-1)) &(2.91)\\ &\Phi(y_1,...,y_{M-1},N+1;P)\equiv\Phi(1,y_1,y_2,...,y_{M-1};P) &(2.92)\end{array}$$

Assume that $y_M\neq N$. Using (2.81) and (2.82) we have

$$\exp(ik_{PN}L)=\prod_{\alpha=1}^{M}\frac{k_{PN}-\Lambda_\alpha+ic'}{k_{PN}-\Lambda_\alpha-ic'} \tag{2.93}$$

In the case $y_M=N$ we have

$$\begin{array}{l}\Phi(y_1,...,y_{M-1},N;P)\prod_{\alpha=1}^{M}\frac{k_{PN}-\Lambda_\alpha+ic'}{k_{PN}-\Lambda_\alpha-ic'}\\ =\Phi(1,y_1+1,y_2+1,...,y_{M-1}+1;PN,P1,...,P(N-1))\end{array} \tag{2.94}$$

by substituting (2.93) into (2.91). This is satisfied if

$$A(R)=A(RM,R1,...,R(M-1))\prod_{j=1}^{N}\left(\frac{k_{Pj}-\Lambda_{RM}-ic'}{k_{Pj}-\Lambda_{RM}+ic'}\right) \tag{2.95}$$

Substituting (2.85) we get

$$\prod_{j=1}^{N}\left(\frac{k_j-\Lambda_{RM}+ic'}{k_j-\Lambda_{RM}-ic'}\right)=-\prod_{j=1}^{M}\left(\frac{\Lambda_{RM}-\Lambda_j-ic}{\Lambda_{RM}-\Lambda_j+ic}\right) \tag{2.96}$$

Thus the periodic boundary condition is satisfied by

$$\exp\left(ik_jL\right)=\prod_{\alpha=1}^{M}\left(\frac{k_j-\Lambda_\alpha+ic'}{k_j-\Lambda_\alpha-ic'}\right),\quad j=1,...,N \tag{2.97}$$

$$\prod_{j=1}^{N}\left(\frac{\Lambda_\alpha-k_j+ic'}{\Lambda_\alpha-k_j-ic'}\right)=-\prod_{\beta=1}^{M}\left(\frac{\Lambda_\alpha-\Lambda_\beta+ic}{\Lambda_\alpha-\Lambda_\beta-ic}\right),\quad \alpha=1,...,M \tag{2.98}$$

These are $N+M$ coupled equations for $N+M$ unknowns $\{k_j\}$ and $\{\Lambda_\alpha\}$. Taking the logarithm of (2.97) and (2.98) we have

$$k_jL=2\pi I_j-2\sum_{\alpha=1}^{M}\tan^{-1}\frac{k_j-\Lambda_\alpha}{c'} \tag{2.99}$$

$$\sum_{j=1}^{N}2\tan^{-1}\frac{\Lambda_\alpha-k_j}{c'}=2\pi J_\alpha+2\sum_{\beta=1}^{M}\tan^{-1}\frac{\Lambda_\alpha-\Lambda_\beta}{c} \tag{2.100}$$

where I_j is an integer (half-odd integer) for even (odd) M, and J_α is an integer (half-odd integer) for odd (even) $N-M$. The total momentum is

$$K=\sum_{j=1}^{N}k_j=\frac{2\pi}{L}\left(\sum_j I_j+\sum_\alpha J_\alpha\right) \tag{2.101}$$

2.2.7 The ground state for $c>0$

We consider the ground state in the case $c\to\infty$. In this limit the Λs are proportional to c. We denote $x_\alpha=\Lambda_\alpha/c'$. The k s remain finite. Then equations (2.99), (2.100) become

$$\begin{aligned}
&k_jL=2\pi I_j+y_1-\frac{k_j}{c}y_2\\
&y_1=2\sum_\alpha\tan^{-1}x_\alpha,\quad y_2=2\sum_\alpha\frac{1}{1+x_\alpha^2}\\
&2N\tan^{-1}x_\alpha=2\pi J_\alpha+\sum_{\beta=1}^{M}2\tan^{-1}\frac{x_\alpha-x_\beta}{2}
\end{aligned} \tag{2.102}$$

The total energy is

$$E=\sum_j k_j^2=\sum_j\left(\frac{2\pi I_j}{L}+y_1\right)^2\left[1-\frac{2y_2}{c}+O\left(c^{-2}\right)\right] \tag{2.103}$$

To minimize this in the limit of very large c for even N and odd M, I_j and J_α should be taken as follows,

$$I_j = (N+1)/2 - j, \quad J_\alpha = (M+1)/2 - \alpha \tag{2.104}$$

In the case of even N and odd M the lowest energy state is unique. The determination of x_α is the same problem as the antiferromagnetic Heisenberg chain with N sites and M down-spins in section 3.1.

We put the distribution function of k s as $\rho(k)$ and that of Λs as $\sigma(\Lambda)$. From equations (2.102) and (2.104) we have

$$k = 2\pi \int^{k} \rho(t)\mathrm{d}t - \int_{-B}^{B} \tan^{-1}\frac{2(k-\Lambda)}{c}\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda \tag{2.105}$$

$$\int_{-Q}^{Q} 2\tan^{-1}\frac{2(\Lambda-k)}{c}\rho(k)\mathrm{d}k$$

$$= 2\pi \int^{\Lambda} \sigma(x)\mathrm{d}x + \int_{-B}^{B} 2\tan^{-1}\frac{\Lambda-\Lambda'}{c}\sigma\left(\Lambda'\right)\mathrm{d}\Lambda' \tag{2.106}$$

Differentiating with respect to k and Λ we have

$$\rho(k) = \frac{1}{2\pi} + \int_{-B}^{B} \frac{2c\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda}{\pi\left(c^2 + 4(k-\Lambda)^2\right)} \tag{2.107}$$

$$\sigma(\Lambda) + \int_{-B}^{B} \frac{c\sigma\left(\Lambda'\right)\mathrm{d}\Lambda'}{\pi\left(c^2 + \left(\Lambda-\Lambda'\right)^2\right)} = \int_{-Q}^{Q} \frac{2c\rho(k)\mathrm{d}k}{\pi\left(c^2 + 4(k-\Lambda)^2\right)} \tag{2.108}$$

We put the energy, number of particles and number of down-spin particles per unit length as $e, n, n_\downarrow$,

$$e = \int_{-Q}^{Q} k^2\rho(k)\mathrm{d}k, \quad n = \int_{-Q}^{Q} \rho(k)\mathrm{d}k, \quad n_\downarrow = \int_{-B}^{B} \sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda \tag{2.109}$$

In the case of $B = \infty$ equation (2.108) can be treated by the Fourier transformation,

$$\sigma(\Lambda) = \frac{1}{2c}\int_{-Q}^{Q} \mathrm{sech}\left(\frac{\pi(k-\Lambda)}{c}\right)\rho(k)\mathrm{d}k \tag{2.110}$$

This is a special point and we have

$$n_\downarrow = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda = \frac{1}{2}\int_{-Q}^{Q} \rho(k)\mathrm{d}k = n/2 \tag{2.111}$$

In the limit $c = 0+$ we have $\sigma(\Lambda) = \rho(\Lambda)/2 = (2\pi)^{-1}$ for $|\Lambda| < Q$. Then

$$e = \frac{2Q^3}{3\pi}, \quad n = \frac{2Q}{\pi} \tag{2.112}$$

2.2.8 The ground state for $c < 0$

In the case that N is even and M is odd, the ground state at $c = 0+$, the solution of (2.93), becomes

$$\Lambda_\alpha = \frac{\pi}{L}(M + 1 - 2\alpha), \quad k_\alpha = k_{\alpha+M} = \Lambda_\alpha$$
$$k_{2M+n} = -k_{N+1-n} = \frac{\pi}{L}(M - 1 + 2n) \tag{2.113}$$

Then at $c = 0$, two real k s and one Λ coincide. In the case $c = 0$ - these two ks become complex conjugates of each other. Λ remains on the real axis. In the limit of $L \to \infty$ these two ks and Λ form the following bound state,

$$k_\alpha = \Lambda_\alpha + \frac{c}{2}i + O(\exp(-\delta L)), \quad k_{M+\alpha} = \Lambda_\alpha - \frac{c}{2}i + O(\exp(-\delta L)) \tag{2.114}$$

Thus in the ground state $2M$ks become complex and $N - 2M$ks are real. From equation (2.93) we have

$$k_j = 2\pi I_j + 2\sum_{\alpha=1}^{M} \tan^{-1}\left[2\left(k_j - \Lambda_\alpha\right)/|c|\right]; j = 2M + 1, ..., N \tag{2.115}$$

For k_α, equation (2.93) is

$$\exp\left(ik_\alpha L\right) = \frac{k_\alpha - \Lambda_\alpha + ic'}{k_\alpha - \Lambda_\alpha - ic'} \prod_{\beta\neq\alpha} \left(\frac{\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta + ic}{\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta}\right)$$

The first term of the r.h.s. should be treated carefully. In the same way we have

$$\exp\left(ik_{\alpha+M} L\right) = \frac{k_\alpha - \Lambda_\alpha + ic'}{k_\alpha - \Lambda_\alpha - ic'} \prod_{\beta\neq\alpha} \left(\frac{\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta}{\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta - ic}\right)$$

The product of these two equations is

$$\exp\left(2i\Lambda_\alpha l\right) = \frac{k_\alpha - \Lambda_\alpha + ic'}{k_\alpha - \Lambda_\alpha - ic'} \frac{k_\alpha - \Lambda_\alpha + ic'}{k_\alpha - \Lambda_\alpha - ic'} \prod_{\beta\neq\alpha} \left(\frac{\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta + ic}{\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta - ic}\right)$$

From (2.98) we have

$$\frac{k_\alpha - \Lambda_\alpha + ic'}{k_\alpha - \Lambda_\alpha - ic'} \frac{k_{\alpha+M} - \Lambda_\alpha + ic'}{k_{\alpha+M} - \Lambda_\alpha - ic'} = \prod_{j=2M+1}^{N} \frac{k_j - \Lambda_\alpha - ic'}{k_j - \lambda_\alpha + ic'}$$

Thus

$$\exp\left(2i\Lambda_\alpha l\right) = \prod_{j=2M+1}^{N} \frac{k_j - \Lambda_\alpha - ic'}{k_j - \lambda_\alpha + ic'} \prod_{\beta\neq\alpha} \left(\frac{\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta + ic}{\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta - ic}\right)$$

Taking the logarithm we have

$$2\Lambda_\alpha L = 2\pi J_\alpha + 2\sum_{\beta=1}^{M} \tan^{-1}\frac{\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta}{|c|} + 2\sum_{j=1}^{N-2M} \tan^{-1}\frac{2\left(\Lambda_\alpha - k_j\right)}{|c|}$$
$$\alpha = 1, ..., M \tag{2.116}$$

The total energy is given by

$$E=\sum_{\alpha=1}^{M}\left[\left(\Lambda_{\alpha}+\frac{ic}{2}\right)^{2}+\left(\Lambda_{\alpha}-\frac{ic}{2}\right)^{2}\right]+\sum_{j=1}^{n-2M}k_{j}^{2} \tag{2.117}$$

For the ground state of even N and odd M, the I_j s and the J_αs are

$$I_{j}=\frac{N-2M-1}{2},\frac{N-2M-3}{2},...,-\frac{N-2M-1}{2} \tag{2.118}$$

$$J_{\alpha}=\frac{M-1}{2},\frac{M-3}{2},...,-\frac{M-1}{2} \tag{2.119}$$

We set the distribution function of the real k s as $\rho(k)$ and that of the Λs as $\sigma(\Lambda)$. We have equations for these functions:

$$\rho(k)=\frac{1}{2\pi}-\frac{1}{\pi}\int_{-B}^{B}\frac{2|c|\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda}{c^{2}+4(k-\Lambda)^{2}} \tag{2.120}$$

$$\sigma(\Lambda)+\frac{1}{\pi}\int_{-B}^{B}\frac{|c|\sigma\left(\Lambda'\right)\mathrm{d}\Lambda'}{c^{2}+\left(\Lambda-\Lambda'\right)^{2}}=\frac{1}{\pi}-\frac{1}{\pi}\int_{-Q}^{Q}\frac{2|c|\rho(k)\mathrm{d}k}{c^{2}+4(k-\Lambda)^{2}} \tag{2.121}$$

The particle numbers and energy per unit length are

$$\begin{aligned}n&=2\int_{-B}^{B}\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda+\int_{-Q}^{Q}\rho(k)\mathrm{d}k\\ n_{\uparrow}-n_{\downarrow}&=\int_{-Q}^{Q}\rho(k)\mathrm{d}k\\ e&=\int_{-B}^{B}\left(2\Lambda^{2}-\frac{c^{2}}{2}\right)\sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda+\int_{-Q}^{Q}\rho(k)\mathrm{d}k\end{aligned} \tag{2.122}$$

It should be noted that one Λ and two ks form a bound state of two fermions with binding energy $c^2/2$. In contrast with an attractive boson system, there are no bound states of more than two fermions. The system has a thermodynamic limit.

2.2.9 Expansion from small $n\downarrow$

We consider the small B limit of equations (2.107) and (2.108). We define the function $f\left(n_{\uparrow},n_{\downarrow};c'\right)$ as the internal energy per unit length as a function of $c'=c/2$. Using the small B expansion we obtain at $c>0$

$$\begin{aligned}f\left(n-x,x;c'\right)&=\frac{\pi^{2}n^{3}}{3}-x\left\{2\left(\frac{c'^{2}}{\pi}+\pi n^{2}\right)\tan^{-1}\frac{\pi n}{c'}-2c'n\right\}\\ &+4x^{2}n\left\{\tan^{-1}\frac{\pi n}{c'}\right\}^{2}+O\left(x^{3}\right)\end{aligned} \tag{2.123}$$

The first order term is obtained by McGuire [66,67] and Yang [117]. the quadratic term is obtained by Suzuki [87]. For $c<0$ we have from (2.120), (2.121) and (2.122)

$$f\left(n-x,x;c'\right)=\frac{\pi^2n^3}{3}-x\left\{2\left(\frac{c'^2}{\pi}+\pi n^2\right)\left(\pi+\tan^{-1}\frac{\pi n}{c'}\right)-2c'n\right\}$$
$$+4x^2n\left\{\pi+\tan^{-1}\frac{\pi n}{c'}\right\}^2+O\left(x^3\right) \tag{2.124}$$

These expansions can be written in a unified form as follows:

$$f\left(n-x,x;c'\right)=\frac{\pi^2n^3}{3}-x\left\{2\left(\frac{c'^2}{\pi}+\pi n^2\right)\left(\frac{\pi}{2}-\tan^{-1}\frac{c'}{\pi n}\right)-2c'n\right\}$$
$$+4x^2n\left\{\frac{\pi}{2}-\tan^{-1}\frac{c'}{\pi n}\right\}^2+O\left(x^3\right) \tag{2.125}$$

The saturation magnetic field is given by

$$h_s=\left(\frac{c'^2}{\pi}+\pi n^2\right)\left(\frac{\pi}{2}-\tan^{-1}\frac{c'}{\pi n}\right)-cn' \tag{2.126}$$

As a function of c' this is analytic even at $c'=0$, notwithstanding that the two sets of equations seem to be quite different. We can construct a unified integral equation which analytically continues from $c>0$ to $c<0$. Then we can show that the internal energy $f\left(n_\uparrow,n_\downarrow;c\right)$ is analytic on the real axis of c when $n_\uparrow\neq n_\downarrow$.

2.2.10 A unified form of the integral equations

We can eliminate $\rho(k)$ from the integral equations for (2.107)-(2.108) or (2.120) – (2.121)

$$\sigma(\Lambda)+\int_{-B}^{B}K\left(\Lambda,\Lambda'\right)\sigma\left(\Lambda'\right)\mathrm{d}\Lambda'=\frac{1}{2\pi}g(\Lambda) \tag{2.127}$$

with

$$K\left(\Lambda,\Lambda'\right)=\frac{c^2}{\pi^2}\int_{|x|>Q}\frac{dx}{\left(c^2+(\Lambda-x)^2\right)\left(c^2+\left(x-\Lambda'\right)^2\right)}$$
$$g(\Lambda)=1-\frac{1}{\pi}\left(\tan^{-1}\frac{c'}{Q+\Lambda}+\tan^{-1}\frac{c'}{Q-\Lambda}\right) \tag{2.128}$$

The internal energy density f, particle density n and $n_\downarrow$ are

$$f = \frac{Q^3}{3\pi} + \int_{-B}^{B} \frac{\mathrm{d}\Lambda}{\pi} \left\{ 2Qc' - \Lambda c \log \frac{c'^2 + (Q+\lambda)^2}{c'^2 + (Q-\Lambda)^2} \right.$$
$$\left. + \pi \left(\Lambda^2 - c'^2 \right) g(\Lambda) \right\} \sigma(\Lambda), \tag{2.129}$$
$$n = \frac{Q}{\pi} + \int_{-B}^{B} \mathrm{d}\Lambda g(\Lambda)\sigma(\lambda) \tag{2.130}$$
$$n_\downarrow = \int_{-B}^{B} \sigma(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda \tag{2.131}$$

As far as $B < Q$, the integration kernel K and inhomogeneous term analytically continue from $c' > 0$ to $c' < 0$. Then if $n_\uparrow \neq n_\downarrow, f$ also continues from $c > 0$ to $c < 0$. This means that $f\left(n, n-x, c'\right)$ is expanded by a Taylor series of c', and that series has a finite convergence radius for $x \neq n/2$.

11.3.3 2.3 Bosons and fermions with arbitrary spin

Sutherland showed that the spin 1/2 fermion theory can be generalized to fermions with larger spins [84] for the repulsive case ($c > 0$). He obtained integral equations for the distribution. The author investigated the case of
attractive fermions with arbitrary spin [92]. Lai and Yang investigated the mixture of spin 1/2 fermions and spin zero bosons with the same mass and repulsive interaction [57]. In the attractive case of bosons, there is no thermodynamic limit.

11.4 The XXZ model

11.4.1 4.1 Symmetry of the Hamiltonian

In this section we consider the following Hamiltonian:

$$\mathscr{H}(J, \Delta, h) = -J \sum_{l=1}^{N} S_l^x S_{l+1}^x + S_l^y S_{l+1}^y + \Delta S_l^z S_{l+1}^z - 2h \sum_{l=1} S_l^z$$
$$h \geq 0, \quad \mathbf{S}_{N+1} \equiv \mathbf{S}_1 \tag{4.1}$$

This Hamiltonian contains a new parameter Δ. The case $\Delta = 1$ is the XXX model treated in the previous section. The case $\Delta = 0$ is the XY model treated in chapter 1 . The limit of very large Δ is the Ising model. The generalization of Bethe's method to $\Delta \neq 1$ was done by Orbach [77] and Walker [114]. Yang and Yang investigated the ground state of this model in detail [119–122]. Bonner and Fisher [16] investigated this model using the exact diagonalization method up to $N = 12$. In this Hamiltonian the magnetic field is applied in the z-direction. For a magnetic field in another direction, the exact solution is not known.

Let us consider the following unitary transformation,

$$\mathscr{H}(J, \Delta, h) = U_1 \mathscr{H}(J, \Delta, -h) U_1^{-1}, \quad U_1 \equiv \prod_{l=1}^{\infty} 2S_l^x = U_1^{-1} \tag{4.2}$$

By this unitary transformation S^z_{total} changes its sign and thus we can treat the $N \geq M > N/2$ case. In the case of even N we can show that

$$\mathscr{H}(-J,-\Delta,h)=U_2\mathscr{H}(J,\Delta,h)U_2^{-1},\quad U_2\equiv\prod_{l=\text{ even}}2S_l^z=U_2^{-1} \tag{4.3}$$

By this unitary transformation S_l^x,S_l^y,S_l^z change to $-S_l^x,-S_l^y,S_l^z$ at $l=$ even.

11.4.2 4.2 The Bethe-ansatz wave function

We consider the state where all spins are up and the total S^z is $N/2$,

$$\mathscr{H}|0\rangle=E_0|0\rangle,\quad E_0=-J\Delta N/4-Nh \tag{4.4}$$

We assume the wave function of equation (3.3). Corresponding to (3.4) we have

$$\begin{aligned}0=&-\frac{J}{2}\sum_j\left(1-\delta_{n_j+1,n_{j+1}}\right)\{f\left(n_1,...,n_j+1,n_{j+1},...,n_M\right)\\&+f\left(n_1,...,n_j,n_{j+1}-1,...,n_m\right)\}\\&+\left\{E_0-E+(J\Delta+2h)M-J\Delta\sum_j\delta_{n_j+1,n_{j+1}}\right\}f\left(n_1,n_2,...,n_M\right)\end{aligned} \tag{4.5}$$

The wave function of the type of equation (3.5) can be an eigenstate with

$$E=E_0+\sum_{j=1}^{M}\left[J\left(\Delta-\cos k_j\right)+h\right], \tag{4.6}$$

$$\begin{aligned}0=&A(P)\left(e^{ik_{Pj}}+e^{-ik_{P(j+1)}}-2\Delta\right)e^{ik_{P(j+1)}}\\&+A(P(j,j+1))\left(e^{ik_{P(j+1)}}+e^{-ik_{Pj}}-2\Delta\right)e^{ik_{Pj}},\end{aligned} \tag{4.7}$$

$$A(P)=\epsilon(P)\prod_{l<j}\left(e^{i\left(k_{Pl}+k_{Pj}\right)}+1-2\Delta e^{ik_{Pl}}\right). \tag{4.8}$$

The periodic boundary condition is as follows,

$$\begin{aligned}&\exp\left(ik_jN\right)=(-1)^{M-1}\prod_{l\neq j}\frac{\exp\left[i\left(k_j+k_l\right)\right]+1-2\Delta\exp\left(ik_j\right)}{\exp\left[i\left(k_j+k_l\right)\right]+1-2\Delta\exp\left(ik_l\right)}\\&j=1,2,...,M\end{aligned} \tag{4.9}$$

The transformation (3.16) is not convenient because the phase factor

$$\frac{\exp\left[i\left(k_j+k_l\right)\right]+1-2\Delta\exp\left(ik_j\right)}{\exp\left[i\left(k_j+k_l\right)\right]+1-2\Delta\exp\left(ik_l\right)}$$

cannot be written as a function of x_j-x_l except the case $\Delta=1$. If we put

$$\exp\left(ik_j\right)=\frac{\sin\frac{\phi}{2}\left(x_j+i\right)}{\sin\frac{\phi}{2}\left(x_j-i\right)} \tag{4.10}$$

in place of (3.16), the phase factor becomes

$$\frac{\cos\frac{\phi}{2}\left(x_j+x_l\right)\left(\cosh\phi-\Delta\right)+\left(\Delta\cos\frac{\phi}{2}\left(x_j-x_l+2i\right)-\cos\frac{\phi}{2}\left(x_j-x_l\right)\right)}{\cos\frac{\phi}{2}\left(x_j+x_l\right)\left(\cosh\phi-\Delta\right)+\left(\Delta\cos\frac{\phi}{2}\left(x_l-x_j+2i\right)-\cos\frac{\phi}{2}\left(x_l-x_j\right)\right)}$$

Then if we put $\cosh\phi - \Delta = 0$, this phase factor becomes a function of $x_j - x_l$ and independent of $x_j + x_l$,

$$\sin\frac{\phi}{2}(x_j - x_l + 2i) \,/\, \sin\frac{\phi}{2}(x_j - x_l - 2i)$$

Then for $\Delta > 1$, (4.9) becomes

$$\left(\frac{\sin\frac{\phi}{2}(x_j+i)}{\sin\frac{\phi}{2}(x_j-i)}\right)^N = \prod_{l\neq j}\frac{\sin\frac{\phi}{2}(x_j-x_l+2i)}{\sin\frac{\phi}{2}(x_j-x_l-2i)} \qquad \phi = \cosh^{-1}\Delta, \quad \phi > 0 \tag{4.11}$$

For $\Delta < -1$ we put

$$\exp(ik_j) = -\frac{\sin\frac{\phi}{2}(x_j+i)}{\sin\frac{\phi}{2}(x_j-i)} \tag{4.12}$$

Equation (4.9) becomes

$$\left(\frac{\sin\frac{\phi}{2}(x_j+i)}{\sin\frac{\phi}{2}(x_j-i)}\right)^N = \prod_{l\neq j}\frac{\sin\frac{\phi}{2}(x_j-x_l+2i)}{\sin\frac{\phi}{2}(x_j-x_l-2i)} \qquad \phi = \cosh^{-1}(-\Delta), \quad \phi > 0 \tag{4.13}$$

In the case $-1 < \Delta < 1$ we put

$$\exp(ik_j) = -\frac{\sinh\frac{\gamma}{2}(x_j+i)}{\sinh\frac{\gamma}{2}(x_j-i)} \tag{4.14}$$

Equation (4.9) becomes

$$\left(\frac{\sinh\frac{\gamma}{2}(x_j+i)}{\sinh\frac{\gamma}{2}(x_j-i)}\right)^N = \prod_{l\neq j}\frac{\sinh\frac{\gamma}{2}(x_j-x_l+2i)}{\sinh\frac{\gamma}{2}(x_j-x_l-2i)} \qquad \gamma = \arccos(-\Delta), \quad \pi > \gamma > 0 \tag{4.15}$$

11.4.3 4.3 The string solution for $\Delta > 1$

By the transformation (4.10), the wave function and eigenvalue are

$$f(n_1, n_2, ..., n_M) = \sum_P \epsilon(P)\prod_{j<l}\sin\frac{\phi}{2}(x_{Pj} - x_{Pl} + 2i)\prod_{j=1}^{M}\left(\frac{\sin\frac{\phi}{2}(x_{Pj}+i)}{\sin\frac{\phi}{2}(x_{Pj}-i)}\right)^{n_j} \tag{4.16}$$

$$E = E_0 + \sum_{j=1}^{M}\left(2h + \frac{J\sinh^2\phi}{\cosh\phi - \cos\phi x_j}\right), \quad K = \sum_j 2\cot^{-1}\frac{\tan(\phi x_j/2)}{\tanh(\phi/2)} \tag{4.17}$$

From the normalizability of the wave function, the following string solutions are possible for complex x_j s for the $N = \infty$ case,

$$x_j = \alpha + (M + 1 - 2j)i \tag{4.18}$$

where α is a real number, $-\pi < \alpha \leq \pi$. The total momentum and energy are given by

$$K = 2\cot^{-1}\frac{\tan(\phi\alpha/2)}{\tanh(M\phi/2)}, \quad E = E_0 + \frac{J\sinh\phi\sinh M\phi}{\cosh M\phi - \cos\phi\alpha} + 2Mh \tag{4.19}$$

From these we have:

$$E = E_0 + 2Mh + J\sinh\phi\left[\frac{\cosh M\phi - \cos K}{\sinh M\phi}\right] \tag{4.20}$$

This excitation energy gives (3.24) in the limit $\Delta \to 1$. In the limit of large Δ, the energy is $J\Delta + 2Mh$. This state is M successive down spins in the sea of up spins. The lowest energy state for $\Delta > 1$ with M down spins is the M string state given by (4.20) with zero total momentum. Thus,

$$E = -\frac{JN\Delta}{4} - (N-2M)h + J\sinh\phi\tanh\frac{M\phi}{2} \tag{4.21}$$

11.4.4 4.4 The lowest energy state for $\Delta < -1$

For $\Delta < -1$ equation (4.13) yields

$$\begin{aligned} N\theta_1(x_j,\phi) &= 2\pi I_j + \sum_{l=1}^{M}\theta_2(x_j - x_l,\phi) \\ \theta_n(x,\phi) &\equiv 2\tan^{-1}\left(\frac{\tan(\phi x/2)}{\tanh n\phi/2}\right) + 2\pi\left[\frac{\phi x+\pi}{2\pi}\right] \end{aligned} \tag{4.22}$$

Example of this function are shown in Fig. (4.1). Here we take the branch of $\tan^{-1}x$ as $-\pi/2 < \tan^{-1}x \leq \pi/2$.$x_j$ moves in the region $-Q < x_j \leq Q, Q \equiv \pi/\phi$. The distribution function of the x_j s at the lowest energy state should satisfy

$$\theta_1(x,\phi) = 2\pi\int^{x}\rho(t)\mathrm{d}t + \int_{-B}^{B}\theta_2(x-y,\phi)\rho(y)\mathrm{d}y$$

Differentiating with respect to x we have

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1(x,\phi) &= \rho(x) + \int_{-B}^{B}\mathbf{a}_2(x-y,\phi)\rho(y)\mathrm{d}y \\ \mathbf{a}_n(x,\phi) &\equiv \tfrac{1}{2\pi}\tfrac{\partial}{\partial x}\theta_n(x,\phi) = \tfrac{1}{2\pi}\tfrac{\phi\sinh n\phi}{\cosh n\phi - \cos\phi x} \end{aligned} \tag{4.23}$$

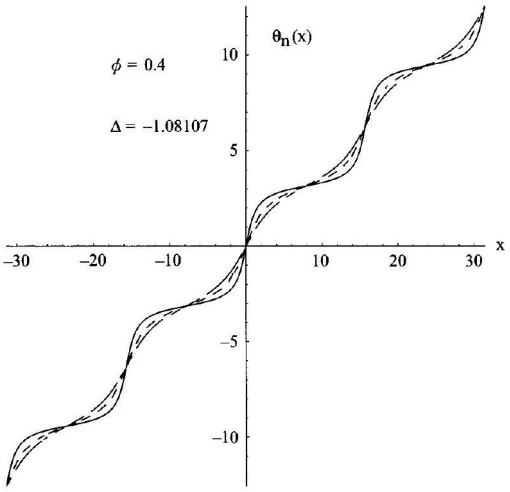


Fig. 4.1. The function $\theta_n(x,\phi)$ at $\phi = 0.4$. The solid line is for $n = 1$, the dashed line is for $n = 2$ and the dotted chain line is for $n = 3$.

Here B varies from 0 to Q. The magnetization and energy are

$$
\begin{aligned}
s_z &= \frac{1}{2} - \int_{-B}^{B} \rho(x)\mathrm{d}x \\
e &= -\frac{J\Delta}{4} - h + \int_{-B}^{B} \left(2h - \frac{2\pi J \sinh\phi}{\phi}\mathbf{a}_1(x)\right)\rho(x)\mathrm{d}x
\end{aligned}
\tag{4.24}
$$

At $B = Q$ equation (4.23) can be solved by Fourier series,

$$
\begin{aligned}
\tilde{\rho}(n) &= \int_{-Q}^{Q} \rho(x)\exp(-in\phi x)\mathrm{d}x, \quad n = ..., -2, -1, 0, 1, 2, ... \\
\exp(-|n|\phi) &= \tilde{\rho}(n)(1 + \exp(-2|n|\phi))
\end{aligned}
\tag{4.25}
$$

Thus we have the distribution function for the ground state $\rho_0(x)$,

$$
\begin{aligned}
\tilde{\rho}_0(n) &= \frac{1}{2\cosh n\phi} \\
\rho_0(x) &= \frac{1}{2Q}\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(\mathrm{i}n\,\phi x)\tilde{\rho}(n) = \frac{K}{2\pi Q}\,\mathrm{dn}\left(\frac{Kx}{Q}, u\right)
\end{aligned}
\tag{4.26}
$$

where $\mathrm{dn}(x,u)$ is the Jacobian elliptic function and the modulus u is determined by

$$
\frac{K\left(\sqrt{1-u^2}\right)}{K(u)} = \frac{1}{Q} = \frac{\phi}{\pi}, \quad K(u) \equiv \int_0^{\pi/2} \frac{\mathrm{d}p}{\sqrt{1 - u^2\sin^2 p}}
\tag{4.27}
$$

The magnetization is zero and the energy density is

$$
e = -\frac{J\Delta}{4} - J\sinh\phi\left[\frac{1}{2} + 2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{e^{2n\phi}+1}\right]
\tag{4.28}
$$

4.5 The magnetization curve for a field in the z-direction at $\Delta < -1$

The energy per site, which is given by (4.41) and (4.24) at a given magnetic field, must be minimized. To minimize the energy we should have $\partial e/\partial B = 0$ for equation (4.41). We must consider the change of the region $B \to B + \Delta B$ and the change $\rho(x) \to \rho(x) + \Delta\rho(x)$. The equation for $\Delta\rho$ is

$$
\Delta\rho(x) + \int_{-B}^{B} \mathbf{a}_2(x-y)\Delta\rho(y)\mathrm{d}y = -\left(\mathbf{a}_2(x-B) + \mathbf{a}_2(x+B)\right)\rho(B)\Delta B
\tag{4.29}
$$

Thus the change of energy becomes

$$\Delta e = 2h \left[2\Delta B\rho(B) + \int_{-B}^{B} \Delta\rho(x)\mathrm{d}x \right] - \frac{2\pi \sinh\phi J}{\phi} \left[2\Delta B\mathbf{a}_1(B)\rho(B) + \int_{-B}^{B} \mathbf{a}_1(x)\Delta\rho(x)\mathrm{d}x \right] \tag{4.30}$$

This is written as follows

$$\frac{\Delta e}{4\Delta B\rho(B)} = h \left(1 - \int_{-B}^{B} D(x)\mathrm{d}x \right) - \frac{\pi \sinh\phi J}{\phi} \left(\mathbf{a}_1(B) - \int_{-B}^{B} \mathbf{a}_1(x)D(x)\mathrm{d}x \right) \tag{4.31}$$

where $D(x)$ is defined as the solution of the equation

$$D(x) + \int_{-B}^{B} \mathbf{a}_2(x-y)D(y)\mathrm{d}y = \mathbf{a}_2(x-B) \tag{4.32}$$

The second parentheses of the r.h.s. in (4.31) is equal to $\pi\rho(B)$. The magnetic field h for given B is

$$h = \frac{J\pi \sinh\phi}{\phi} \frac{\rho(B)}{F(B)} \tag{4.33}$$

where $F(x)$ is defined as the solution of the equation

$$F(x) + \int_{-B}^{B} \mathbf{a}_2(x-y)F(y)\mathrm{d}y = 1 \tag{4.34}$$

The magnetization is given by (4.24). At $B = 0$ we have $F(B) = 1$, $J(\sinh\phi/\phi)\rho(B) = J(1-\Delta)/(2\pi)$. Then the corresponding magnetic field is $h = J(1-\Delta)/2$. Above this magnetic field all spins are up and $s_z = 1/2$.

At $B = Q$ we have $F(x) = 1/2$ and (4.26). Then the corresponding magnetic field is

$$h_c = \frac{J \sinh\phi K\left(u'\right) u'}{\phi} \tag{4.35}$$

At zero temperature and $h < h$, , the state is not magnetized. The phase diagram and magnetization curve are given in Figs. (4.2) and (4.3).

11.4.5 4.6 The lowest energy state for fixed M and $-1 < \Delta < 1$

Assume that $J > 0$. In the case of M down spins, the number of states is C_M^N. The off-diagonal matrix elements of the Hamiltonian (4.1) are $-J$ or 0 . Then the lowest energy state wave function is always nodeless and non-degenerate. We take the logarithm of (4.9),

$$k_j N = 2\pi I_j - \sum_{l=1}^{M} \Theta\left(k_j, k_l\right)$$
$$\Theta(x,y) \equiv 2\tan^{-1}\frac{\Delta \sin\frac{1}{2}(x-y)}{\cos\frac{1}{2}(x+y) - \Delta\cos\frac{1}{2}(x-y)} \tag{4.36}$$

where I_j are different integers (half-odd integers) for odd (even) M. Set

$$I_j = \frac{M+1}{2} - j, \quad j = 1, ..., M \tag{4.37}$$

At $\Delta = 0$ this gives $k_j = \pi(M+1-2j)/N$ and the corresponding energy coincides with (1.13). At $-\infty < \Delta < 1$ equations (4.36) with (4.37) have unique real solutions of $\{k_j\}$. Thus the lowest energy state at fixed M at $0 \leq M \leq N/2$ is certainly expressed by Bethe-ansatz. Using the transformation U_2 in (4.3) we find that the lowest energy state at $J < 0, N =$ even, $\Delta > -1$ is expressed by the Bethe ansatz. The analysis for XXX antiferromagnets with $J < 0, \Delta = 1$ in §3.3 is justified.

At $-1 < \Delta < 1$ equation (4.37) is written as follows

$$2N\tan^{-1}\left[\frac{\tanh\left(\gamma x_j/2\right)}{\tan(\gamma/2)}\right] = 2\pi I_j + 2\tan^{-1}\left[\frac{\tanh\gamma\left(x_j - x_l\right)/2}{\tan\gamma}\right] \tag{4.38}$$

Writing the distribution function of the x_j s as $\rho(x)$, we have

$$2\tan^{-1}\left[\frac{\tanh(\gamma x/2)}{\tan(\gamma/2)}\right] = 2\pi\int^{x}\rho(t)\mathrm{d}t +$$
$$\int_{-B}^{B} 2\tan^{-1}\left[\frac{\tanh\gamma(x-y)/2}{\tan\gamma}\right]\rho(y)\mathrm{d}y \tag{4.39}$$

By differentiation

$$a(x,1) = \rho(x) + \int_{-B}^{B} a(x-y,2)\rho(y)\mathrm{d}y$$
$$a(x,n) \equiv \frac{1}{2\pi}\frac{\gamma\sin n\gamma}{\cosh\gamma x - \cos n\gamma} \tag{4.40}$$

The energy density and magnetization density are

$$s_z = \frac{1}{2} - \int_{-B}^{B}\rho(x)\mathrm{d}x$$
$$e = -\frac{J\Delta}{4} - h + \int_{-B}^{B}\left[2h - \frac{2\pi J\sin^2\gamma}{\gamma}a(x,1)\right]\rho(x)\mathrm{d}x. \tag{4.41}$$

At $B = \infty$ the integral equation can be solved analytically with the use of a Fourier transformation,

$$\frac{\sinh(p_0-1)\omega}{\sinh p_0\omega} = \tilde{\rho}(\omega)\left(1+\frac{\sinh(p_0-2)\omega}{\sinh p_0\omega}\right), \quad p_0 \equiv \pi/\gamma \tag{4.42}$$

Thus we have

$$\tilde{\rho}(\omega) = \frac{1}{2\cosh\omega}, \quad \rho(x) = \frac{1}{4}\,\mathrm{sech}\left(\frac{\pi x}{2}\right) \tag{4.43}$$

Using (4.41) we have the ground state energy per site at $s_z = 0$,

$$e = -\frac{J\Delta}{4} - J\frac{\sin\gamma}{\gamma}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sinh(p_0-1)\omega}{\cosh\omega\sinh p_0\omega}\,\mathrm{d}\omega \tag{4.44}$$

4.7 The magnetization curve for a field in the z-direction at $-1 \le \Delta < 1$

The energy per site, which is given by (4.41) at a given magnetic field, must be minimized. To minimize the energy we should have $\partial e/\partial B = 0$ for equation (4.41). We must consider the change of the region $B \to B + \Delta B$ and the change of $\rho(x) \to \rho(x) + \Delta\rho(x)$. Then the equation for $\Delta\rho$ is

$$\Delta\rho(x) + \int_{-B}^{B} a(x-y,2)\Delta\rho(y)\mathrm{d}y = -(a(x-B,2)+a(x+B,2))\rho(B)\Delta B \tag{4.45}$$

Thus the change of energy becomes

$$\begin{aligned}\Delta e = {} & 2h\left[2\Delta B\rho(B) + \int_{-B}^{B}\Delta\rho(x)\mathrm{d}x\right] \\ & - \frac{2\pi J\sin\gamma}{\gamma}\left[2\Delta B a(B,1)\rho(B) + \int_{-B}^{B} a(x,1)\Delta\rho(x)\mathrm{d}x\right]\end{aligned} \tag{4.46}$$

This is written as follows:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta e}{4\Delta B\rho(B)} = {} & h\left(1 - \int_{-B}^{B} D(x)\mathrm{d}x\right) \\ & - \frac{\pi J\sin\gamma}{\gamma}\left(a(B,1) - \int_{-B}^{B} a(x,1)D(x)\mathrm{d}x\right)\end{aligned} \tag{4.47}$$

where $D(x)$ is defined as the solution of the equation

$$D(x) + \int_{-B}^{B} a(x-y,2)D(y)\mathrm{d}y = a(x-B,2) \tag{4.48}$$

The second parenthesis of the r.h.s. of (4.47) is equal to $\pi\rho(B)$. The magnetic field h for a given B is

$$h = \frac{J\pi\sin\gamma}{\gamma}\frac{\rho(B)}{F(B)} \tag{4.49}$$

where $F(x)$ is defined as the solution of the equation

$$F(x) + \int_{-B}^{B} a(x-y,2)F(y)\mathrm{d}y = 1 \tag{4.50}$$

The magnetization is given by (4.41). At $B = 0$ we have $F(B) = 1$, $J\sin\gamma\rho(B)/\gamma = J(1-\Delta)/(2\pi)$. Then the corresponding magnetic field is $h = J(1-\Delta)/2$. Above this magnetic field all spins are up and $s_z = 1/2$.

11.4.6 4.8 Susceptibility for $-1 < \Delta < 1$

In the case $-1 < \Delta < 1$, in the limit $B = \infty$, the corresponding magnetic field is zero, because $F(x) = 1/2, \rho(\infty) = 0$. The system is magnetized by a weak magnetic field. We can calculate the magnetic susceptibility. In the small magnetic field the energy becomes minimal for large B. The equation (4.40) can be transformed as follows,

$$\rho(x) + \int_{-\infty}^{\infty} a(x-y,2)\rho(y)\mathrm{d}y = a(x,1) + \int_{|y|>B} a(x-y,2)\rho(y)\mathrm{d}y \tag{4.51}$$

By Fourier transformation we have

$$\rho(x) = \rho_0(x) + \int_{|y|>B} R(x-y,\gamma)\rho(y)\mathrm{d}y, \quad \rho_0(x) \equiv \frac{1}{4}\,\mathrm{sech}\left(\frac{\pi x}{2}\right) \tag{4.52}$$

4.8 Susceptibility for $-1 < \Delta < 1$

$$R(x,\gamma) \equiv \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega x}\frac{\sinh(p_0-2)\,\omega}{2\cosh\omega\sinh(p_0-1)\,\omega}\mathrm{d}\omega \tag{4.53}$$

The integrand of (4.53) has poles at $\frac{\pi n}{p_0-1}i$ and $\pi\left(n+\frac{1}{2}\right)i$. Then for large x,

$$R(x,\gamma) = O\left(e^{-\frac{\pi}{2}x}\right) + O\left(e^{-\frac{\pi}{p_0-1}x}\right)$$

$\rho_0(x)$ is the solution at $B = \infty$ or $h = 0$. Substituting this into (4.41) we have

$$s_z = \frac{1}{2} - \int_{-\infty}^{\infty}\rho(y)\mathrm{d}y + \int_{|y|>B}\rho(y)\mathrm{d}y = \frac{\pi}{2(\pi-\gamma)}\int_{|y|>B}\rho(y)\mathrm{d}y \tag{4.54}$$

Here we have used $\int\rho_0(x)\mathrm{d}x = 1/2, \int R(x,\gamma)\mathrm{d}x = (\pi-2\gamma)/2(\pi-\gamma)$. The energy change is

$$e - e_0 = -hs_z + \frac{2\pi J\sin\gamma}{\gamma}\left[\int_{-\infty}^{\infty} a(x,1)\rho_0(x)\mathrm{d}x - \int_{-B}^{B} a(x,1)\rho(x)\mathrm{d}x\right] = -hs_z + \frac{2\pi J\sin\gamma}{\gamma}\int_{|x|>B}\rho_0(x)\rho(x)\mathrm{d}x \tag{4.55}$$

Putting $p(x) = 2\exp(\pi B/2)\rho(x+B)$ we have

$$
\begin{aligned}
p(x) &= e^{-\pi x/2} + \int_0^\infty (R(x-y,\gamma) + R(x+y+2B,\gamma))p(y)\mathrm{d}y \\
s_z &= \frac{\pi}{\pi-\gamma}\exp(-\pi B/2)a(B) \\
e - e_0 &= -hs_z + \left(\frac{J\sin\gamma}{2\gamma}\right)\exp(-\pi B)b(B) \\
a(B) &= (1/2)\int_0^\infty p(x)\mathrm{d}x \\
b(B) &= \pi\int_0^\infty e^{-\pi x/2}p(x)\mathrm{d}x
\end{aligned}
\tag{4.56}
$$

The functions $a(B)$ and $b(B)$ behave for $B \gg \gamma$ as follows:

$$
\begin{aligned}
a(B) &= a_0\left[1 + O\left(e^{-\frac{2B\pi}{p_0-1}}\right) + O\left(e^{-B\pi}\right)\right] \\
b(B) &= b_0\left[1 + O\left(e^{-\frac{2B\pi}{p_0-1}}\right) + O\left(e^{-B\pi}\right)\right]
\end{aligned}
\tag{4.57}
$$

We put

$$
\begin{gathered}
p(x) = p_1(x) + p_2(x) + p_3(x) + \ldots \\
p_1(x) - \int_0^\infty R(x-y,\gamma)p_1(y)\mathrm{d}y = e^{-\pi x/2} \\
p_j(x) - \int_0^\infty R(x-y,\gamma)p_j(y)\mathrm{d}y = \int_0^\infty R(x+y+2B,\gamma)p_{j-1}(y)\mathrm{d}y
\end{gathered}
$$

The integration kernel is factorized as follows:

$$
\begin{gathered}
1 - \tilde{R}(\omega,\gamma) = \frac{\sinh(p_0\omega)}{2\cosh(\omega)\sinh((p_0-1)\omega)} = \frac{1}{G_+(\omega)G_+(-\omega)} \\
G_+(i\pi z) = \sqrt{2\pi\left(1-p_0^{-1}\right)}\left(\frac{(p_0-1)^{p_0-1}}{p_0^{p_0}}\right)^z \frac{\Gamma(p_0 z+1)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}+z\right)\Gamma((p_0-1)z+1)}
\end{gathered}
$$

Using this function we can obtain a_0 and b_0,

$$
\begin{gathered}
a_0 = \pi^{-1}G_+(0)G_+\left(i\frac{\pi}{2}\right), \quad b_0 = G_+\left(i\frac{\pi}{2}\right) \\
\frac{a_0^2}{b_0} = (G_+(0)/\pi)^2 = \frac{2(\pi-\gamma)}{\pi^3}
\end{gathered}
$$

The higher order corrections are $O(\exp(-\pi B))$ and $O\left(\exp\left(-2\pi B/\left(p_0-1\right)\right)\right)$, because $R(x+y+2B,\gamma)$ decays in this way. In the thermodynamic equilibrium $\partial e/\partial B$ should be zero. Thus,

$$h = \frac{b_0}{a_0}\frac{J(\pi-\gamma)\sin\gamma}{\pi\gamma}e^{-\pi B/2}\left[1+O\left(e^{-\frac{2B\pi}{p_0-1}}\right)+O\left(e^{-B\pi}\right)\right]$$
$$\frac{2s_z}{h} = \chi = 2\frac{\gamma\pi^2}{J(\pi-\gamma)^2\sin\gamma}\frac{a_0^2}{b_0}\left[1+O\left(h^2\right)+O\left(h^{\frac{4\gamma}{n-\gamma}}\right)\right]$$
$$= \frac{4\gamma}{J\pi(\pi-\gamma)\sin\gamma}\left[1+O\left(h^2\right)+O\left(h^{\frac{4\gamma}{\pi-\gamma}}\right)\right] \tag{4.58}$$

There is an algebraic singularity as a function of the magnetic field. χ has an infinite slope for $-1 < \Delta < -0.8$.

11.4.7 4.9 The long range order of the XXZ model

At $\Delta > 1$ and $h = 0$ the ground state is doubly degenerate:

$$|\uparrow\uparrow\uparrow \ldots \uparrow\rangle, \quad |\downarrow\downarrow\downarrow \ldots \downarrow\rangle$$

Thus the two-point function of the ground state is always 1/4.

$$\left\langle S_i^z S_j^z \right\rangle = \frac{1}{4}$$

In the limit $-\Delta \gg 1$ the system is equivalent to the Ising antiferromagnet. For the case of $N =$ even, the ground states in the limit $\Delta \to -\infty$ are the following two wave functions

$$|\uparrow\downarrow\uparrow \ldots \downarrow\rangle, \quad |\downarrow\uparrow\downarrow \ldots \uparrow\rangle.$$

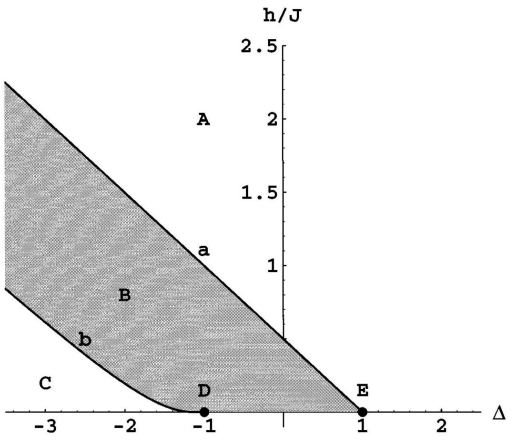


Fig. 4.2. Phase diagram of the XXZ model in the magnetic field. In regions A and C the ground state has an energy gap. In region B the system becomes gapless. Point E is the ferromagnetic XXX point. Point D corresponds to the antiferromagnetic XXX point.

The energy is $-NJ|\Delta|/4$. Then in the Ising limit the two-point correlation function of the ground state is

$$\left\langle S_i^z S_j^z \right\rangle = \frac{(-1)^{i-j}}{4}$$

For finite $\Delta, \Delta < -1$, the two-point correlation function of the ground state is not constant but remains finite. The two levels degenerate in the limit $\Delta = \infty$ become slightly different, though this difference is very small. These two states are called nearly degenerate. The third lowest energy states are at $-NJ|\Delta|/4 + J|\Delta|$. Then the third states have a considerable energy gap from the nearly degenerate ground state.

The calculation of the two-point function at the ground state is very difficult. Direct calculation from the wave function was not successful. But it is expected that the two-point function in the z-direction will approach to a finite value,

$$\lim_{i-j\to\infty} 4(-1)^{i-j}\left\langle S_i^z S_j^z\right\rangle = P_0^2$$

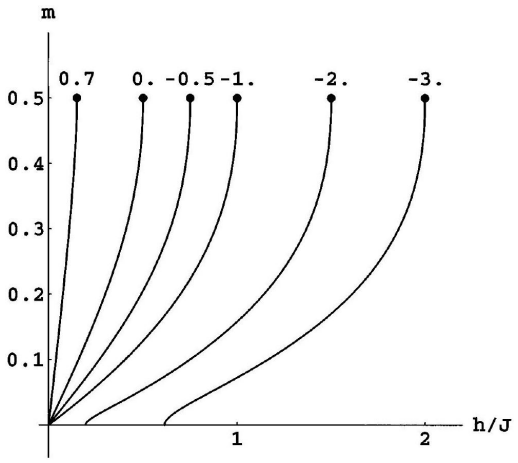


Fig. 4.3. Magnetization curve of the XXZ model at zero temperature for a magnetic field in the z-direction. We take $\Delta = -3, -2, -1, -0.5, 0, 0.7$. At $\Delta < -1$ the system is not magnetized at $h < h_c$.

As will be shown in the next chapter, the ground state of the XXZ model relates to the thermodynamics of the six-vertex model. Especially, the XXZ ground state at $\Delta > 1$ is related to the F model below the transition temperature. P_0 is the spontaneous order of this model. Baxter [10] obtained that

$$P_0 = \left(\prod_1^\infty \frac{1-t^{2n}}{1+t^{2n}}\right)^2, \quad t = \exp(-\phi) \tag{4.59}$$

The result is very simple and coincides with the perturbation expansion from the Ising limit. This is transformed in various forms,

$$P_0 = \prod_{n=1}^\infty \tanh^2 n\phi = \frac{2\left(u'\right)^{1/2} K\left(u'\right)}{\phi} = \frac{2\pi}{\phi}\left[\sum_{n=0}^\infty \exp\left(-\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 \pi^2/\phi\right)\right]^2 \tag{4.60}$$

The last formula converges rapidly for small ϕ.

11.4.8 4.10 Excitations from the ground state

4.10.1 $\Delta < -1$ and the energy gap

In the case of even N, the true ground state at $h = 0$ has $M = N/2$ and quantum numbers I_j given by (4.37),

$$I_j = \frac{N/2-1}{2}, \frac{N/2-3}{2}, \ldots, -\frac{N/2-1}{2} \tag{4.61}$$

This is an Ising-like antiferromagnet. We have a nearly degenerate state with this ground state,

$$I_j = \frac{N/2+1}{2}, \frac{N/2-1}{2}, ..., -\frac{N/2-3}{2} \tag{4.62}$$

The former has total momentum zero, the latter has total momentum π. The latter has slightly higher energy than the former but the difference is $o(1/N)$. In this state k_1 is always π. In the Ising limit ($\Delta \to -\infty$), these two states correspond to the following wave functions:

$$|\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow ...\rangle \pm |\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow ...\rangle.$$

Next we consider the two-holes state, with $M = N/2 - 1$

$$\begin{aligned} I'_j = &\frac{N'}{2}, \frac{N'}{2}-1, ..., \frac{N'}{2}-r+1, \frac{N'}{2}-r-1 \\ &..., \frac{N'}{2}-s+1, \frac{N'}{2}-s-1, -\frac{N'}{2} \end{aligned} \tag{4.63}$$

with $0 \leq r < s \leq N'$. The total momentum is $K = 2\pi(r+s)/N + \pi$. From equation (4.22) we have

$$N\theta_1\left(x'_j, \phi\right) = 2\pi I'_j + \sum_{l \neq r,s} \theta_2\left(x'_j - x'_l, \phi\right) \tag{4.64}$$

Subtracting (4.22) from (4.61) we have

$$\begin{aligned} &2\pi N \mathbf{a}_1\left(x_j\right)\Delta x_j - \sum_{l=1}^{N'-1} 2\pi \mathbf{a}_2\left(x_j - x_l\right)\left(\Delta x_j - \Delta x_l\right) \\ &= \pi\left(\operatorname{sign}\left(x_j - x_r\right) + \operatorname{sign}\left(x_j - x_s\right) - 1\right) - \theta_2\left(x_j - x_{N'}, \phi\right) \end{aligned} \tag{4.65}$$

Putting $J\left(x_j\right) = N\Delta x_j \rho\left(x_j\right)$ yields

$$\begin{aligned} &J(x) + \int_{-Q}^{Q} \mathbf{a}_2(x-y)J(y)\mathrm{d}y \\ &= \frac{1}{2}\left(\operatorname{sign}\left(x - x_r\right) + \operatorname{sign}\left(x - x_s\right)\right) - 1 - \frac{1}{\pi}\tan^{-1}(\tanh\phi\tan(x/2)). \end{aligned} \tag{4.66}$$

The Fourier transform of this yields

$$\begin{aligned} &\left(1 + e^{-2|n|\phi}\right)\tilde{J}(n) \\ &= \begin{cases} \frac{1}{\mathrm{in}}\left[2(-1)^n - e^{inx_r} - e^{inx_s} - (-1)^n\left(1 - e^{-2|n|\phi}\right)\right] & \text{for } n \neq 0 \\ -x_r - x_s - 2\pi & \text{for } n = 0 \end{cases} \end{aligned} \tag{4.67}$$

The excitation energy ΔE becomes:

$$
\begin{aligned}
&-2h+\frac{2\pi J\sinh\phi}{\phi}\left[\mathbf{a}_1\left(x_{N'}\right)-\int_{-Q}^{Q}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\mathbf{a}_1(x)J(x)\mathrm{d}x\right]\\
&=-2h+J\sinh\phi\left[\tanh\frac{\phi}{2}-\sum_{n\neq 0}\frac{e^{-|n|\phi}}{1+e^{-2|n|\phi}}\left[-e^{inx_r}-e^{inx_s}+\right.\right.\\
&\left.\left.(-1)^n\left(1+e^{-2|n|\phi}\right)\right]\right]=-2h+J\sinh\phi\left[1+\sum_{n\neq 0}\frac{e^{inx_r}+e^{inx_s}}{2\cosh n\phi}\right]\\
&=-2h+2\pi J\frac{\sinh\phi}{\phi}\left[\rho_0\left(x_r\right)+\rho_0\left(x_s\right)\right]\\
&=-2h+\frac{J\sinh\phi K(u)}{\pi}\left[\mathrm{dn}\left(\frac{K(u)x_r}{\pi},u\right)+\mathrm{dn}\left(\frac{K(u)x_s}{\pi},u\right)\right] \qquad (4.68)
\end{aligned}
$$

Here the modulus u and the elliptic integrals $K(u)$ and $K'=K\left(u'\right)$ are determined from the parameter ϕ by (4.27). The momentum is given by

$$
\begin{aligned}
q_r=\frac{2\pi r}{N}&=2\pi\int_{x_r}^{Q}\rho_0(x)\mathrm{d}x=\sin^{-1}\mathrm{sn}\left(\frac{K(u)x}{\pi},u\right)\Big|_{x_r}^{Q}\\
&=\frac{\pi}{2}-\sin^{-1}\mathrm{sn}\left(\frac{K(u)x_r}{\pi},u\right) \qquad (4.69)
\end{aligned}
$$

Thus we have

$$
\begin{aligned}
\Delta E&=-2h+\frac{JK\left(u'\right)\sinh\phi}{\phi}\left[\sqrt{1-u^2\cos^2 q_r}+\sqrt{1-u^2\cos^2 q_s}\right]\\
\Delta K&=q_r+q_s-\pi \qquad (4.70)
\end{aligned}
$$

This excitation has $S^z_{\mathrm{total}}=1$. By the unitary transformation U_1 we have the following excitation at $S^z_{\mathrm{total}}=-1$:

$$
\Delta E=2h+\frac{JK\left(u'\right)\sinh\phi}{\phi}\left[\sqrt{1-u^2\cos^2 q_r}+\sqrt{1-u^2\cos^2 q_s}\right] \qquad (4.71)
$$

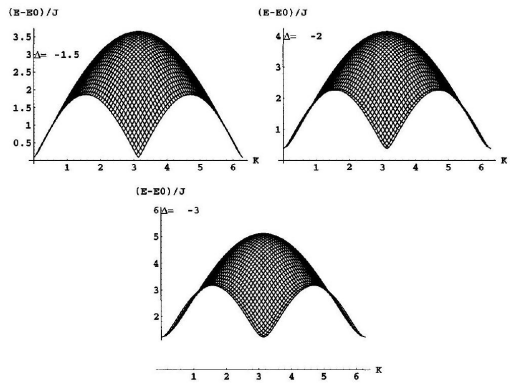


Fig. 4.4. Spinon excitation of the XXZ model at $\Delta=-1.5,\Delta=-2$ and $\Delta=-3$. We put $h=0$.

The spinon spectrum in a zero field is shown in Fig. (4.4). The lowest energy point of (4.71) at $h = 0$ is at $q_r = q_s = 0$,

$$\Delta E = \frac{2JK\left(u'\right)u'\sinh\phi}{\phi} \tag{4.72}$$

The energy gap goes to zero as $\Delta \to 1+$. The excitation spectrum were investigated by des Cloizeaux and Gaudin [20], Johnson, Krinsky and McCoy [44]. Ishimura and Shiba [41] calculated the dynamical correlation function of the finite chains.

4.10.2 Excitations for $-1 < \Delta < 1$

As will be shown in part 2, the XXZ chain has many kinds of string solutions which are dependent on the anisotropy parameter $\Delta = -\cos\gamma$. For the ground state, the x_j s are on the real axis. For equation (4.39) the ground state is given by the set of half integers

$$\{I_j\} = \left\{\frac{N/2-1}{2}, \frac{N/2-3}{2}, ..., -\frac{N/2-1}{2}\right\} \tag{4.73}$$

The simplest excitation is the hole excitation. Taking the quantum number I_j as (4.63) we have the following energy and momentum change:

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \frac{2\pi J\sin\gamma}{\gamma}\left[a(x,1) - \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}a(x,1)J(x)\mathrm{d}x\right] \\
J(x) &+ \int_{-\infty}^{\infty}a(x-y,2)J(y)\mathrm{d}y \\
&= \frac{1}{2}\left(\mathrm{sign}\left(x-x_r\right) + \mathrm{sign}\left(x-x_s\right)\right) - 1 - \frac{\pi-\gamma}{\pi} \\
\Delta K &= 2\pi\left[\int_{x_r}^{\infty}\rho_0(x)\mathrm{d}x + \int_{x_s}^{\infty}\rho_0(x)\mathrm{d}x\right] - \pi
\end{aligned} \tag{4.74}$$

The energy expression is given by

$$\Delta E = \frac{2\pi J\sin\gamma}{\gamma}\left[\rho_0\left(x_r\right) + \rho_0\left(x_s\right)\right] \tag{4.75}$$

At zero field, the ground state $\rho(x)$ is given by (4.43). Thus,

$$\Delta E = \frac{J\pi\sin\gamma}{2\gamma}\left[\sin q_r + \sin q_s\right], \quad \Delta K = q_r + q_s - \pi \tag{4.76}$$

The hole state has almost the same spectrum as the XXX antiferromagnet except for the velocity coefficient. The spinon velocity is given by

$$v_s = \frac{J\pi\sin\gamma}{2\gamma} \tag{4.77}$$

This velocity goes to zero as Δ approaches to 1 . In this limit the dispersion becomes completely flat. This dispersion also resembles (4.70). The main difference between the excitations of the Ising-like XXZ model and the XYlike XXZ model is that the former has a finite energy gap but the latter is gapless.

4.10.3 Spin-wave like excitations for $0 < \Delta < 1$

We assume that there are $N/2-1$ particles on the real axis and 1 particle on the $\Im x = \pi/\gamma$ axis, with γ at $\pi > \gamma > \pi/2$. Then the Bethe-ansatz equation becomes

$$-N\theta\left(y, p_0 - 1\right) = 2\pi J - \sum_{l=1}^{N'-1} \theta\left(y - x_l, p_0 - 2\right) \tag{4.78}$$

$$N\theta\left(x_j, 1\right) = 2\pi I_j - \theta\left(x_j - y, p_0 - 2\right) + \sum_{l=1}^{N'-1} \theta\left(x_j - x_l, 2\right) \tag{4.79}$$

Here $y = \Re x$, J is an integer and I_j are integers (half-odd integers) for odd (even) $N'-1$ and

$$\theta(x, \alpha) \equiv 2\tan^{-1}\left(\frac{\tanh \gamma x/2}{\tan \alpha\gamma/2}\right)$$

We assume a symmetric distribution of the I_j,

$$\frac{N'-2}{2}, \frac{N'-4}{2}, ..., -\frac{N'-2}{2}$$

Then the total momentum is

$$K = \theta\left(y, p_0 - 1\right) - \int \theta'(x, 1) J(x) \mathrm{d}x \tag{4.80}$$

The energy change is

$$\epsilon(y) = \frac{2\pi J \sin\gamma}{\gamma}\left[a\left(y, p_0 - 1\right) - \int_{-\infty}^{\infty} a'(x, 1) J(x) \mathrm{d}x\right]. \tag{4.81}$$

Here

$$a(x, \alpha) \equiv (2\pi)^{-1} \frac{\partial\theta(x, \alpha)}{\partial x}$$

and $J(x)$ is the back flow for this excitation,

$$J(x) + \int a\left(x - x', 2\right) J\left(x'\right) \mathrm{d}x' = -\frac{1}{p_0} + \frac{1}{2\pi}\theta\left(x - y, 2 - p_0\right) \tag{4.82}$$

The solution of this equation is

$$J(x) = -\frac{1}{2\left(p_0 - 1\right)} + \int_0^{x-y} \mathrm{d}t \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi} \frac{\cosh\left(p_0 - 1\right)\omega}{\cosh\omega} e^{i\omega t} \tag{4.83}$$

Then we have

$$\begin{aligned} \epsilon(y) \frac{\gamma}{2\pi J \sin\gamma} &= \frac{1}{2\pi} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y} K(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega e^{i\omega y} \frac{\cosh\left(2 - p_0\right)\omega}{\cosh\omega} \\ &= \frac{1}{4}\left[\operatorname{sech}\frac{\pi}{2}\left(y - i\left(2 - p_0\right)\right) + \operatorname{sech}\frac{\pi}{2}\left(y + i\left(2 - p_0\right)\right)\right] \end{aligned} \tag{4.84}$$

Integrating with respect to y yields

$$\begin{aligned} K &= 2\left[\tan^{-1} e^{\frac{\pi}{2}(y-i(2-p_0))} + \tan^{-1} e^{\frac{\pi}{2}(y+i(2-p_0))}\right] \\ \tan\frac{K}{2} &= \frac{\sin\left(p_0-1\right)\pi/2}{\sinh \pi y/2} \end{aligned} \tag{4.85}$$

We can eliminate y and obtain

$$\epsilon(K) = \frac{\pi J \sin\gamma}{\gamma}\left|\sin\frac{K}{2}\right|\sqrt{1+\cot^2\frac{\left(p_0-1\right)\pi}{2}\sin^2\frac{K}{2}} \tag{4.86}$$

At low momentum this excitation has the same velocity as a spinon excitation. The spinon excitation has periodicity π. But this excitation has periodicity 2π. As Δ goes to $1, \gamma \to \pi$ and $p_0 \to 1$. Then this excitation becomes

$$\epsilon(K) = 2J\sin^2\frac{K}{2} = J(1-\cos K) \tag{4.87}$$

This is the spin wave excitation from the ferromagnetic ground state of the XXX ferromagnet. It should be noted that this excitation exists only for $0 < \Delta < 1$. If we calculate energy and momentum for $-1 < \Delta \leq 0$, we find that the bare energy and momentum are cancelled by the back flow at the ground state. At finite temperature or at finite magnetic field this cancellation is not complete and we can calculate the excitation spectrum.

4.10.4 The spin-wave bound state

A length n string can exist in the ground state of XXZ model, if $\left(p_0-1\right)n < 1$. In the other region the bare momentum and energy cancelled with the back flow. The positions of rapidities are

$$x_j = y + \left[(-1)^n p_0 + (n+1-2j)\right]i \tag{4.88}$$

The bare momentum and energy of this state are

$$\theta\left(y, n\left(p_0-1\right)\right), \quad J\sin\gamma/\gamma\theta'\left(y, n\left(p_0-1\right)\right) \tag{4.89}$$

The back flow density should satisfy

$$\begin{aligned} &J(x) + \int a\left(x-x',\gamma\right)J\left(x'\right)\mathrm{d}x' = -n/p_0 + (2\pi)^{-1}\Theta(x-y) \\ &\Theta(x) = \theta\left(x, p_0-(n-1)\left(p_0-1\right)\right) + \theta\left(x, p_0-(n+1)\left(p_0-1\right)\right) \end{aligned} \tag{4.90}$$

The solution of this equation is

$$J(x) = -\frac{n}{2\left(p_0-1\right)} + \int_0^{x-y}\mathrm{d}t\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}\omega}{2\pi}\frac{\cosh n\left(p_0-1\right)\omega}{\cosh\omega}e^{i\omega t} \tag{4.91}$$

Thus we have

$$\begin{aligned} &\epsilon(y)\frac{\gamma}{2\pi J\sin\gamma} = \frac{1}{2\pi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}K(y) = \int \mathrm{d}\omega e^{i\omega y}\frac{\cosh\left(1-n\left(p_0-1\right)\right)\omega}{\cosh\omega} \\ &= \frac{1}{4}\left[\operatorname{sech}\frac{\pi}{2}\left(y-i\left(1-n\left(p_0-1\right)\right)\right) + \operatorname{sech}\frac{\pi}{2}\left(y+i\left(1-n\left(p_0-1\right)\right)\right)\right] \end{aligned} \tag{4.92}$$

4.10 Excitations from the ground state

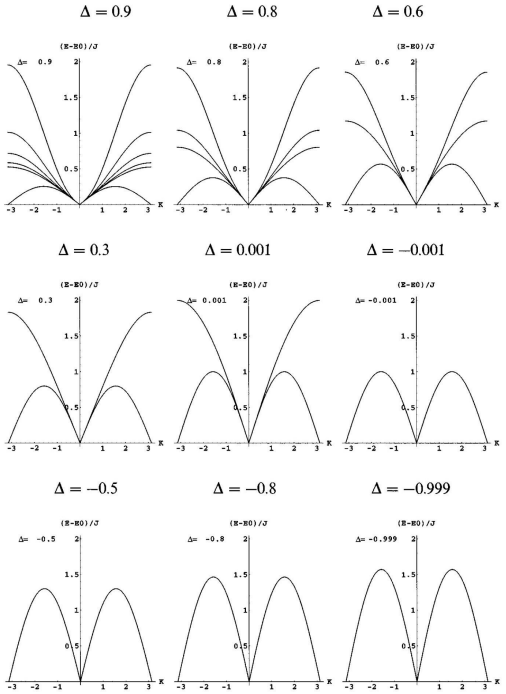


Fig. 4.5. Elementary excitations for various values of Δ from the zero field ground state. If the system is magnetized or the temperature is not zero, the other excitations have finite momentum region also. We put $\Delta = 0.9, 0.8, 0.6, 0.3, 0.001, -0.001, -0.5, -0.8, -0.999$.

We can eliminate y and get

$$\epsilon(K) = \frac{\pi J \sin\gamma}{\gamma} \left|\sin\frac{K}{2}\right| \sqrt{1 + \cot^2 \frac{n\,(p_0 - 1)\,\pi}{2} \sin^2\frac{K}{2}} \tag{4.93}$$

One should note that this excitation exists for $\cos(\pi/(n+1)) < \Delta < 1$. In the limit $\Delta \to 1$ we have $\gamma \to \pi, \quad p_0 \to 1$ and obtain

$$\epsilon(K) = J(1 - \cos k)/n \tag{4.94}$$

Thus we have the spinon excitation, spin-wave excitation and bound state excitation for the ground state of the XXZ model for $|\Delta| < 1$. All these excitations are gapless and have a common low-momentum group velocity. These excitations are shown in Figs. (4.5).

In the case of the XYZ model there are corresponding excitations, but these are all massive and the system has the energy gap.

The selection rule for the length and parity of strings will be discussed in a later section.

11.5 XYZ and eight-vertex models

11.5.1 5.1 Transfer matrix of the eight-vertex model

5.1.1 Relation between the six-vertex model and the XXZ model

Here we should consider the partition function of a two-dimensional classical model. Consider a square lattice with $N \times M$ sites and six kinds of vertices as shown in Fig. (5.1) The Boltzmann weights for a vertex are assumed to be $w_1, w_2, w_3, w_4, w_5, w_6$. The Boltzmann weight of one configuration is $W = w_1^{N_1} w_2^{N_2} w_3^{N_3} w_4^{N_4} w_5^{N_5} w_6^{N_6}$. The partition function is given by the sum of Boltzmann weights of all configurations,

$$Z = \sum_{\text{conf}} W_{\text{conf}} \tag{5.1}$$

This partition function is the trace of the product of M transfer matrices,

$$Z = \mathrm{Tr}^M \tag{5.2}$$

Hereafter we put $w_1 = w_2 = a, w_3 = w_4 = b$ and $w_5 = w_6 = c$ for simplicity. The transfer matrix $\mathbf{T}$ is a $2^N \times 2^N$ matrix given by

$$\begin{aligned}&\mathbf{T}\left(\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_N | \sigma_1', \sigma_2', ..., \sigma_N'\right) \\ &= \sum_{\tau_1} \sum_{\tau_2} ... \sum_{\tau_N} R\left(\sigma_1, \sigma_1'\right)_{\tau_N, \tau_1} R\left(\sigma_2, \sigma_2'\right)_{\tau_1, \tau_2} ... R\left(\sigma_N, \sigma_N'\right)_{\tau_{N-1}, \tau_N}\end{aligned} \tag{5.3}$$

This matrix element can be written as the trace of products of 2×2 matrices,

$$\mathbf{T}\left(\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_N | \sigma_1', \sigma_2', ..., \sigma_N'\right) = \mathrm{Tr}\, \mathbf{R}\left(\sigma_1, \sigma_1'\right) \mathbf{R}\left(\sigma_2, \sigma_2'\right) ... \mathbf{R}\left(\sigma_N, \sigma_N'\right) \tag{5.4}$$

Here we have four kinds of matrices,

$$\begin{aligned}\mathbf{R}(++) &= \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}(+-) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ c & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{R}(-+) &= \begin{pmatrix} 0 & c \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}(--) = \begin{pmatrix} b & 0 \\ 0 & a \end{pmatrix}\end{aligned} \tag{5.5}$$

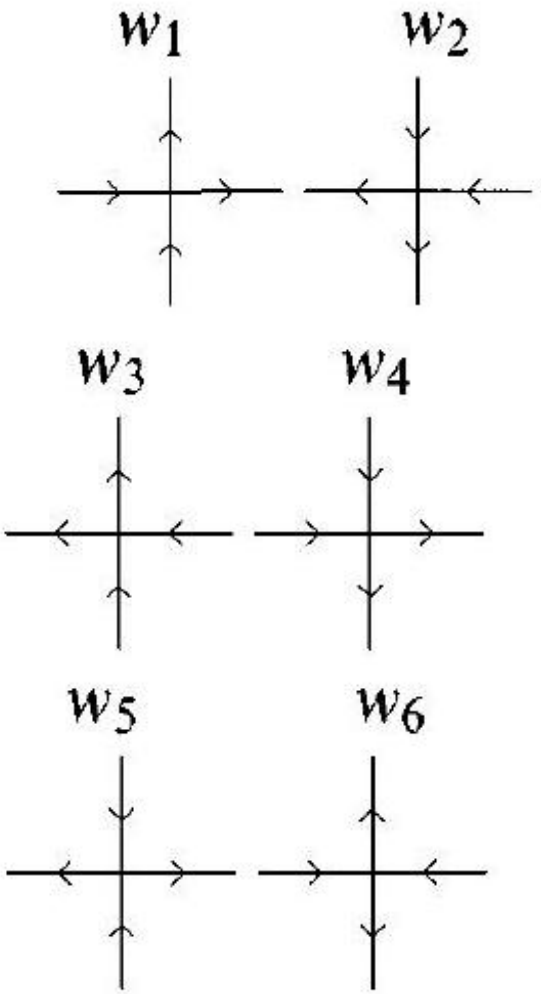


Fig. 5.1. Vertices and their Boltzman weights of the six-vertex model.

The problem of the thermodynamics of an infinite M system is to calculate the largest eigenvalue of the transfer matrix $\mathbf{T}$,

$$Z = \sum_{l=1}^{2^N} \lambda_l^M \tag{5.6}$$

The free energy per site is

$$f = -\lim_{M\to\infty} \frac{T}{NM} \ln Z = -\frac{T}{N} \ln \lambda_1 \tag{5.7}$$

Here T is the temperature.

One trivial eigenstate of this matrix is $|\uparrow, ..., \uparrow\rangle$ with eigenvalue $a^N + b^N$. The next simplest solution is the state with one down spin. Two transfer matrices $\mathbf{T}(a, b, c)$ and $\mathbf{T}(a', b', c')$ commute if

$$\frac{a^2 + b^2 - c^2}{2ab} = \frac{a'^2 + b^2 - c^2}{2a'b'} \tag{5.8}$$

To ensure the commutation, a, b and c are parametrized as follows,

$$a = \rho \sin(v + \eta), \quad b = \rho \sin(v - \eta), \quad c = \rho \sin 2\eta \tag{5.9}$$

ρ and v might be different but $\cos 2\eta$ must be common for a, b, c and a', b', c' to commute $\mathbf{T}(a, b, c)$ and $\mathbf{T}(a', b', c')$. Then these transfer matrices $\mathbf{T}(v)$ have the common set of eigenvectors. One can construct another series of matrices $\mathbf{Q}(v)$ which satisfy

$$\mathbf{T}(v)\mathbf{Q}(v) = \phi(v - \eta)\mathbf{Q}(v + 2\eta) + \phi(v + \eta)\mathbf{Q}(v + 2\eta) \tag{5.10}$$

$$[\mathbf{T}(v), \mathbf{Q}(v')] = [\mathbf{Q}(v), \mathbf{Q}(v')] = 0, \quad \phi(v) = (\rho \sin(v))^N \tag{5.11}$$

As $\mathbf{T}$ and $\mathbf{Q}$ always commute, they are diagonalized by a certain linear transformation which is independent of the parameter v. As all elements of $\mathbf{T}(v)$ and $\mathbf{Q}(v)$ are entire functions of v on the complex plane, diagonal elements of $\mathbf{T}$ and $\mathbf{Q}$ must be so as well. Thus we have an equation for one diagonal element in the expression:

$$T(v)Q(v) = \phi(v - \eta)Q(v + 2\eta) + \phi(v + \eta)Q(v + 2\eta) \tag{5.12}$$

Moreover they must be periodic functions with period 2π. Assume that $Q(v)$ has n zeros in the region $-\pi < \Re v < \pi$,

$$Q(v_j) = 0, j = 1, 2, ..., n, \quad Q(v) = C \prod_{l=1}^{n} \sin(v - v_l) \tag{5.13}$$

Putting $v = v_j$ in (5.12) we have

$$\left[\frac{\sin(v_j + \eta)}{\sin(v_j - \eta)}\right]^N = -\prod_{l=1}^{n} \frac{\sin(v_j - v_l + 2\eta)}{\sin(v_j - v_l - 2\eta)}, j = 1, 2, ..., n \tag{5.14}$$

The corresponding eigenvalue is given by

$$T(v) = \rho^N \left[\sin^N(v-\eta) \prod_{j=1}^{n} \frac{\sin(v - v_j + 2\eta)}{\sin(v - v_j)} + \sin^N(v+\eta) \prod_{j=1}^{n} \frac{\sin(v - v_j - 2\eta)}{\sin(v - v_j)} \right] \tag{5.15}$$

The $\mathbf{R}$ matrix is represented as follows:

$$\begin{aligned} &\mathbf{R}(\sigma_l, \sigma'_l)_{\tau_{l-1},\tau_l} = \\ &\quad a\left(\delta_{\sigma_l+}\delta_{\sigma'_l+}\delta_{\tau_{l-1}+}\delta_{\tau_l+} + \delta_{\sigma_l-}\delta_{\sigma'_l-}\delta_{\tau_{l-1}-}\delta_{\tau_l-}\right) \\ &+ b\left(\delta_{\sigma_l+}\delta_{\sigma'_l+}\delta_{\tau_{l-1}-}\delta_{\tau_l-} + \delta_{\sigma_l-}\delta_{\sigma_{\sigma'_1}}\delta_{\tau_{l-1}+}\delta_{\tau_l+}\right) \\ &+ c\left(\delta_{\sigma_l+}\delta_{\sigma'_l-}\delta_{\tau_{l-1}+}\delta_{\tau_l-} + \delta_{\sigma_l-}\delta_{\sigma'_l+}\delta_{\tau_{l-1}-}\delta_{\tau_l+}\right) \end{aligned} \tag{5.16}$$

Let us consider the transfer matrix at $v = \eta$. Here we have $a = c, b = 0$ and $\mathbf{R}(\sigma_l, \sigma'_l)_{\tau_{l-1},\tau_l} = a\delta_{\sigma_l,\tau_{l-1}}\delta_{\sigma'_l,\tau_l}$. In this case

$$\langle \sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_N | \mathbf{T}(\eta) | \sigma'_1, \sigma'_2, ..., \sigma'_N \rangle = a^N \delta_{\sigma'_1\sigma_2}\delta_{\sigma'_2\sigma_3}...\delta_{\sigma'_N\sigma_1} \tag{5.17}$$

This means that the transfer matrix is merely the right-ward shift operator times a^N. Then the total momentum K of an eigenstate is given by

$$\exp iK = a^{-n}T(\eta) = \prod_{j=1} \frac{\sin(v_j + \eta)}{\sin(v_j - \eta)} \tag{5.18}$$

Now let us consider $\mathbf{T}'(\eta)\mathbf{T}^{-1}(\eta)$,

$$\begin{aligned} &\langle\sigma| \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\mathbf{T}(v)\Big|_{v=\eta} |\sigma'\rangle = \sum_l \rho^N (\sin 2\eta)^{N-1} \prod_{i\neq l-1,l} \delta_{\sigma'_i,\sigma_{i+1}} [\cos 2\eta \\ &\left(\delta_{\sigma_l+}\delta_{\sigma'_l+}\delta_{\sigma'_{l-1}+}\delta_{\sigma_{l+1}+} + \delta_{\sigma_l-}\delta_{\sigma'_l-}\delta_{\sigma'_{l-1}-}\delta_{\sigma_{l+1}-}\right) \\ &+ \left(\delta_{\sigma_l+}\delta_{\sigma'_l+}\delta_{\sigma'_{l-1}-}\delta_{\sigma_{l+1}-} + \delta_{\sigma_l-}\delta_{\sigma'_l-}\delta_{\sigma'_{l-1}}\delta_{\sigma_{l+1}+}\right)\Big] \end{aligned} \tag{5.19}$$

$$\langle\sigma'| \mathbf{T}^{-1}(\eta) |\sigma''\rangle = (\rho \sin 2\eta)^{-N} \prod_i \delta_{\sigma'_i,\sigma''_{i+1}} \tag{5.20}$$

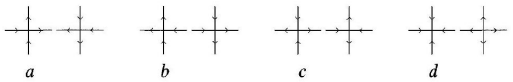


Fig. 5.2. Vertices and Boltzmann weights of the eight-vertex model.

Thus we have

$$\begin{aligned} &\langle\sigma| \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\mathbf{T}(v)\Big|_{v=\eta} \mathbf{T}^{-1}(\eta) |\sigma''\rangle = (\sin 2\eta)^{-1} \sum_l \prod_{i\neq l,l+1} \delta_{\sigma_i,\sigma''_i} \\ &\times \left[\cos 2\eta \left(\delta_{\sigma_l,+}\delta_{\sigma''_{l+1}}\delta_{\sigma''_l+}\delta_{\sigma_{l+1}+} + \delta_{\sigma_l-}\delta_{\sigma''_{l+1}}\delta_{\sigma''_l-}\delta_{\sigma_{l+1},-}\right)\right. \\ &\left. + \left(\delta_{\sigma_l+}\delta_{\sigma''_{l+1}+}\delta_{\sigma''_l-}\delta_{\sigma_{l+1}-} + \delta_{\sigma_l-}\delta_{\sigma''_{l+1}-}\delta_{\sigma''_l+}\delta_{\sigma_{l+1}+}\right)\right] \\ &= \frac{1}{2}(\sin 2\eta)^{-1} \sum_l \left[\cos 2\eta \left(1 + \sigma^z_l\sigma^z_{l+1}\right) + \sigma^x_l\sigma^x_{l+1} + \sigma^y_l\sigma^y_{l+1}\right] \end{aligned} \tag{5.21}$$

This is just the Hamiltonian of the XXZ model plus a constant. Thus the energy eigenvalue of the Hamiltonian

$$\mathscr{H} = -J\sum_{l=1}^{N} S_l^x S_{l+1}^x + S_l^y S_{l+1}^y + \Delta S_l^z S_{l+1}^z \tag{5.22}$$

is given by

$$\begin{aligned} E &= -\frac{J}{2}\sin 2\eta \frac{d}{dv}\ln T(v)\Big|_{v=\eta} - \frac{JN\Delta}{4} \\ &= -\frac{JN\Delta}{4} - J\sin 2\eta \sum_{j=1}^{n} \frac{\sin 2\eta}{\cos 2\eta - \sin 2v} \end{aligned} \tag{5.23}$$

If we put $\eta = i\phi/2, v_j = \phi x_j/2$, equation (5.14) coincides with (4.11). The energy eigenvalue also coincides with (4.6) at $h = 0$.

5.1.2 The eight-vertex model and the XYZ model

The exact solution of the eight-vertex model was found by Baxter [8,9]. In eight-vertex model vertices shown in Fig. (5.2) are possible. Here we have four kinds of matrices,

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(++) &= \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}(+-) = \begin{pmatrix} 0 & d \\ c & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{R}(-+) &= \begin{pmatrix} 0 & c \\ d & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}(--) = \begin{pmatrix} b & 0 \\ 0 & a \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{5.24}$$

In this case two transfer matrices, $\mathbf{T}(a,b,c,d)$ and $\mathbf{T}\left(a',b',c',d'\right)$, commute with each other if

$$\frac{a^2+b^2-c^2-d^2}{2(ab-cd)} = \frac{a^2+b^2-c^2-d^2}{2\left(a'b'-c'd'\right)} \tag{5.25}$$

$$ab/cd = a'b'/c'd' \tag{5.26}$$

Details are in Appendix C. This condition is parametrized by Jacobian elliptic theta functions,

$$\begin{aligned} a &= \rho\Theta(2\eta)\Theta(v-\eta)H(v+\eta) \\ b &= \rho\Theta(2\eta)H(v-\eta)\Theta(v+\eta) \\ c &= \rho H(2\eta)\Theta(v-\eta)\Theta(v+\eta) \\ d &= \rho H(2\eta)H(v-\eta)H(v+\eta) \end{aligned} \tag{5.27}$$

Here $H(x)$ and $\Theta(x)$ are

$$\begin{aligned} H(x) &\equiv 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}q^{n(n-1)+1/4}\sin(2n-1)\frac{\pi x}{2K} \\ \Theta(x) &\equiv 1+2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n q^{n^2}\cos\frac{n\pi x}{K}, \quad q \equiv \exp\left(-\frac{\pi K'}{K}\right) \end{aligned} \tag{5.28}$$

These functions have the following properties and are doubly quasi-periodic on the complex plane,

$$\begin{aligned} H(x) &= -H(x+2K) = -iq^{1/4}e^{i\pi x/2K}\Theta\left(x+iK'\right) \\ &= -qe^{i\pi x/K}H\left(x+2iK'\right), \\ \Theta(x) &= \Theta(x+2K) = -iq^{1/4}e^{i\pi x/2K}H\left(x+iK'\right) \\ &= -qe^{i\pi x/K}\Theta\left(x+2iK'\right). \end{aligned} \tag{5.29}$$

The modulus k and parameter η are determined by

$$\begin{aligned} &k = \frac{1-l}{1+l}, \quad l \equiv \sqrt{\frac{A_z^2-A_y^2}{A_z^2-A_x^2}} \\ &\mathrm{sn}^2(2\eta) = -\left(\frac{\sqrt{A_z^2-A_x^2}+\sqrt{A_z^2-A_y^2}}{A_x+A_y}\right)^2 \\ &A_z \equiv a^2+b^2-c^2-d^2, A_y \equiv 2(ab+cd), A_x \equiv 2(ab-cd) \end{aligned} \tag{5.30}$$

One can construct the matrix $\mathbf{Q}(v)$ which satisfies

$$\begin{aligned} &\mathbf{T}(v)\mathbf{Q}(v) = \phi(v+\eta)\mathbf{Q}(v-2\eta) + \phi(v-\eta)\mathbf{Q}(v+2\eta) \\ &\phi(v) = (\rho\Theta(0)H(v)\Theta(v))^N \\ &[\mathbf{T}(v), \mathbf{Q}(v)] = [\mathbf{Q}(v), \mathbf{Q}\left(v'\right)] = 0 \end{aligned} \tag{5.31}$$

Then $\mathbf{T}(v)$ and $\mathbf{Q}(v)$ are diagonalized at the same time. Details are in Appendix D. An eigenvalue of $\mathbf{Q}(v)$ is factorized as follows,

$$Q(v) = \exp\left(-\frac{iv\pi v}{2K}\right)\prod_{j=1}^{N/2}\mathrm{h}\left(v-w_j\right), \quad \mathrm{h}(x) \equiv H(x)\Theta(x) \tag{5.32}$$

The sum of the w_j s should satisfy

$$\sum_{j=1}^{N/2} w_j = -K\left(v'' + N/2 + \text{ even integer }\right) + ivK'/2 \tag{5.33}$$

Here v is an even (odd) integer if $N/2$ minus the number of down spins is even (odd). v'' is an even (odd) integer if the eigenstate is symmetric (antisymmetric) for reversing up-spin and down-spin. We obtain transcendental equations for the w_j s,

$$0 = \phi\left(w_j+\eta\right)Q\left(w_j-2\eta\right) + \phi\left(w_j-\eta\right)Q\left(w_j+2\eta\right)$$

or

$$\left(\frac{\mathrm{h}\left(w_l+\eta\right)}{\mathrm{h}\left(w_l-\eta\right)}\right)^N = -e^{-2iv\pi\eta/K}\prod_{j=1}^{N/2}\frac{\mathrm{h}\left(w_l-w_j+2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(w_l-w_j-2\eta\right)} \tag{5.34}$$

The corresponding eigenvalue of $\mathrm{T}(v)$ is given by

$$T(v)=\phi(v+\eta)e^{i\pi v\eta/K}\prod_{l=1}^{N/2}\frac{\mathrm{h}\left(v-w_l-2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(v-w_l\right)}$$
$$+\phi(v-\eta)e^{-i\pi v\eta/K}\prod_{l=1}^{N/2}\frac{\mathrm{h}\left(v-w_l+2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(v-w_l\right)} \tag{5.35}$$

At $v=\eta$ we have $b=d=0, a=c$ and therefore

$$\begin{aligned}&\langle\sigma_1,\sigma_2,...,\sigma_N|\,\mathbf{T}(\eta)\,|\sigma_1',\sigma_2',...,\sigma_N'\rangle\\ =&(\rho\Theta(0)\mathrm{h}(2\eta))^N\delta_{\sigma_1'\sigma_2}\delta_{\sigma_2'\sigma_3}...\delta_{\sigma_N'\sigma_1}\end{aligned} \tag{5.36}$$

The logarithmic derivative is

$$\begin{aligned}&\langle\sigma|\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\mathbf{T}(v)\Big|_{v=\eta}\mathbf{T}^{-1}(\eta)\,|\sigma''\rangle=\sum_l\prod_{i\neq l,l+1}\delta_{\sigma_i,\sigma_i''}\\ &\times\Big[p_1\left(\delta_{\sigma_l+}\delta_{\sigma_{l+1}''}+\delta_{\sigma_l''}+\delta_{\sigma_{l+1}+}+\delta_{\sigma_l-}\delta_{\sigma_{l+1}''}-\delta_{\sigma_l''-}\delta_{\sigma_{l+1}-}\right)\\ &+p_2\left(\delta_{\sigma_l+}\delta_{\sigma_{l+1}''}+\delta_{\sigma_l''}-\delta_{\sigma_{l+1}-}+\delta_{\sigma_l-}\delta_{\sigma_{l+1}''}-\delta_{\sigma_l''+}\delta_{\sigma_{l+1}+}\right)\\ &+p_3\left(\delta_{\sigma_l+}\delta_{\sigma_{l+1}''}-\delta_{\sigma_l''+}\delta_{\sigma_{l+1}-}+\delta_{\sigma_l-}\delta_{\sigma_{l+1}''}-\delta_{\sigma_l''+}\delta_{\sigma_{l+1}+}\right)\\ &+p_4\left(\delta_{\sigma_l+}\delta_{\sigma_{l+1}''}-\delta_{\sigma_l''}-\delta_{\sigma_{l+1}+}+\delta_{\sigma_l-}\delta_{\sigma_{l+1}''}+\delta_{\sigma_l''+}\delta_{\sigma_{l+1}-}\right)\Big]\end{aligned} \tag{5.37}$$

where p_1,p_2,p_3,p_4 are the logarithmic derivatives of a,b,c,d,

$$p_1=\frac{H'(2\eta)}{H(2\eta)},p_2=\frac{H'(0)\Theta(2\eta)}{H(2\eta)\Theta(0)},p_3=\frac{\Theta'(2\eta)}{\Theta(2\eta)},p_4=\frac{H'(0)H(2\eta)}{\Theta(2\eta)\Theta(0)} \tag{5.38}$$

In Pauli matrix representation (5.37) becomes

$$\sum_l\left[\frac{p_1+p_3}{2}+\frac{p_1-p_3}{2}\sigma_l^z\sigma_{l+1}^z+\frac{p_2-p_4}{2}\sigma_l^y\sigma_{l+1}^y+\frac{p_2+p_4}{2}\sigma_l^x\sigma_{l+1}^x\right] \tag{5.39}$$

Moreover from (5.38) we have

$$p_1+p_3=\frac{\mathrm{h}'(2\eta)}{\mathrm{h}(2\eta)},p_1-p_3=\frac{\mathrm{cn}(2\eta)\mathrm{dn}(2\eta)}{\mathrm{sn}(2\eta)},p_2\pm p_4=\frac{1}{\mathrm{sn}(2\eta)}\pm k\,\mathrm{sn}(2\eta) \tag{5.40}$$

Then the eigenvalue of the XYZ Hamiltonian

$$\mathscr{H}=-\sum_l J_z\left[S_l^zS_{l+1}^z+\frac{1-k\mathrm{sn}^2 2\eta}{\mathrm{cn}\,2\eta\mathrm{dn}2\eta}S_l^yS_{l+1}^y+\frac{1+k\mathrm{sn}^2 2\eta}{\mathrm{cn}\,2\eta\mathrm{dn}2\eta}S_l^xS_{l+1}^x\right] \tag{5.41}$$

is given by

$$\begin{aligned}E=&-\frac{J_z}{2}\frac{\mathrm{sn}2\eta}{\mathrm{cn}\,2\eta\,\mathrm{dn}\,2\eta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}\ln T(v)\Big|_{v=\eta}\\ =&-\frac{J_z}{2}\frac{\mathrm{sn}2\eta}{\mathrm{cn}\,2\eta\,\mathrm{dn}\,2\eta}\sum_{j=1}^{N/2}\left[\frac{\mathrm{h}'\left(w_j-\eta\right)}{\mathrm{h}\left(w_j-\eta\right)}-\frac{\mathrm{h}'\left(w_j+\eta\right)}{\mathrm{h}\left(w_j+\eta\right)}+\frac{\mathrm{h}'(2\eta)}{\mathrm{h}(2\eta)}\right]\end{aligned} \tag{5.42}$$

From (5.36) we find the shift operator is given by

$$\delta_{\sigma_1'\sigma_2}\delta_{\sigma_2'\sigma_3}...\delta_{\sigma_N'\sigma_1} = \frac{1}{\phi(2\eta)}\mathbf{T}(\eta) \tag{5.43}$$

Using (5.35) we find that the total momentum K is given by

$$e^{iK} = e^{i\pi v\eta/K(k)}\prod_{l=1}^{N/2}\frac{\mathrm{h}\left(w_l+\eta\right)}{\mathrm{h}\left(w_l-\eta\right)} \tag{5.44}$$

Thus one can calculate the energy of the XYZ model in the same way as the XXZ Hamiltonian. But the solution of the XYZ model with a non-zero magnetic field is not known.

11.5.2 5.2 The symmetry of the XYZ model

Here we consider the symmetry of the following Hamiltonian,

$$\mathscr{H} = -\sum_{l=1}^{N} J_x S_l^x S_{l+1}^x + J_y S_l^y S_{l+1}^y + J_z S_l^z S_{l+1}^z \tag{5.45}$$

We assume N is even. By the transformation

$$U_2\mathscr{H}U_2^{-1}, \quad U_2 = \prod_{l=\text{ even}} 2S_l^z$$

we have $\mathscr{H}\left(J_x,J_y,J_z\right)\to\mathscr{H}\left(-J_x,-J_y,J_z\right)$. In the same way we have $\mathscr{H}\left(J_x,J_y,J_z\right)\to\mathscr{H}\left(J_x,-J_y,-J_z\right)$ and $\mathscr{H}\left(J_x,J_y,J_z\right)\to\mathscr{H}\left(J_x,-J_y,-J_z\right)$. Specifically the energy spectrum of this Hamiltonian is unchanged on reversing the signs of two J_α s. It is evident that the spectrum is unchanged under exchanging J_αs. Then it is sufficient to treat only the case $J_z\geq J_y\geq|J_x|\geq 0$. Comparing (5.41) and (5.45) we can determine k and η,

$$k = \frac{1-l}{1+l}, \quad l = \sqrt{\frac{J_z^2-J_y^2}{J_z^2-J_x^2}} \tag{5.46}$$

$$\mathrm{sn}^2\,2\eta = -\frac{1}{k}\frac{J_y-J_x}{J_y+J_x} = -\left(\frac{\sqrt{J_z^2-J_x^2}+\sqrt{J_z^2-J_y^2}}{J_y+J_x}\right)^2 \tag{5.47}$$

In the case of the Ising-like XXZ model ($|\Delta|>1$), $J_z=J\Delta$ and $J_y=J_x=J$. Then we have $k=0, 2\eta=i\cosh^{-1}\Delta$. In the case of the XY-like XXZ model ($|\Delta|<1$), we have $k=1, 2\eta=i\mathrm{arccos}\Delta$. Thus the zero field XXZ model is included as a special case of the XYZ model.

11.5.3 5.3 Modulus l and modulus k

In previous sections we used modulus k. But one can use l, defined in (5.46). We have the following relation:

$$\frac{K_k'}{K_k} = 2\frac{K_l}{K_l'}, K_k = \frac{1+l}{2}K_l', K_k' = (1+l)K_l \tag{5.48}$$

The function $\mathrm{h}(x)=H(x)\Theta(x)$ has zeros at $x=2mK_k+inK_k'$. On the other hand $H_{l'}(x)$ has zeros at $x=2mK_l'+2inK_l$. Then $H_{l'}\left(\frac{2x}{1+l}\right)$ has common zeros with $h(x)$. One can show that

$$\begin{aligned}\mathrm{h}(x) &= \sqrt{\frac{l'K_{l'}}{\pi}} H_{l'}\left(\frac{2x}{1+l}\right) \\ &= -i\sqrt{\frac{l'K_l}{\pi}} \exp\left(-\frac{\pi x^2}{K_l K_l'(1+l)^2}\right) H_l\left(\frac{2ix}{1+l}\right)\end{aligned} \tag{5.49}$$

Next we consider the function $\mathrm{sn}(x)/(\mathrm{cn}(x)\,\mathrm{dn}(x))$. This function has poles at $(2m-1)K + inK'$ with residue $(-1)^m$. On the other hand the function $\mathrm{sn}(x)$
has poles at $2mK + i(2n+1)K'$ with residue $(-1)^m/k$. Thus we have

$$\frac{\mathrm{sn}(x,k)}{\mathrm{cn}(x,k)\,\mathrm{dn}(x,k)} = \frac{1+l}{2i}\,\mathrm{sn}\left(\frac{2ix}{1+l}, l\right) \tag{5.50}$$

Using $\mathrm{cn}(x,l) = \sqrt{1-\mathrm{sn}^2(x,l)}, \mathrm{dn}(x,l) = \sqrt{1-l^2\mathrm{sn}^2(x,l)}$ we have

$$\mathrm{cn}\left(\frac{2ix}{1+l}, l\right) = \frac{1+k\,\mathrm{sn}^2(x,k)}{\mathrm{cn}(x,k)\,\mathrm{dn}(x,k)}, \mathrm{dn}\left(\frac{2ix}{1+l}, l\right) = \frac{1-k\,\mathrm{sn}^2(x,k)}{\mathrm{cn}(x,k)\,\mathrm{dn}(x,k)} \tag{5.51}$$

We define the following parameters:

$$\zeta = K_l + \frac{2i\eta}{1+l}, \quad x_j = \frac{2w_j}{\zeta(1+l)}, \quad Q = K_l'/\zeta \tag{5.52}$$

Then equations (5.41) and (5.34) become

$$\mathscr{H} = -\sum_l J_z\left[S_l^z S_{l+1}^z + \mathrm{dn}\,2\zeta S_l^y S_{l+1}^y - \mathrm{cn}\,2\zeta S_l^x S_{l+1}^x\right] \tag{5.53}$$

$$\left(\frac{H_l\left(i\zeta\left(x_l+i\right)\right)}{H_l\left(i\zeta\left(x_l-i\right)\right)}\right)^N = -e^{-2\pi i v'/p_0}\prod_{j=1}^{N/2}\frac{H_l\left(i\zeta\left(x_l-x_j+2i\right)\right)}{H_l\left(i\zeta\left(x_l-x_j-2i\right)\right)} \tag{5.54}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{N/2}\zeta x_\alpha = K_l' v' + iK_l v \tag{5.55}$$

Substituting (5.49) into (5.44), we have the total momentum

$$K = \frac{\pi v'}{p_0} + \sum_{\alpha=1}^{N/2}\left(\frac{H_l\left(i\left(x_\alpha+i\right)\right)}{H_l\left(i\left(x_\alpha-i\right)\right)}\right) \tag{5.56}$$

Equation (5.42) is

$$E = -\frac{J_z\,\mathrm{sn}(2\zeta)}{2}\sum_{j=1}^{N/2} g\left(x_j\right) \tag{5.57}$$

$$g(x) \equiv \frac{H'(i\zeta(x-i))}{H(i\zeta(x-i))} - \frac{H'(i\zeta(x+i))}{H(i\zeta(x+i))} - \frac{H'(2\zeta)}{H(2\zeta)} \tag{5.58}$$

The function $g(x)$ has poles at $x = \pm i + \left(2mK_l' + 2inK_l\right)/\zeta$ with residue $\mp i\zeta^{-1}$ and is doubly periodic. On the other hand the function

$$b(x) \equiv \frac{2\,\mathrm{sn}\,\zeta\,\mathrm{cn}\,\zeta\,\mathrm{dn}\,\zeta}{\mathrm{sn}^2\,\zeta - \mathrm{sn}^2(i\zeta x)} \tag{5.59}$$

is also such a function. Then $g(x) - b(x)$ is a doubly periodic function with no singularity. By the Liouville theorem this must be a constant as a function
of x. Putting $x = 0$ this constant is again a function of ζ,

$$2\frac{H'(\zeta)}{H(\zeta)} - \frac{H'(2\zeta)}{H(2\zeta)} - 2\frac{\mathrm{cn}\zeta\mathrm{dn}\zeta}{\mathrm{sn}\,\zeta} \tag{5.60}$$

This has periodicity $2K, i2K'$ and poles at $0, K, iK', K + iK'$ with residues $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}$, respectively. On the other hand the poles and residues of

$$(\ln(\mathrm{sn}\,\zeta))' = \frac{\mathrm{cn}\,\zeta\,\mathrm{dn}\,\zeta}{\mathrm{sn}\,\zeta}$$

are $0, iK'$ and $1, -1$. The poles and residues of

$$(\ln(\mathrm{cn}\,\zeta))' = -\frac{\mathrm{sn}\,\zeta\,\mathrm{dn}\,\zeta}{\mathrm{cn}\,\zeta}$$

are K, iK' and $1, -1$. The poles and residues of

$$(\ln(\mathrm{dn}\,\zeta))' = -l^2\frac{\mathrm{sn}\,\zeta\mathrm{cn}\zeta}{\mathrm{dn}\,\zeta}$$

are $iK', K + iK'$ and $-1, 1$. Then we find that the following quantity is a constant:

$$(5.60) + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{cn}\,\zeta\,\mathrm{dn}\,\zeta}{\mathrm{sn}\,\zeta} - \frac{\mathrm{sn}\,\zeta\,\mathrm{dn}\,\zeta}{\mathrm{cn}\,\zeta} - l^2\frac{\mathrm{sn}\,\zeta\,\mathrm{cn}\,\zeta}{\mathrm{dn}\,\zeta}\right) \tag{5.61}$$

This must be an odd function of ζ and therefore must be zero. Then we have finally

$$\begin{aligned} g(x) &= \frac{2\,\mathrm{sn}\,\zeta\,\mathrm{cn}\,\zeta\,\mathrm{dn}\,\zeta}{\mathrm{sn}^2\,\zeta - \mathrm{sn}^2(i\zeta x)} - \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{cn}\,\zeta\,\mathrm{dn}\,\zeta}{\mathrm{sn}\,\zeta} - \frac{\mathrm{sn}\,\zeta\,\mathrm{dn}\,\zeta}{\mathrm{cn}\,\zeta} - l^2\frac{\mathrm{sn}\,\zeta\,\mathrm{cn}\,\zeta}{\mathrm{dn}\,\zeta}\right) \\ &= b(x) + \frac{1}{\mathrm{sn}\,2\zeta} - \frac{\mathrm{cn}\,\zeta\,\mathrm{dn}\,\zeta}{\mathrm{sn}\,\zeta} = b(x) + \frac{1}{\mathrm{sn}\,2\zeta} - \frac{1}{2}(b(0) + b(Q)) \end{aligned} \tag{5.62}$$

Then (5.57) becomes

$$E = -\frac{NJ_z}{4}\left[1 - \frac{\mathrm{sn}\,2\zeta}{2}(b(0) + b(Q))\right] - \frac{J_z\,\mathrm{sn}\,2\zeta}{2}\sum_{l=1}^{N/2} b\,(x_l) \tag{5.63}$$

5.4 The case $J_x = 0$
In this case we have $\mathrm{cn}\,2\zeta = 0$ and $2\zeta = K_l$. The r.h.s. of (5.54) becomes

$$H_l(i\zeta(x + 2i))/H_l(i\zeta(x - 2i)) = -1$$

Then equation (5.54) becomes very simple,

$$\left(\frac{H_l\left(i\frac{K}{2}\,(x_\alpha + i)\right)}{H_l\left(i\frac{K}{2}\,(x_\alpha - i)\right)}\right)^N = -(-1)^{v''} \tag{5.64}$$

This is equivalent to

$$\left(\sqrt{l'}\,\mathrm{tn}\left(\frac{K}{2}\,(1 - ix_\alpha, l)\right)\right)^N = -(-1)^{v''} \tag{5.65}$$

Thus we have

$$\mathrm{tn}\left(\frac{K}{2}(1-ix_\alpha)\right) = (l')^{-1/2}\, e^{-iq_\alpha}, \quad q_\alpha \equiv \frac{\pi}{N}(1+v''+2I_\alpha) \tag{5.66}$$

where I_α is some integer. This yields

$$\mathrm{sn}\,(iKx_\alpha/2) = \frac{\sqrt{l'+e^{2iq_\alpha}} - \mathrm{sign}\,(\cos q_\alpha)\sqrt{l'+e^{-2iq_\alpha}}}{2\sqrt{1+l'}\cos q_\alpha} \tag{5.67}$$

The r.h.s. is always real or pure imaginary. This means that x_α must be on the real axis or on $\Im x_\alpha = 2$. Substituting (5.67) into (5.59) we have

$$g\,(x_\alpha) = \mathrm{sign}\,(\cos q_\alpha)\sqrt{(1-l')^2 + 4l'\cos^2 q_\alpha} + 1 - l' \tag{5.68}$$

Substituting this into (5.63) we have the lowest energy, or the ground state energy,

$$E = -\frac{J_z}{2}\sum_{j=1}^{N/2}\sqrt{(1-l')^2 + 4l'\cos^2\frac{\pi}{N}(N/2+1-2j)} \tag{5.69}$$

For $J_z > 0$, the ground state x_αs are on the real axis and for $J_z < 0$ they are on the $p_0 i$ axis.

11.5.4 5.5 The ground state for $J_z > 0$

Taking the logarithm of equation (5.54) we have

$$\begin{aligned}
&N\theta\,(x_\alpha, 1) = 2\pi I_\alpha - \frac{2\pi v'}{p_0} + \sum_{\beta=1}^{N/2}\theta\,(x_\alpha - x_\beta, 2) \\
&\theta(x,n) \equiv \frac{1}{i}\ln\left(-\frac{H_l(i\zeta(x+ni))}{H_l(i\zeta(x-ni))}\right) + 2\pi\left(\frac{p_0-n}{p_0}\right)\left[\frac{x+Q}{2Q}\right] \\
&n < 2p_0
\end{aligned} \tag{5.70}$$

The function $\theta(x,n)$ has the following properties,

$$\theta(x,n) = -\theta(-x,n), \quad \theta(jQ,n) = j\pi\left(\frac{p_0-n}{p_0}\right)$$

The ground state should be characterized by the following set of integers,

$$v' = 0, \quad I_\alpha = \frac{N/2-1}{2}, \frac{N/2-3}{2}, ..., -\frac{N/2-1}{2} \tag{5.71}$$

Thus the distribution function $\rho(x)$ of x_αs on the real axis for $-Q < x < Q$ should satisfy

$$\mathbf{a}(x,1) = \rho(x) + \int_{-Q}^{Q}\mathbf{a}(x-y,2)\rho(y)\mathrm{d}y \tag{5.72}$$

$$\mathbf{a}(x,n) = \frac{1}{2\pi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\theta(x,n) = \sum_{j=-\infty}^{\infty}\frac{1}{2p_0}\frac{\sin\frac{\pi n}{p_0}}{\cosh\frac{\pi(x-2Qj)}{p_0} - \cos\frac{\pi n}{p_0}} \tag{5.73}$$

where $p_0 \equiv K_l/\zeta$. The energy (5.63) and momentum in (5.56) are rewritten as follows,

$$E = -\frac{NJ_z}{4}\left[1 - \frac{\pi \,\mathrm{sn}\, 2\zeta}{\zeta}(\mathbf{a}(0,1) + \mathbf{a}(Q,1))\right] - \frac{J_z \pi \,\mathrm{sn}\, 2\zeta}{\zeta}\sum_{l=1}^{N/2}\mathbf{a}\left(x_l, 1\right) \tag{5.74}$$

$$K = \sum_{\alpha=1}^{N/2}\theta\left(x_\alpha, 1\right) + \frac{\pi v'}{p_0} \tag{5.75}$$

The Fourier series $\tilde{f}(m)$ for a function $f(x)$ in the region $[Q, -Q]$ is defined as follows,

$$\begin{aligned}\tilde{f}(m) &\equiv \int_{-Q}^{Q} f(x)\exp(-i\pi m x/Q)\mathrm{d}x \\ f(x) &= \frac{1}{2Q}\sum_{m=-\infty}^{\infty}\tilde{f}(m)\exp(i\pi m x/Q)\end{aligned} \tag{5.76}$$

The functions $\mathbf{a}(x,n)$ are transformed as follows,

$$\tilde{\mathbf{a}}(m,n) = \begin{cases} \frac{\sinh(\pi m(p_0-n)/Q)}{\sinh(\pi m p_0/Q)}, & \text{for } m \neq 0 \\ \frac{p_0-n}{p_0}, & \text{for } m = 0 \end{cases} \tag{5.77}$$

The equation (5.72) becomes

$$\tilde{\mathbf{a}}(n,1) = \tilde{\rho}(n) + \tilde{\mathbf{a}}(n,2)\tilde{\rho}(n) \tag{5.78}$$

Thus we obtain

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}(m) &= \frac{1}{2\cosh(\pi m/Q)} \\ \rho(x) &= \sum_{j=-\infty}^{\infty}\frac{1}{4}\,\mathrm{sech}\left(\frac{\pi}{2}(x-2jQ)\right) = \frac{K\left(u'\right)}{2\pi}\,\mathrm{dn}\left(K\left(u'\right)x, u\right)\end{aligned} \tag{5.79}$$

Here the modulus u is determined by

$$\frac{K\left(u'\right)}{K(u)} = \frac{1}{Q}$$

The energy per site is given by

$$\begin{aligned}\frac{E}{NJ_z} &= -\frac{1}{4}\left[1 - \frac{\pi \,\mathrm{sn}\, 2\zeta}{\zeta}(\mathbf{a}(0,1) + \mathbf{a}(Q,1))\right] \\ &- \frac{\pi \,\mathrm{sn}\, 2\zeta}{\zeta}\frac{1}{2Q}\sum_{m=-\infty}^{\infty}\tilde{\rho}(m)\tilde{\mathbf{a}}(n,1) \\ &= -\frac{1}{4} - \frac{\tau \,\mathrm{sn}\, 2\zeta}{2\zeta}\sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{\sinh\left(p_0-1\right)\tau n}{\cosh(\tau n)\sinh\left(\tau n p_0\right)} - \frac{\sinh 2\left(p_0-1\right)\tau n}{\sinh 2p_0\tau n}\right]\end{aligned} \tag{5.80}$$

where $\tau \equiv \pi/Q$.

11.5.5 5.6 Long range order

In the case $J_z > J_y \geq |J_x| \geq 0$, the two-point function of the ground state of the system as described by (5.45) is

$$\lim_{n\to\infty}\lim_{N\to\infty}\left\langle S_l^2 S_{l+n}^2\right\rangle = \frac{1}{4}P_0^2 \tag{5.81}$$

P_0 is called the spontaneous polarization. This is equivalent to the order parameter of the eight-vertex model below the transition point. For the case $J_y = J_x$, the system is the ferromagnetic Ising-like XXZ model. In this case it is evident that $P_0 = 1$. At $J_y = -J_x$ this is equivalent to the antiferromagnetic Ising-like XXZ model, discussed in 84.9. Baxter and Kelland [12] conjectured that

$$\begin{aligned} P_0 &= \prod_{n=1}^{\infty}\left(\frac{1+q^n}{1-q^n}\times\frac{1-t^{2n}}{1+t^{2n}}\right)^2 \\ t &\equiv \exp\left(-\frac{\pi\zeta}{2K\left(l'\right)}\right) \\ q &\equiv \exp\left(-\frac{\pi K\left(k'\right)}{K(k)}\right) = \exp\left(-\frac{2\pi K(l)}{K\left(l'\right)}\right) \end{aligned} \tag{5.82}$$

Later, Jimbo, Miwa and Nakayashiki [43] derived this formula using the corner transfer matrix.

11.5.6 5.7 Elementary excitations

5.7.1 The nearly degenerate ground state

For the case N = even, it is possible to consider the state with the following quantum numbers:

$$v' = 1, I_j = \frac{N'+1}{2}, \frac{N'-1}{2}, ..., -\frac{N'-3}{2}$$

For this state the total momentum is π. The true ground state has zero total momentum. In this case all zeros shift slightly to the right,

$$N\Delta x_j \mathbf{a}\left(x_j, 1\right) = 1 - \frac{1}{p_0} + \sum_l \mathbf{a}\left(x_j - x_l, 2\right)\left(\Delta x_j - \Delta x_l\right) \tag{5.83}$$

In the $N \to \infty$ limit we introduce the flow-function $J(x) = N\Delta x_j \rho(x)$. We have the following equation for $J(x)$:

$$J(x) + \int_{-Q}^{Q} \mathbf{a}(x-y,2)J(y)\mathrm{d}y = 1 - \frac{1}{p_0} \tag{5.84}$$

This has a very simple solution: $J(x) = 1/2$. We have energy and momentum change as follows:

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\frac{J_z \,\mathrm{sn}_l\, 2\zeta}{\zeta}\int_{-Q}^{Q}\mathbf{a}'(x,1)J(x)\mathrm{d}x = 0 \\ K &= 2\pi\int \mathbf{a}(x,1)J(x)\mathrm{d}x + \frac{\pi}{p_0} = \pi \end{aligned} \tag{5.85}$$

Actually, for the finite system this state has a slightly higher energy than the true ground state. But the energy difference decreases rapidly as N becomes large. This state is unique and has no dispersion, but it is important that the ground state is actually degenerate.

5.7.2 Spinon excitations

For the ground state all zeros are on the real axis. We consider one simple excitation where we have one string with length 2 and several holes in the distribution of zeros on the real axis. From equation (5.74) we have

$$\begin{aligned}\Delta E = &-\frac{J_z \pi \mathrm{sn}_l 2\zeta}{\zeta}\left[\int \mathbf{a}'(x,1)J(x)\mathrm{d}x\right.\\ &\left.-\mathbf{a}\left(x_r,1\right)-\mathbf{a}\left(x_s,1\right)+\mathbf{a}\left(x_0,2\right)\right] \qquad (5.86)\\ K = &\,2\left[\int_{x_r}^{Q}\rho_0(x)\mathrm{d}x+\int_{x_s}^{Q}\rho_0(x)\mathrm{d}x\right]-\pi \qquad (5.87)\end{aligned}$$

Here x_r and x_s are the positions of two holes on the real axis. x_0 is the real part of the length 2 string. The equation for the back flow $J(x)$ is

$$\begin{aligned}&J(x)+\int_{-Q}^{Q}\mathbf{a}(x-y,2)J(y)\mathrm{d}y=-\theta\left(x-x_r,2\right)-\theta\left(x-x_s,2\right)\\ &\quad+\Theta_{12}\left(x-x_0\right) \qquad (5.88)\\ &\Theta_{12}(x)\equiv\theta(x,1)+\theta(x,3) \qquad (5.89)\end{aligned}$$

We can calculate $J(x)$ analytically using the Fourier transform. The terms in (5.86) which contain x_0 cancel each other and we get

$$\begin{aligned}&\Delta E=\frac{J_z\pi\mathrm{sn}_2 2\zeta}{\zeta}\left[\rho_0\left(x_r\right)+\rho_0\left(x_s\right)\right]\\ &K=\mathrm{am}\left(K'x_r\right)+\mathrm{am}\left(K'x_s\right) \qquad (5.90)\end{aligned}$$

Here $\mathrm{am}(x)=\sin^{-1}\mathrm{sn}(x)$. Then this excitation is represented by two spinons

$$\begin{aligned}&\Delta E=\frac{J_z K\left(u'\right)\mathrm{sn}_l\,2\zeta}{2\zeta}\left[\sqrt{1-u^2\cos^2 q_r}+\sqrt{1-u^2\cos^2 q_s}\right]\\ &K=q_r+q_s-\pi \qquad (5.91)\end{aligned}$$

The energy gap of one spinon is

$$\Delta_{\text{spinon}}=\frac{J_z\,\mathrm{sn}_l\,2\zeta K\left(u'\right)u'}{2\zeta} \qquad (5.92)$$

The energy gap from the ground state to the excited state is $2\Delta_{\text{spinon}}$, because the spinon number is even for a ring. One should note the low-temperature specific heat behaves as $\exp\left(-\Delta_{\text{spinon}}/T\right)$ and not as $\exp\left(-2\Delta_{\text{spinon}}/T\right)$, as will be shown later. This spinon excitation exists for any set of parameters of $|J_x|\leq J_y\leq J_z$.

5.7.3 Spin-wave excitations

We consider the case where $J_x > 0$ and $1 < p_0 \left(\equiv K\left(l'\right)/\zeta\right) < 2$. Assume that $N' - 1$ zeros are on the real axis and that one zero is on the $p_0 i$ axis. Then,

$$\Delta E = \frac{J_z \pi \mathrm{sn}_l 2\zeta}{\zeta} \left[-\int_{-Q}^{Q} \mathbf{a}'(x,1) J(x) \mathrm{d}x - \mathbf{a}(-Q,1) + \mathbf{a}\left(y, p_0 - 1\right) \right]$$

$$K = \theta\left(y, p_0 - 1\right) - \theta(-Q,1) - \int_{-Q}^{Q} \theta'(x,1) J(x) \mathrm{d}x \tag{5.93}$$

Here

$$\mathbf{a}(x,\alpha) \equiv (2\pi)^{-1} \frac{\partial \theta(x,\alpha)}{\partial x}$$

and $J(x)$ must satisfy

$$J(x) + \int_{-Q}^{Q} \mathbf{a}\left(x - x', 2\right) J\left(x'\right) \mathrm{d}x' = \frac{1}{2\pi} \left[-\pi + \theta(x + Q, 2) + \theta\left(x - y, 2 - p_0\right) \right] \tag{5.94}$$

The solution of this equation is

$$\begin{aligned} J(x) = & \sum_m \int_{Q}^{Q+x} \mathrm{d}t e^{i\tau m t} \frac{\sinh\left(p_0 - 2\right)\tau m}{2\cosh \tau m \sinh\left(p_0 - 1\right)\tau m} \\ & + \int_{0}^{x-y} \mathrm{d}t e^{i\tau m t} \frac{\cosh\left(p_0 - 1\right)\tau m}{\cosh \tau m} \end{aligned} \tag{5.95}$$

Then we get

$$\begin{aligned} \Delta E = & \frac{J_z K\left(u'\right) \mathrm{sn}_l\, 2\zeta}{2\zeta} \left[\mathrm{dn}\left(K\left(u'\right)\left(y - i\left(p_0 - 2\right)\right)\right) \right. \\ & \left. + \mathrm{dn}\left(K\left(u'\right)\left(y + i\left(p_0 - 2\right)\right)\right) \right] \end{aligned} \tag{5.96}$$

$$\begin{aligned} K = & \pi - \mathrm{am}\left(K\left(u'\right)\left(y - i\left(p_0 - 2\right)\right)\right) \\ & - \mathrm{am}\left(K\left(u'\right)\left(y + i\left(p_0 - 2\right)\right)\right) \end{aligned} \tag{5.97}$$

Taking the cosine of (5.97) we have

$$\begin{aligned} \cos K = & -\frac{1 - 2\,\mathrm{sn}^2 z + \mathrm{sn}^4 z \left(2u^2 \mathrm{sn}^2 \alpha_1 - u^4 \mathrm{sn}^4 \alpha_1\right)}{\left(1 - u^2 \mathrm{sn}^2 z\, \mathrm{sn}^2 \alpha_1\right)^2} \\ x \equiv & K\left(u'\right) y, \quad \alpha_1 \equiv K\left(u'\right) i \left(2 - p_0\right) \end{aligned} \tag{5.98}$$

This is a quadratic equation for $\mathrm{sn}^2 z$. The solution is

$$\mathrm{sn}^2 z = \frac{1 + \cos K}{2 - u^2 \mathrm{sn}^2 \alpha_1 (1 - \cos K)} \tag{5.99}$$

By the addition theorem of elliptic functions (5.96) is transformed,

$$\Delta E=\frac{J_z\,\mathrm{sn}_l\,2\zeta K\left(u'\right)}{2\zeta}\frac{4\mathrm{dn}\alpha_1\mathrm{dn}z}{1-u^2\,\mathrm{sn}^2\,z\,\mathrm{sn}^2\,\alpha_1} \tag{5.100}$$

Substituting (5.99) we have the spin-wave dispersion

$$\Delta E=\frac{J_z\,\mathrm{sn}_l\,2\zeta K\left(u'\right)}{\zeta}\sqrt{\left(1+\mathrm{ctn}_{u'}^2(\beta)\sin^2\frac{K}{2}\right)\left(1-\mathrm{dn}_{u'}^2(\beta)\cos^2\frac{K}{2}\right)} \tag{5.101}$$

where $\beta\equiv K\left(u'\right)\left(p_0-1\right)$. This state corresponds to (4.86) of the XXZ model. This excitation has a minimum at $K=0$. The energy gap for one spin wave is

$$\Delta_{\text{spin-wave}}\ =\frac{J_z\,\mathrm{sn}_l\,2\zeta K\left(u'\right)u'}{\zeta}\mathrm{sn}_{u'}\left(K\left(u'\right)\left(p_0-1\right)\right) \tag{5.102}$$

This excitation exists only at $J_x>0$ and not at $J_x\leq 0$. This energy gap is competitive with the spinon energy gap (5.92). The condition that the spin-wave gap is lower than the spinon gap is $\mathrm{sn}_{u'}\left(K\left(u'\right)\left(p_0-1\right)\right)<1/2$. In region Y of figure (11.2) the spin-wave gap is dominant.

5.7.4 Spin-wave bound states

Assume that $1<p_0<1+1/n$. Consider the condition that $N'-n$ zeros are on the real axis and n zeros form a string,

$$x_l=y+i\left\{p_0+\left(p_0-1\right)\left(n+1-2l\right)\right\}+\text{ deviation},\quad l=1,2,...,n \tag{5.103}$$

The energy and momentum difference from the ground state are

$$\begin{aligned}\Delta E=&\frac{J_z\pi\mathrm{sn}_l2\zeta}{\zeta}\left[-\int_{-Q}^{Q}\mathbf{a}'(x,1)J(x)\mathrm{d}x\right.\\&\left.-n\mathbf{a}(-Q,1)+\mathbf{a}\left(y,n\left(p_0-1\right)\right)\right]\\K=&\theta\left(y,n\left(p_0-1\right)\right)-n\theta(-Q,1)-\int_{-Q}^{Q}\theta'(x,1)J(x)\mathrm{d}x\end{aligned} \tag{5.104}$$

$J(x)$ satisfies

$$\begin{aligned}&J(x)+\int_{-Q}^{Q}\mathbf{a}\left(x-x',2\right)J\left(x'\right)\mathrm{d}x'=\\&\frac{1}{2\pi}[-n\pi+n\theta(x+Q,2)+\Theta(x-y)]\\&\Theta(x)\equiv\theta\left(x,p_0-\left(n-1\right)\left(p_0-1\right)\right)+\theta\left(x,p_0-\left(n+1\right)\left(p_0-1\right)\right)\end{aligned} \tag{5.105}$$

The solution of this equation is

$$J(x) = n\sum_m \int_Q^{Q+x} \mathrm{d}t e^{i\tau m t} \frac{\sinh(p_0-2)\tau m}{2\cosh\tau m \sinh(p_0-1)\tau m} + \int_0^{x-y} \mathrm{d}t e^{i\tau m t} \frac{\cosh n(p_0-1)\tau m}{\cosh \tau m} \tag{5.106}$$

Substituting this into (5.104) we get

$$\Delta E = \frac{J_z K(u') \,\mathrm{sn}_l 2\zeta}{2\zeta} [\mathrm{dn}(K(u')(y + i(1 - n(p_0 - 1)))) + \mathrm{dn}(K(u')(y - i(1 - n(p_0 - 1))))] \tag{5.107}$$

$$K = \pi - \mathrm{am}(K(u')(y + i(1 - n(p_0 - 1)))) - \mathrm{am}(K(u')(y - i(1 - n(p_0 - 1)))). \tag{5.108}$$

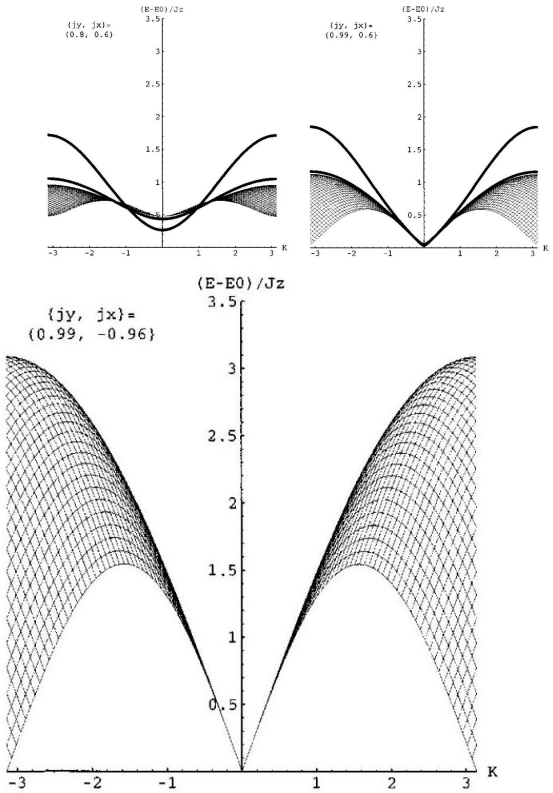


Fig. 5.3. Elementary excitations for various values of $jy = J_y/J_z$ and $jx = J_x/J_z$ from the ground state.

Eliminating y we get the dispersion relation of this excitation at $p_0 < 1 + 1/n$,

$$\Delta E = \frac{J_z \,\mathrm{sn}_l 2\zeta K(u')}{\zeta} \sqrt{\left(1 + \mathrm{ctn}^2_{u'}(n\beta)\sin^2\frac{K}{2}\right)\left(1 - \mathrm{dn}^2_{u'}(n\beta)\cos^2\frac{K}{2}\right)}. \tag{5.109}$$

This excitation corresponds to (4.93). The minimum energy is at $K = 0$

$$\frac{J_z \mathrm{sn}_2 2\zeta K(u')\, u'}{\zeta} \mathrm{sn}_{u'}(nK(u')(p_0 - 1)) \tag{5.110}$$

This is always bigger than $\Delta_{\text{spin-wave}}$ defined in (5.102). This excitation cannot be dominant at low temperature. These spinon, spinwave and spinwave bound state excitations are shown in Fig. (5.3)

11.6 Some 3D models

11.6.1 3D Ising model

(????)

12 Special Phenomena of Spin Models and Not So Famous Models

12.1 Magnetism and spin waves from spin models

(см. пока отдельную запись по магнетизму. I'll later merge it also with the theory above)

12.1.1 Fundamentals of Spin Magnetism by Rumer–Ryvkin

Теория

Рассмотрим электронный газ, находящийся в магнитном поле с напряженностью дt, Наличие поля вызывает два эффекта. Один из них - это ориентация магнитных спиновых моментов вдоль паправления поля, рассмотренный нами (в приближении статистнки Максвелла - Больцмана) в предыдущем параграфе. Из формулы (56.11) при слабых полях и высоких температурах имеем

$$M = M_0 \frac{\mu_{\text{B}} \mathscr{T}}{kT} = x \mathscr{H}^2,$$

где парамагнитная восприимчивость x равна

$$\varkappa = \frac{M_0 \mu_{\text{B}}}{kT} = \frac{N \mu_{\text{B}}^2}{kT}$$

и обратно пропорциональна температуре. Электронный газ обладает, однако, кроме того, днамагиитным моментом, направленным в сторону, противоположную внешнему полю. Заметим прежде всего, что диамагнитный эффект имеет чисто квантовое происхождение и в классическом электронном газе он отсутствует. Это следует из Того, что сила Лореица, действующая на частнцу в магнитном поле, $f = \frac{e}{c}[\boldsymbol{v}\not{\mathscr{E}}]$, перпендикулярна направлению скорости н, следовательно, не совершает над частицей работу. Поэтому его энергня, если не учитывать потенциальн ую энергию спиия $-\mu_{\text{B}}\mathcal{E}$, приводя* щую к парамагнитному эффекту, не зависит от поля и магнитный момент $\mu = -\partial\varepsilon/\partial \approx \mathscr{C} = 0$. Одиако, как обнаружнл в 1930 году Л. Д. Ландау, в квантовомеханической теории магнетизма дело обстоит нначе. Дело в том, что в постоянном магнитном поле заряд двигается по винтовым линиям, ось которых совпадает с направлением поля. По этой причине движение электрона в направлении поля инфинитно н, следовательыо, неквантовано. Движение же электрона в плоскости, перпендикулярной полю, происходит по окружности с ларморовской частотой $\omega_{\text{L}} = e \Longleftrightarrow^2 /\text{mc}$ и, являясь финитным, оказывается квантованным.

Как показал Л. Д. Ландау (см. [5]), уровни энергии электрона в постоянном магнитном поле, направленном по оси z определяются формулой

$\varepsilon\left(p_z, \mathscr{H}\right) = \mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}(2n+1) + \frac{p_z^2}{2m} \pm \mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}, \quad n = 0, 1, 2, ...,$

где μ_{B}? $\ell(2n+1)$ - квантованные уровни «поперечной» части кинетической энергюи, а $p_z^2/2m$ - ее неквантованная «продольная» часть. Благодаря квантованию «поперечной» энергии кинетическая энергия электрона оказывается завнсяцей от напряжеиности магнитного поля. Уровии энергни (57.2), благодаря наличию неквантоваиной части $p_z^2/2$ m, образуют сплошной энергетический спектр, и число состояний с фиксированным n и продольным импульсом в интервале $(p_z, p_z + dp_z)$ равно

$$\rho\left(p_z\right) dp_z = \frac{V}{h^2}\frac{z_z\mathscr{C}}{c}dp_z.$$

Запншем выражение для д-потенциала электронного газа следующим образом:

$$\Omega(\mu, \mathscr{A}, T) = -kT\sum_{(q)} \ln\left(1 + e^{(\mu - \varepsilon(q))/kT}\right),$$

где символом q обозиачена совокупность аргументов $n, 2\%\ \ p_z$, от которых завнсит энергия и символ $\sum\limits_{(q)}$ означает суммирование по n и по двум направлениям спина и иитегрирование по p_z:

$$\sum_{(q)} ... = \sum_{c\Pi IRN}\sum_{n=0}^{\infty}\int dp_z\rho\left(p_z\right) ...$$

Для дифференциала $\Omega(\mu, \mathscr{K}, T)$ имеем согласно формуле (36.18) выражение (V = const)

$$d\Omega = -SdT - MVd\mathscr{H}C - Nd\mu,$$

из которого число частиnь, намагничение M и магнитная воспринмчєвость $x = M/2\ell$ могут быть найдены по формулам

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,\mathscr{H}}, \quad M = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathscr{H}}\right)_{T,\mu}, \quad \varkappa = -\frac{1}{V_{Q\mathscr{H}}}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathscr{H}}\right)_{T,\mu}$$

Заметим, что, пользуясь формулой (57.2), для энергии мы рассматриваем совместно и диамагнитный (первый члеи в (57.2)) и парамагнитный ($\pm\mu_{\mathrm{B}}$) эффекты. В выражении (57.4) невозможно непосредственно осуществить предельный переход $T \to 0°\mathrm{K}$, так как подынтегральное выражение становится сильно разрывным. Для наших целей важно преобразовать сумму (57.4) в некоторый контурный интеграл в плоскости комплексного аргумента λ. Воспользуемся следующими тремя формулами, доказательегво которых вынесено в «Математическое приложениеs, (L.3 - L.5):

$$\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{0-i\infty}^{\sigma+\infty}\frac{\pi\lambda}{\sin\pi\lambda}\frac{e^{\lambda\hbar}}{\lambda^2}\cdot d\lambda = \ln\left(1 + e^{\xi}\right)$$

$$\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{0-i\infty}^{\sigma+i\infty}\frac{e^{\lambda\xi}}{\lambda^2}d\lambda = \xi\sigma(\xi)$$

($\sigma(\xi)$ - ступенчатая функция $\sigma(\xi) = \left\{\begin{array}{lll} 1 & \text{при} & \xi > 0 \\ 0 & \text{при} & \xi < 0 \end{array}\right)$,

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\lambda\frac{2}{\sigma}}d\xi}{4\,\mathrm{ch}^2\frac{\xi}{2}} = \frac{\pi\lambda}{\sin\pi\lambda}.$$

Используя формулу (57, 8), приведем выражение (57.4) к виду

$$\Omega(\mu,\mathscr{H},T)=-\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty}\frac{\pi\lambda kT}{\sin(\pi\lambda kT)}\frac{\sum e^{\lambda(\mu-\varepsilon)}}{\lambda^2}d\lambda$$

и с помощью (57.10) иайдем

$$\Omega(\mu,\otimes\mathscr{H},T)=-\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty}\frac{d\lambda}{\lambda^2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\xi\frac{\sum e^{\lambda(\xi)}(\xi)+\mu-\varepsilon(q)\big)}{4\mathrm{ch}^2\frac{\xi}{2}.}.$$

В формуле (57.11) уже легко совершить предельный переход $T\to 0°\mathrm{K}$. Положив в этой формуле $T=0°\mathrm{K}$ и ннтегрируя по ξ, получим

$$\Omega(\mu,\mathscr{U},0)=-\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\sigma-i\infty}^{+i\infty}d\lambda\frac{\sum(q)}{e^{\lambda(\mu-\varepsilon(q))}}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{d\xi}{4\,\mathrm{ch}^2\,\frac{\xi}{2}}=-\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}d\lambda\frac{\sum\limits_{(q)}e^{\lambda(\mu-\varepsilon(q))}}{\lambda^2}.$$

Изменив в (57.11) порядок интегрирования и учитысая (57.12) (с заменой $\mu\to\mu+\xi kT$), находим

$$\Omega(\mu,\mathscr{H},T)=\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\xi\frac{\Omega(\mu+kT\xi,\mathscr{H},0)}{4\mathrm{ch}^2\cdot\frac{\xi}{2}}=\frac{1}{kT}\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\eta\frac{\Omega(\eta,\mathscr{H},0)}{4\mathrm{ch}^2\left(\frac{\eta-\mu}{2kT}\right)}.$$

Отсюда следует важное свойство Ω-потенциала: зависимость от μ при температуре T однозначно определяется зависимостыо Q от μ при $T=0°\mathrm{K}$. Следовательно, для термодинамического онисания злектронного газа достаточно знать $\Omega\left(\mu,\mathscr{H}^{\circ},T\right)$ при $T=0°\mathrm{K}$. Имеем согласио формулам (57.12) и (57.9)

$$\Omega(\mu,\mathscr{E},0)--\tfrac{1}{2\pi i}\int\limits_{0-i\infty}^{\sigma+i\omega}d\lambda\frac{\sum\limits_{iq)}e^{\lambda(\mu-s(q))}}{\lambda^2}=-\sum_{(q)}(\mu-\varepsilon q)\Bigg)\sigma(\mu-\varepsilon(q)).\quad(57.14)$$

Проведем в этом выражении сначала суммированне по n и по двум направлениям спина. Легко заметить, что разность $(\mu-\varepsilon)$ для значения квантового числа $(n-1)$ и спнна, нанравленного по полю, будет равна такой же разности для значения n и снина, направленного против поля, длия всех значений n

$$\mu-(2n-1)\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}-\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}-\frac{p_z^*}{2m}=\mu-(2n+1)\mu_{\mathrm{B}}\mathcal{N}+\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{K}-\frac{p_z^9}{2m}=\mu-2n\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}-\frac{p_z^2}{2m}.$$

Блатодаря этому все слагаемые суммы по n удваиваются (кроме члена суммы с $n=0$ и спином, направленным против поля) ні мы получим

$$\Omega\left(\mu,\mathscr{H},0\right)=-\frac{V}{h^2}\frac{e^2}{c}\int|\mu-\frac{p_z^2}{2m}+2\sum_{n=1}^{\infty}\left(\mu-2nu_{\mathrm{B}}\mathscr{E}-\ \frac{p_z^2}{2m}\ \right)dp_z$$

причем благодаря опущенному в этом выражении множителю

$$\sigma\left(\mu-2n\mu_B\mathscr{H}-\frac{p_z^2}{2m}\right),$$

интегрирование в каждом члене суммы ведется по промежутку между двумя нулями подынтегральной функции (от -$\sqrt{2m(\mu-2n\mu_B\mathcal{H})}$) до $+12m\left(\mu-2n_1k_22n\right)$. Для значений μ в интервале $2l\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{K}<\mu<2(t+1)\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{F}$, где l - целое число, выполняя интегрирование, получаем:

$$-\Omega(\mu,\mathscr{H},0)=\mu_{\mathrm{B}_{\mathrm{B}}}\mathscr{C}\left[\left(\tfrac{\mu}{\mu_0}\right)^{\alpha/2}+2\sum_{n=1}^{l}\left(\tfrac{\mu-2n\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{C}}{\mu_0}\right)^{\alpha/2}\right],$$

где через μ_0 обозначен химический потенциал электронного газа в отсутствие магнитного поля и при температуре 0°K;

$$\mu_0=\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{b//h^2}\frac{h^2}{2m}.$$

Для наших целей удобнее переписать выражение (57.16) в виде

$$-\Omega(\mu,\mathscr{H},0)=N\mu_0\left(\frac{\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}}{\mu_0}\right)^{5/2}\left[\left(\frac{\mu}{\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}}\right)^{3/2}+2\sum_{n=1}^{l}\left(\frac{\mu}{\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}}-2n\right)^{5/2}\right].$$

Введем следующие обозначения:

$$x=\frac{\mu(\mathscr{K},0)}{\mu^{\mathscr{C}}_{\mathrm{B}\mathscr{E}}},$$

$$R_\alpha(x)=ax^{a-1}+2a\sum_{n=1}^{\infty}(x-2n)^{a-1}\sigma(x-2n).$$

Дифференцируя выражение для функции $R_a(x)$, получим

$$\frac{dR_u}{dx}=a\left[(a-1)x^{a-2}+2(a-1)\sum_{n=1}^{\infty}(x-2n)^{a-2}\sigma(x-2n)\right]+2a\sum_{n=1}^{\infty}(x-2n)^{a-1}\delta(x-2n),$$

где $\delta(x)$ - дельта-функция Дирака. Отсюда видно, что при любых $a>1$ имеет место соотношение

$$\frac{dR_a}{dx}=aR_{a-1},$$

но при $a\leqslant 1$ производная функции $R_a(x)$ обрашается в бесконечность при $x=2l$ (l - целое число), а сама $R_a(x)$ испытывает в этнх точках скачкн (конечные ігри $a=1$ и бесконечныепри $a<1$).

Подставляя (57.18), (57.19) в формулу (57.17), получим

$$-\Omega(\mu,\mathscr{C},0)=\frac{2}{5}N\mu_0\left(\frac{\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{C}}{\mu_0}\right)^{1/2}R_{o/2}(x),$$

откуда согласно формулам (57.18) и (57.20) находим

$$N=-\left(\begin{array}{c}\partial\Omega\\ \partial\mu\end{array}\right)_{T,\mathscr{H}}=N\left(\frac{\mu_{\mathrm{B}\mathscr{H}}}{\mu_0}\right)^{3/2}R_{3/t}(x),$$

$$x(\mathscr{H},0)=-\frac{1}{V^{\mathscr{H}}_Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial^{\mathscr{H}}_{\mathscr{Q}}}\right)_{\mu,T}=\frac{N}{V}\frac{\mu^{\Omega}_{\mathrm{B}}}{\mu_0}\left(\frac{\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{C}}{\mu_0}\right)^{1/s}\left(R_{5/2}(x)-xR_{s/2}(x)\right).$$

Из формулы (57.22) следует

$$\frac{\mu_0}{\mu^{\mathscr{H}}_{\mathrm{B}\mathscr{H}}}=\left[R_{3/s}(x)\right]^{2/s},$$

и, используя определение (57.18), находим

$$\frac{\mu(,0)}{\mu_0}=x\left[R_{3/2}(x)\right]^{-2/3}.$$

Наконец, подставляя значение (57.24) в (57, 23), получаєм

$$\frac{\varkappa(\mathscr{H},0)}{\varkappa_0}=\left[R_{5/2}(x)-xR_{3/2}(x)\right]\left\{R_{3/2}(x)\right\}^{-1/3},$$

где

$$x_0=\frac{N}{V}\frac{\mu_{\mathrm{B}}^2}{\mu_0},$$

Формулы (57.24) – (57.26) дают в параметрическом виде зависимость $\mu(\mathscr{K},0)/\mu_0$ Łi $x(\mathscr{C},0)/x_0$ от $\mu_0/\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{C}$ (рис. 61), т. е. от напряжснности магнитного поля при температуре абсолютного нуля. / этих

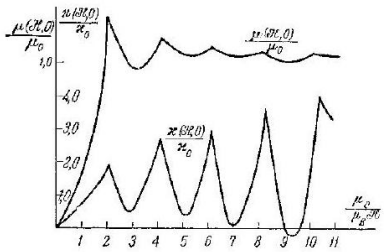


Рис. 61.

формул видно, что поведение величии $\mu(\Sigma/\%,0)/\mu_0$ и $x(,0)/x_0$ определяется свойствами функций $R_{s_2}(x)$ и $R_{s/2}(x)$. Так как производная функции $R_{3/2}(x)$, равная $3_{/2}R_{1/2}(x)$, имеет разрывы (бесконечные) в точках $x=2$, то на графнке рис. 61 наблюдаются характерные пикн. Мы видим, что как $\mu(\approx,0)$, так и $\mu(\mathscr{H},0)$ являются осцилллирующими функциями от $\mu_0/\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}$. С уменьшением напряженности поля $\mathscr{H}$колебания химического потенциала $\mu(\mathscr{H},0)$ быстро затухают и при μ_0/μ_{B} $\approx^2\sim$ 10 химический потенциал μ практически достигает своего предельного значения μ_0.

Воспрхимчивость $x(e\%$ бапия.

(????)

Как вндно из рнс. 61, в некоторых диалазонах значений? воспринмчивость становнтся отрицательной, что свидетельствует о преобладании диамагиитного эффекта над парамагнитным. Критические поля $\mathscr{H}=\mathscr{H}_l$, при которых функции $\mu(\mathscr{H},0)$, $\varkappa(\mathscr{H},0)$ испытывают разрывы производиых, определяются из условня

$$x_l=\frac{\mu(\mu(l,0)}{\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}'}=2l.$$

Мы можем теперь установить связь между периодом осцнлпяции восприимчивости $\Delta\mathscr{H}_l$ и напряженностью поля $\mathscr{H}_l$ при которм эта осцилляция наблюдается. Залиием форпулы:

$$\frac{\mu(\mathscr{H},0)}{\mu_{\mathrm{B}\mathscr{O}}^{\mathscr{O}}l}=2l,\frac{\mu\left(\mathscr{H}_l+\hat{A}_1,0\right)}{\mu_{\mathrm{B}}\left(\mathscr{H}_1\Lambda_2\Lambda_l\right)}=2(l-1).$$

Беря разность этих виражений и учитывая относитеиьно стабую зависимость $\mu(\mathscr{H},0)$ от $\mathscr{H}$ (особенно при больших l), получим

$$\frac{\mu\left(\mathscr{H}_l,0\right)}{\mathscr{H}_l}-\frac{\mu\left(\mathscr{H}_l+\Delta\mathscr{H}_l,0\right)}{\mathscr{H}_l+\Delta\mathscr{H}_l}=2\mu_{\mathrm{B}},$$

или

$$\frac{\left(\mu_0+\frac{\partial\mu}{\partial\mathscr{H}}\mathscr{H}_l\right)\left(\mathscr{H}_l+\Delta\mathscr{H}_l\right)-\left[\mu_0+\frac{\partial\mu}{\partial\mathscr{H}}\left(\mathscr{H}_l+\Delta\mathscr{H}_l\right)\right]\mathscr{H}_l}{\mathscr{H}_l\left(\mathscr{H}_l+\Delta\mathscr{H}_l\right)}=2\mu_B$$

откуда окопчательно находим правıло

$$\frac{2\mathscr{H}_l\left(\mathscr{H}_1+\Delta\mathscr{H}1\right)}{\Delta\mathscr{H}_1}=\frac{\mu_0}{\mu_{\mathrm{B}}}=\text{ const}$$

которое хорошо согласуется с дапными экспернмента.

Расспотрим некоторые предельные случаи:

А. Случай сильных полей: $x=\frac{\mu}{\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}}<2$.

Как видно из графика 61 в области $0<x<2$, что соответствует

интервалу $0<\frac{\mu_0}{\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}}<\left[R_{3/2}(2)\right]^{2/3}=4,5^{1/3}$, исчезают характерные черты дия слабых полей осцилляции химического потенциала и восприимчивости и $\mu(\mathscr{Z},0)$ и $\varkappa(\approx,0)$ мопотонно убывают с ростом поля. Эта область не представляет праIтинеского интереса и едва ли достижима.

Формула (57.19) при $0<x<2$ дает

$$R_{s/2}(x)=5/2x^{3/2},\quad R_{3/3}(x)=3/2x^{1/3}$$

и, используя (57.24) – (57.26), находим

$$\frac{\mu(\mathscr{H},0)}{\mu_0}=\left(\frac{2}{3}\right)^{2/s}x^{3/s},\quad \frac{x(2\mathscr{H},0)}{x_0}=\frac{2}{3}x^{4/s},\quad \frac{\mu_0}{\mu_{\mathrm{B}}^{\mathscr{C}}}=\left(\frac{3}{2}\right)^{2/s}x^{x/s}$$

Исключая нз этнх формул параметр x, получаем

$$\frac{\mu(\mathscr{E},0)}{\mu_0}=\frac{4}{9}\left(\frac{\mu_0}{\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}^{\circ}}\right)^2,\quad \frac{x(\mathscr{H},0)}{x_0}=\frac{8}{27}\left(\frac{\mu_0}{\mu_{\mathrm{B}}\mathscr{H}}\right)^4.$$

Б. Случай слабых полей: $x\gg 1$. Выведем асимптотические выражения для функций $R_a(x)$ при больших значениях аргумента x. По формуле (57.19) имеем

$$a^{-1}R_a(2l)=(2l)^{a-1}+2^a\left[1^{a-1}+2^{a-1}+\ldots+(l-1)^{a-1}\right]=$$
$$=2^a\sum_{n=1}^{l}n^{a-1}-(2l)^{a-1}.$$

Воспользуемся для оценки этого выражения формулой суммирования Эйлера

$$\sum_{n=0}^{l}f(n)=\int_0^1 f(x)dx+\frac{1}{2}[f(0)+f(l)]+\ldots$$

Имеем согласно этой формуле

$$\sum_{n=0}^{l}n^{\alpha-1}=\frac{l^a}{a}\left(1+\frac{a}{2l}+\ldots\right),$$

откуда получим для больших значений x

$$R_a(x)=x^{\alpha}\left[1+\frac{a(a-1)}{3x^2}+\cdots\right].$$

Вычисляем по формулам (57.25), (57.26)

$$\frac{\mu(\mathscr{H},0)}{\mu_0}\approx 1-\frac{1}{6x^2},\quad \frac{x\left(\%H',0\right)}{x_0}\approx 1-\frac{1}{20x^2},\quad x=\frac{\mu_0}{\mu_{\mathrm{B}}\pi}$$

Исключая x, получаем

$\frac{\mu(\varepsilon\mathscr{H},0)}{\mu_0} \approx 1 - \frac{1}{6}\left(\frac{\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}}{\mu_0}\right)^2$, $\frac{x(\mathscr{H},0)}{x_0} \approx 1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}}{\mu_0}\right)^2$.

В области низких температур $kT \ll \mu\mathscr{H}$ зависимость $x\,(\mathscr{C},T)$ и $\mu(\mathscr{C},T)$ от магнитного поля имеет качественно тот же характер, что и при абсоллотном нуле, только пикн при значениях параметра $x = 2l$ с повышением температуры исчезают и заменяются плавными переходами с шириной порядка kT/μ_B.. При повышении температуры ширина этих переходных областей растет, кривые сглаживаются и характерный для сильных полей осциллирующий характер кривых смягчается. Рассмотрим пределыный случай высоких температур $kT \geqslant \mu_0$. В этом случае, как мы убедимся ниже, μ, kT является большим но абсолютной величине отрицательным числом и $e^{(\mu-\varepsilon)/kT} \leqslant 1$. Удобно пюэтому, не пользуясь общей формулой (57.13), непосредственно вычислить $\Omega(\mu,,T)$ по формуле (57.4). Имеем, подставляя $\varepsilon(q)$ из (57.2) и переходя к интегрировапію,

$-Q(\mu,\mathscr{H},T) = kT\sum\limits_{(q)} e^{\beta(\mu-\varepsilon(q))} = e^{\mu/kT}\frac{V}{h^a}\frac{e\mathscr{H}kT}{c}\times$

$\times \int\limits_{-\infty}^{\infty}\left(e^{\beta\mu_\mathrm{S}\mathscr{H}} + e^{-\beta\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}}\right)\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\mu_\mathrm{B}\mathscr{C}\mathscr{C}(2n+1)}e^{-\beta p_z^2/2m}dp_z.$

Выполняя интегрирование

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_z^2/2m}dp_z = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} = (2\pi mkT)^{1/2}$$

и суммирование

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hat{\beta}\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}\cdot(2n+1)} = \left(e^{\mu_\mathrm{B}\mathscr{K}//kT} - e^{-\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}/kT}\right)^{-1},$$

получнм

$$-\Omega(\mu,\mathscr{H},T) = \frac{V}{4}\left(\frac{8\pi m}{h^2}\right)^{3/2}(kT)^{5/2}e^{\mu/kT}\frac{\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}^*}{kT}\operatorname{cth}\frac{\mu_\mathcal{B}\mathscr{H}^*}{kT}.$$

Отсюда по формулам (57.7) получим

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,\mathscr{H}} = \frac{V}{4}\left(\frac{8\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}e^{\mu/kT}\frac{\mu_{\mathrm{B}2}\mathscr{H}}{kT}\ \operatorname{cth}\ \frac{\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}^2}{kT}$$

и, логарифмируя, находим химический потенциал

$$\mu = -kT\ln\left\{\frac{V}{4N}\left(\frac{8\pi mk}{h^2}\right)^{0/2}\frac{\mu_\mathrm{B}\mathscr{E}}{kT} - \operatorname{cth}\frac{\mu_\mathrm{B}\mathscr{E}}{kT}\right\}.$$

Последняя формула показывает, что $\mu(\mathscr{H},T)/kT$ при $kT \gg \mu_0$ и любых $\mathscr{H}$ является большиJм отрицательным числом. Аналогично имеем

$$M(\mathscr{R},T) = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathscr{K}}\right)_{\mu,T} = \frac{(kT)^{5/2}}{4\mathcal{H}}\left(\frac{8\pi m}{h^2}\right)^{3/2}e^{\mu/kT}\left[\frac{\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}}{kT} - \operatorname{eth}\frac{\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}}{kT} - \left(\frac{\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}}{kT}\right)^2\operatorname{sh}^{-2}\frac{\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}}{kT}\right].$$

исключая μ с помощью (57.32) и вводя максимальное намагничение единицы объема $M_0 = N\mu_\mathrm{B}/V$, получим

$$\frac{M(\mathscr{H}\mathscr{H},T)}{M_0} = \frac{kT}{\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}}\left[1 - \frac{2\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}/kT}{\operatorname{sh}(2\mu_\mathrm{B}\mathscr{H}/kT)}\right].$$

Формула (57.33), выведенная для высоких температур с учетом как днамагнитного, так и парамагнитного эффектов, существенно отличается от формулы (56.11), полученной без учета диамагиитного эффекта. В то время как выражение (56.11) приводит к насыщениго в сильных полях ($M \to M_0$ при? $\to 0$), выражение (57.33) приводит К монотоиному убыванию намагничеичя M в сильных полях $M \sim \mathcal{H}^{-1}$. Этот результат иллюстрируется рис. 62, где приведены кривая $L_{1/2}\,(\mu_{\text{B}}/kT)$ (крнвая 1) и кривая, вычисленная по формуле (57.33) (крнвая 2). Естествеино, всякие следы осцилляций для велнчин $\mu(\%, T)/\mu_0$ и $\measuredangle\,(\%, T)/\varkappa_0$ при высоких температурах полностью стираются.

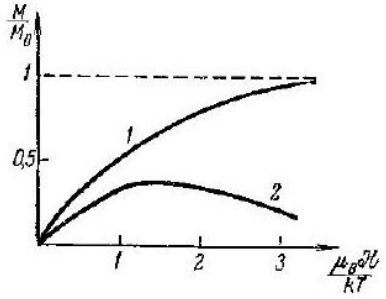


Рис. 62.

12.1.2 Thermodynamics of Paramagnets

Теория

Мы будем рассматривать в этом параграфе парамагнетики: вещества, которые иамагничнваются только в присутствии внешнего поля и для которых направление намагiичения совпадает с направлением внениего поля. Мы могли бы построить термодинамику парамагнетнков чисто феноменологическим путем, не прибегая к атомно-молекулярным моделям, взяв из статистической физики только вид уравнения состояния. Мы, однако, предпочтем такому чисто феноменологическому описанию качественное рассмотрение молекулярной модели парамагнетика, так как оно позволяет предвидеть важные свойства уравнения состояния (насыщение или предельное намагничение), не пользуясь его явным видом.

С молекулярной точкн зрсния парамагнетик представляет собой вещество, каждая молекула которого имеет постоянный магнитный момент. В отсутствие внешнего поля орнентация магнитных моментов отделыных молекул хаотична и в среднем сумма магннтных моментов равна нулю. Включение магнитного поля с напряженностью H приводит к пренмущественной ориентации магнитных диполей по направлению поля и к возникновению отличного нуля магнитного момсита парамагнетика M. Эта величина носит название вектора намагнифения (или для краткости просто намагничения). Мы будем считать, так же как и в случае газов, что мы имеем дело с одной грамм-молекулой магнетика, и величнну $\boldsymbol{M}$ будем считать молярным намагничением. С ростом напряженности поля HН с уменьшением интенсивности теплового движения (с уменьшением Т) степень ориентации элементарных магнитных диполсй увеличнвается. Имеется эффект насыщения (предельного намагничения)

$$\lim_{H\to\infty} M = M_0.$$

Каждому фиксированному значению напряженности поля H и заданной температуре T соответствует промежуточное значение намаг- ничения мсжду $M = 0$ и $M = M_0$. Работа памагничивания при изменеини вектора напагничения на dM равна, как известно из электродинамнки,

$$\delta A = -HdM = -HdM.$$

(Мы ограничиваемся рассмотрением изотролных парамагнетнков, для которых направление намагничения M совпадает с направлением внешнего поля H, н поэтому $\boldsymbol{H}dM = -HdM$.) Знак минус в (15.1) указывает (так же, как в случае стержней), что работа при $dM > 0$ совершается виешним полем. Таким образом, между лараметрами термодинамикн газов и термодииамикн магнетиков существует соответствие

$$P \to -H, \quad V \to M.$$

Оказывается возможным провести дальнейшую аналогии между идеальным газом ин магнетиком. У идеалыных газов внутренияя энергня U зависит только от температуры и не зависит от объема $U = U(T)$.

Найдем общий вид уравнения состояния газов, у которых $U = U(T)$. Из формулы $dS = \delta Q.T$ получаем

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV.$$

Если $U = U(T)$, то dU/T - полный дифференциал. Тогда и член $(P/T)dV$ является полным дифференцналом. Последнее возможно только, если V есть функцня P/T.

Идеальный газ является частным спучаем газов, уравнения состояния которых имеют вид $V = f(P/T)$.

Еслн отвлечься от мехапических переменных P и V (считать $V = \text{const}$), то основное термодинамическое тождество для магнетика запннется в виде

или

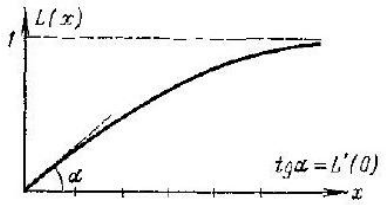
$$dU = TdS + HdM$$

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(H,M)} = -1.$$

По аналогни с идеальным газом иредлоложим, что для парамагнетиков также $U = U(T)$ (идеальный парамагнетик). Отсюда немедленно следует $M = f(H/T)$. Запишем это уравнение состояния идеального парамагнетика в безразмерной форме, вводя в качестве аргумента отношение M_0H/RT (M_0 - предельное намагничение):

$$\frac{M}{M_0} = L\left(\frac{M_0H}{RT}\right).$$

Аналитичсский вид функции $L(x)$ может быть найден только методами статистинеской физики. Мы будем называть ее пбооиен. ной функцией Ланжевена (или для краткости просто функцней Ланжевена), и по своему физическому смыcл она представляет собой степень ориентации элементарных магнитных моментов. Мы увидим в дальнейшем (\$56 гл. VI), что существует несколько различных функций $L(x)$ - классическая функцня Ланжевена и ряд квантовых функций Ланжевена. По этой причине мы не будем пользоваться явным вндом функции $L(x)$, тем более, что для получения большинства физических результатов существенны только следующие качественные свойства всех функций $L(x)$: при $x = -M_0H/RT \geqslant 1$ (сильные поля и низкие температуры) имеет место эффект насыщения и $L(x) \to 1$ при $x \to \infty$. Наоборот, пири $x \ll 1$ (слабые поля и высокие температуры) степень ориентацни магнитных моментов



Pre. 22. мала и $L(x) \leqslant 1$. Таигенс угла наклона кривой Ланяевена при $x = 0$ отлнчен от нуля: $L'(0) \neq 0$, и разложение функiии $L(x)$ при малых x начинается с члена, пропорционального x :

$L(x) \approx L'(0)x$ при $x \ll 1$. (15.6)

Наконец, и функция Ланжевепа и ее производная $L'(x)$ монотонны ($L(x)$ монотонно возрастает, а $L'(x)$ монотопно убывает), так что качественно кривал Jаижевена имеет внд, нзображенный на рис. 22.

При достижимых в настоящее время пагнитных полях почти всегда (за исключснием области температур, очень близких к 0°K) имеет место случай $M_6H/RT\&1$ и

$$M = M_0 L\left(\frac{M_0 H}{RT}\right) = \frac{M_0^2 L'(0)}{RT} H = xH,$$

где величина $x = M_0' L'(0)/RT$. назызается магнитной воспринмчивостью вечества, и формула (15.7) выражает закон Кюри, согласно которому магнитная воспринмчнвость парамагнетика обратно пропорцнональна температуре. Найдем энтропию парамагнетика как функцию T и M. Имеем

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{.1} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial \vec{y}} \right)_T dM = \frac{C_{HI}}{T} dT - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M dM$$

Нз уравнения $(15, 5)$ находим

$$\frac{dM}{M_0} = L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right) \frac{M_0 (T dII - H dT)}{RT^2},$$

откуда следует при $M = \text{const}$

$$\frac{H}{T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_H$$

н, следовательно,

$$dS = \frac{C_M dT}{T} - \frac{H}{T} dM.$$

Мы можем (в принципе) разрешить уравнение (15.5) относительно H/T

$$\frac{H}{T} = \frac{R}{M_0} \tilde{L}\left(\frac{M}{M_0}\right),$$

где $\tilde{L}$ есть функция, обратная функции Ланжевена. (Заметим, что функция $\tilde{L}$ не может быть найдена аналитически.) Поэтому уравнение (15.10) может быть записано в внде

$$dS = \frac{C_M dT}{T} - \frac{R}{M_0} \hat{L}\left(\frac{M}{M_0}\right) dM.$$

Из (15.11) видно, что для идеальных парамагнетиков H есть лннейная функция температуры, подобно тому, как для идеальных стержней f есть линейная функция

температуры и для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса P есть линейная функция температуры. Отсюда немедленно следует, что для идеальных парамагнетиков теплоемкость C_M не зависит от M (так же, как C_l для идеальных стержней не зависит от l и C_V для идеального и реальных газов от V). Дооказательство может быть получсно читателем путем замены $P \to -H, V \to M$ в формуле (11.9).

Таким образом, в уравнении (15.12) оба слагаемых в правой части - полые дифференциалы, н оно в принципе может быть проинтегрировано

$$S = \int \frac{C_M(T)dT}{T} - \frac{R}{M_0}\int \tilde{L}\left(\frac{M}{M_0}\right)dM + \text{ const.}$$

Вдали от пасыщения, пользуясь уравнением (15.7), имеем

$$dS = \frac{C_M dT}{T} - \frac{RMdM}{M_0^3 L'(0)}$$

И

$$S = \int \frac{C_M(T)dT}{T} - \frac{RM^2}{2L'(0)M_i^2} + \text{ const}$$

или для совершснного парамагнетика ($C_M = \text{const}$)

$$S - S^* = C_M \ln\left(\frac{T}{T^*}\right) - \frac{R\left[M^4 - (M^*)^2\right]}{2L'(0)M_3^2}$$

S^*, T^*, M^* - параметры некоторого произвольного состояния.

Внутренияя энергня идеального парамагнетика зависит только о1 температуры и в силу формулы $(\partial U/\partial T)_M = \mathrm{C}_{M1}$ равна

$$U = \int C_M(T)dT$$

или для совершенного парамагнетнка

$$U - U^* = C_M\left(T - T^*\right).$$

Мы могли бы так же, как и в случае стержней и газов, выписать таблицу из 12 термоднпамических коэффициентов и выразить их через пюбье три коэффицнегта. В сл учае iараматиотиков удобно В качестве двух независимых коэффіциеитов выбрать величнны $(\partial M, \partial T)_H, (\partial M/\partial H)_T$, определяемые из уравнения состояния:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T^2}\right)_H = -\frac{M_0^2 H}{RT^2}L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right),$$
$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{M_0^2}{RT}L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right),$$

а в качестве третьего независимого коэффициента - теплоемкость $C_H \Rightarrow T(\partial S/\partial T)_{II}$

Найдем разность теплоемкостей $C_H - C_M$. С помонъю стандартной замены (15.2) в формуле (11.11) получаем

$$C_H - C_M = T\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)^2$$

и, подставляя значения (15.18) и (15.19), найдем

$$C_H - C_M = R\left(\frac{M_0 H}{RT}\right)^2 L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right).$$

Вдали от точки насынения $M_0 I/RT$&1, и последнее уравнение Іринимает вид

$$C_H - C_{H\text{i}} = RL'(0)\left(\frac{M_0 H}{RT}\right)^2 \leqslant R$$

Следовательно, разница нежду C_H и C_M становится весьма малой (так же, как и разница между C_f и C_l в термодннанике стержней),

Найдем в качестве нллюстрацни коэффициент $(\partial T/\partial H)_S$, описы!вающий изменение температуры при аднабатическом размагничивании (намагничнваннн) образца. С помощью стандартной замены (15.2) $P \to \ldots H, V \to M$ в формуле (11.13) получнм, учнтывая (15.18)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \frac{M_0^* H}{\bar{C}_H RT} L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right).$$

При низких температурах, как мы убедимся в $38, теплоемкость твердых тел пропорцнональна T^3, т. е. $C_H = \gamma^3$. Если образец далек от иасыщенія, то $L'(M_0 H/RT) \approx L'(0)$ и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{M_0^2 L'(0) H}{RT^2}.$$

Так как $(\partial T/\partial H)_s > 0$, то адиабатическое выключение поля приводит к охлаждению образцов. В силу того, что $(\partial T/\partial H)_S \sim T^{-4}$, этот метод получения низких температур становится особенно эффективиым, если исходная температура уже низка. Поэтому вплоть до последних лет метод адиабатического размагничивания является наиболее действенным методом получения сверхнизких тємператур. Заметим, однако, что замена $L'(M_0 H/RT)$ на $L'(0)$ сталовится незаконной при сверхнизких темпсратурах. Более того, гюри $T \to 0^c$ К производная $L'(M_0 H/RT)$ стремится к нулю и, следовательно, метод магнитного охлаждения становится неэффективным (равно как и любые другие методы охлаждения, как это следует из теорсмы Нернста (§ 39)).

12.1.3 Ferromagnetism

Теория

В $15, рассматривая термодинамику парамагнетиков, мы сдепа тн предположение о том, что внутренияя энергия магнетика зависит только от температуры н, следовательно, напагничение завнсит только от отношения Н/Т. В статистической физике этому соответствует гипотеза 0 том, что взаимодействие матнитных моментов молекул отсутствует и ориентация магнитных моментов происходит только под действием внешнего поля (см. вывод функции Ланжевена в § 56). Это допущение является несостоятельным для ферромагнитных тел. Опыт показывает, что у ферромагнетиков: 1) существует спонтанное (самопроизвольное) намагничение в отсугствин внешнего поля и 2) уже в относительно слабых полах намагінчение цостигает насыщения. Этн свойства указывают на то, что в ферромагнетиках ориентация маенитных моментов вызывается не столько внеиним полем, сколько некоторьц внутренним ориентируюифия полем, как правило, более сильныи, чем внеинее поле Н, и связанныьм с взаимодействием магнтных моментов атомов. Такая гипогеза была

введена Вейссом, который допустил, что внутрениее поле пропориионалтьно уже имеющемуся намагничению

$$H_{\text{int}} = pM,$$

где γ - безразмерный коэффициент (коэффициент Вейсса), зависящий от вещества и имеющий очень большие численные значепия ($\gamma \sim 10^4$). Это предположение имеет следующее паглядное физическое обоснованис: внутрениее (или молекулярное) поле возникает только в ранее намагниченной среде (в которой уже имеется пренмущественное направление магнитных моментов частицц). Естественно, в первом приближении считать зависимость H_{int} от M линейной. Более точное обоснование эта гипотеза получает в квантовомеханической теории ферромагнетизма, в которой внутрениее поле появляется как результат действия так называемых объемных сил.

Прннйая гипотезу Вейсса, мы должны запенить в правой части уравнения (15.5) $M = M_0 L\,(M_0 H/RT)$ внешнее поле H эффективным полем H_{cl}, равным сумме внешнего поля H и внутреннего поля H_{int}:

$$H_{\text{ef}} = H + H_{\text{int}} = H + \gamma M.$$

Тогда получим уравнение

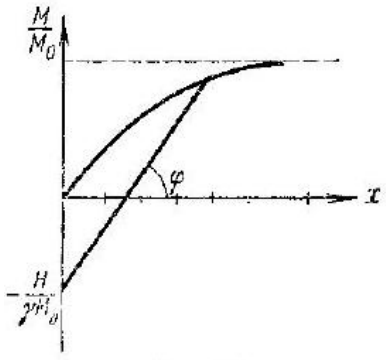
$$M = M_0 L\left(\frac{M_0(H + pM)}{RT}\right).$$

Точное ренение этого уравнения, естественно, невозможио, и мы обратимся к его графическому исследованию, занисав его препваритеиьно в параметрическом внде. Обозначим аргумент функции "Іанжевена через

$$\frac{M_{\text{Q}}(H + \gamma M)}{RT} = x.$$

Тогда уравнение (26.3) может быть занисано у виде систеиы пвух уравнений, содержащих паранетр x :

$$\frac{M}{M_0} = L(x).$$
$$\frac{M}{\bar{M}_0} = \frac{RT}{\gamma M_j}x - \frac{H}{\gamma \bar{M}_0}.$$



Риіс, 35.

На плоскости $(M/M_0, x)$ (рис. 35) первое нз этих равенств изобраиаєтея кривой „анжевела, а влорое - прямой динией, отсекающей льа оси ординат отрезок $-H/\gamma M_0$, нактон когорой « осн абсцисе ипределяется формулой

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{RT}{\nu M_0^2}.$$

Из рис. 35 видно, что при налпини внешиего поля, т. е. при $H \neq 0$, эривая Jанжевена (26.5) и прямая (26.6) гсогда пересекаютс не начале координат, и, следоватсльно, сунцствует отличное от пуля памагничение M. Поведсние точки перссечения при $H \to 0$ (выклочение внешнего потя) сущсственно зависит ат угла наклона lірямой (26.6) и, следователнно, от температуры.

Следует раздельно рассмотреть стуцаи, когда ? больше и меньше Iтиа, между касателыий к кривой Ьанжевсна в начале координат ‡ осью абсцисс. Эти два случая характеризуются неравенствамі

соответственно.

$$\frac{RT}{\gamma^2} > L'(0) \quad \text{и} \quad \frac{RT}{\gamma N \bar{U}_u^2} < L'(0)$$

Введем величину $T_{\text{c,}}$ имеющую размерность температуры (тemпература Кюри), определенную формулой

$$T_{\text{C}} = \frac{\gamma M_0' L'(0)}{R}.$$

В случае $T < T_{\text{с прямая}}$ (26.6) в пределе $H \to 0$ пересекается с кривой Ланжевена в точке с ординатой $M/M_0 \neq 0$ (рис, 36), н, следовательно, образец имеет спонтанное намагничение, тем более близкое к насыщению M_0, чем инже температура.

Так как спонтанным намагничением обладают только ферромагнетнки, то это значит, что при $T < T$ с вещество находится в ферромагнитном состоянии.

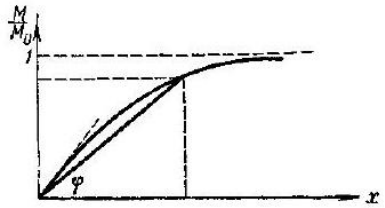
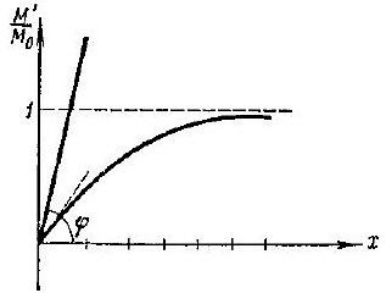


Рис. 36,



Рис, 37.

при $T > T_{\text{C}}$ прямая (26.6) при $H \to 0$ пересекается с кривой Ланжевена только в начале координат (рис, 37), и, следовательно, спонтанное намагничение отсутствует, $M = 0$. Так как это свойство характерно для парамагнитных тел, то при $T > T_{\text{c}}$ вещество находится в парамагиитиом состоянии.

Таким образом, температура Кюри представляет собой температуру перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное или наоборот. Физически это следует

трактовать следующнм образом: при температуре Кюри тепловое движение апомов становится настолько интенсивньин, что компенсирует ориентирующее действие внутрениего поля Вейсса. При более высоких temperamypax нескомпенсированным ориентирующим фактором становится molько внеilнее поле, что явлгemся характерным свойством парамагеетика.

Таким образом, при понижении температуры в точке Кюри (ири $H = 0$) возиикает скачком новый элемент симметрии - пренмущественное направление магнитных моментов (спонтанное яамагиичение). Следует поэтому ожидать, что точка Кюри является точкой фазового перехода второго рода.

Изучим термодинамические свойства вещества в окрестности точки Кюри, нспользуя идеи, развнтые Л. Д. Ландау, в общей теории фазовых переходов второго рода [5]. Рассматривая ферромагнетнк как систему с двумя «механическнми» степеиями свободы («коордиинаты» - молярный объем $\tilde{V}$ и молярное намагничение M и «силы» – давление P и взятая обратным знаком напряженность магнитного поля $-H$, запншем выражение для химического потенциала μ и его дифференциала

$$\mu = \tilde{U} - T\tilde{S} + P\tilde{V} - HM,$$
$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP - MdH,$$

где $\mu, \tilde{S}, \tilde{V}, M$ должны рассматриваться как функции переменных Т, P и H.

Перейдем с помощью преобразования Лежандра по переменным M и Hk функции от переменных T, P, M, введя потенцнал $\tilde{\mu} = \mu + MH$:

$$\mu = \tilde{\mu} - MH,$$
$$d\tilde{\mu}(T, P, M) = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP + HdM.$$

Введем теперь основное допущение теории Ландау, заключающееся в том, что вблнзи точек фазового перехода потенциал $\tilde{\mu}(T, P, M)$ может быть разложен в ряд по степеиям M. Мы будем рассматривать изотропную модель магнетнка, так что противоположные направления намагничения $-M$ и M физически эквивалентны, и разложенте ведется по четным стелеиям M. Отраничиваясь тремя членами, имеем

$$\mu = \tilde{\mu}(T, P, 0) + \frac{\alpha(T, P)}{2}M^2 + \frac{\beta(T, P)}{4}M^4 - MH.$$

В состоянии термодинамического равновесия химический потенциал должен иметь минимальное значение и, следовательно, при фиксированных T и P

Отсюда получнм

$$\frac{\partial \mu}{\partial M} = 0, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial M^2} > 0.$$

$$M\left[\alpha(T, P) + \beta(T, P)M^2\right] - H = 0,$$
$$\alpha(T, P) + 3\beta(T, P)M^2 > 0.$$

Отметим, что соотношения (26.12), (26.13) определяют намагничение M как функцию T, P и H, т. е. $M = M(T, P, H)$, а подставляя эту функцию в разложение (26.11), мы найдем химический потенциал как функцию тех же переменньх.

Рассмотрим теперь магнетик при выключенном выешнем поле, $H = 0$. Соотношения (26.12) и (26.13) принимают вид

$$M\left[\alpha(T, P) + \beta(T, P)M^2\right] = 0,$$
$$\alpha(T, P) + 3\beta(T, P)M^2 > 0.$$

Уравнение (26.14) имеет два корня

$$M = 0 \quad \text{и} \quad M = \sqrt{-\frac{\alpha(T,P)}{\beta(T,P)}}.$$

При этом неравенство (26.15) дает а $(T,P) > 0$ для первого корня и $a(T,P) < 0, \beta(T,P) > 0$ для второго корня.

Корень $M = 0$ соответствует парамагнитиому состоянию магнетика (в отсутствие внешнего поля намагничение равно нулю), которое, как показывает опыт, существует при температурах более высоких, чем температура перехода T_{C} (температура Кюри). Корень $M_s = \sqrt{-\alpha(T,P)/\beta(T,P)}$ соответствует ферромагнитному состоянию (M_S - спонтанное намагничение в отсутствне внешнего поля), которое существует при $T < T$ с. Полученные результаты удобно запнсать в виде табляцы:

$T < T_{\text{C}}$ — ферромагнитное состояние	$T > T_{\text{C}}$ — парамагнитное состояние
$M = M_s = \sqrt{-\frac{\alpha(T,P)}{\beta(T,P)}}$	$M = 0$
$\alpha(T,P) < 0$ $\beta(T,P) > 0$	$\alpha(T,P) > 0$

В точках Кюри коэффициент $\alpha(T,P)$ меняет знак, и поэтому

$$\alpha\left(T_{\text{C}}, P_{\text{C}}\right) = 0.$$

Мы получили уравнение, которое определяет кривую фазового перехода на (P,T)-плоскоcrи. Заметим, что парамагнитное состояние неустойчнво при $\alpha(T,P) < 0, T < T$, а ферромагнитное состояние неустойчиво при $\alpha(T,P) > 0, T > T_{\text{c}}$, так как этим значешиям α соответствуют не минимальные, а максимальные значения химического потенциала $(\partial^2\mu/\partial M^2 < 0)$.

Вблизи от точек фазового перехода $(\alpha\left(T_{\text{c}}, P_{\text{c}}\right) = 0)$ функция $\alpha(T,P)$ может быть разложена в ряд по степеиям $(T - T_{\text{C}})$ с сохранением одного лишь первого (линейного) члена

$$\alpha(T,P) = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial\bar{T}}\right)_{\text{C}} (T - T_{\text{C}}),$$

$$\left(\begin{array}{c}\partial\alpha\\ \partial T\end{array}\right)_{\text{C}} = \frac{\partial\alpha\left(T, P_{\text{C}}\right)}{\partial T}\Bigg)_{T=T_{\text{C}}}.$$

Подставляя это выражение в формулу для M_S(26.16), находим

$$M_s = \sqrt{\frac{\left(\frac{\partial a}{\partial\bar{T}}\right)_{\text{C}}}{\beta_{\text{C}}}}\sqrt{T_{\text{C}} - \bar{T}},$$

откуда видно, что по мере приближения к точке Кюри спонтанное намагничение убывает пропорционально $\sqrt{T_{\text{C}} - T}$.

Вычислим, пользуясь разложением (26.11), химический потенциал, энтропию и объем магнетика. Подставляя в (26.11) значения намагничения (26.16) и полагая $H = 0$, получим:

в парамагиитной области $(\alpha(T,P) > 0)$

$$\mu_n = \tilde{\mu}(T, P, 0),$$

в ферромагнитной области ($\alpha(T,P) < 0$)

$$\mu_\phi = \tilde{\mu}(T, P, 0) - \frac{\alpha^2(T,P)}{4\beta(T,P)}.$$

Дифференцгруя (26.20) и (26.21) по температуре, получим выражения для энтропии:
в парамагнитной области

$$\tilde{S}_{\text{n}} = -\frac{\partial\tilde{\mu}(T,P,0)}{\partial T} = \tilde{S}_0,$$

в ферромагнитной области

$$\tilde{S}_\phi = \tilde{S}_0 + \frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\alpha^2(T,P)}{\beta(T,P)}\right) = \tilde{S}_0 + \frac{\alpha\left(2\alpha'_T\beta - \alpha\beta'_T\right)}{4\beta^2}.$$

Дифференцируя (26.20) и (26.21) по давлению, наайдем выражения для объема:
в парамагнитной области

$$\tilde{V}_{\text{n}} = \frac{\partial\tilde{\mu}(T,P,0)}{\partial\tilde{P}} = \tilde{V}_\theta,$$

в ферромагнитной области

$$\tilde{V}_\Phi = \tilde{V}_0 - \frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\alpha^2(T,P)}{\beta\left(T,\frac{P}{p}\right)}\right) = \hat{V}_0 - \frac{\alpha\left(2\alpha'_P\beta - \alpha\beta'_p\right)}{4\beta^2}.$$

Так как в точке Кюри $\alpha(T,P)$ обращается в нуль, то из формул (26.22) - (26.25) видно, что скачки энтропии и объема в точке Кюрн равны нулю.

Вычислим скачки теплоемкости и сжимаемости в точке Кюрн и покажем, что они отличны от нуля, и, следовательно, переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное при $H = 0$ представляет собой фазовый переход второго рода. Получаем

$$[C_P] = T_{\text{C}}\frac{\partial}{\partial T}\left(\tilde{S}_\Phi - \tilde{S}_{\text{n}}\right)_{T_{\text{C}}} = \frac{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)^2_{\text{C}} T_{\text{C}}}{2\beta_{\text{C}}},$$

и, так как $\beta_{\text{c}} > 0$, теплоемкость в ферромагнитном состоянии больше, чем в парамагнитном. Далее, находим

$$\left[-\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial\bar{P}}\right)_T\right] = \frac{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)^2_{\text{C}}}{2\beta_{\text{C}}}$$

и, следовательно, сжимаемость в ферромагнитном состоянии больше, чем в парамагнитном.

Наконец, пользуясь формулой Эренфеста $\frac{dP}{dT} = -\frac{\left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]}{\left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right]} = \frac{[C_P]}{T\left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]}$ получаем для скачка объемного расширения $(\partial\hat{V}/\partial T)_P$ при $H = 0$

$$\left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]^2 = \frac{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)^2\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)^2_{\text{C}}}{4\rho^{\text{d}}_{\text{C}}}.$$

Что касается знака скачка $(\tilde{\delta}\tilde{V}/\partial T)_P$, то уравнением (26.28) он не определяется. Из уравнений Эренфеста (25.4) – (25.5) видно, что знак $(\partial\tilde{V}/\partial T)_P$ совпадает со знаком производной dP/dT вдоль кривой равновесия фаз. Опыт показывает, что существуют магнетики с обонми знаками dP/dT и, следовательно, с обоими знаками $[(\partial V/\partial T)_p]$.

Перейдем к рассмотрению процессов в магнетике при $H \neq 0$. Мы должны исследовать систему, состоящую из кубического уравнения

и неравенства

$$M^3 + \frac{\alpha(T,P)}{\beta(T,\vec{P})}M - \frac{H}{\beta(T,P)} = 0$$

$$\alpha(T,P) + 3\beta(T,P)M^2 > 0.$$

Как известно (см., например, [22a]), уравнение (26.29) имеет одий веществегный корень при условии

$$\frac{27}{4}H^2 > -\frac{\alpha^3}{\beta}$$

и три вещественных корня в случае выполнения противоположного неравенства

$$\frac{27}{4}H^2 \leq -\frac{\alpha^3}{\beta}.$$

В первом случае, очевидио, возможио существованне лишь одной фазы вещества, причем из уравнения (26.29) видно, что намагничение в области слабых полей (совместимых, однако, с (26.31)) про- порционально H (кпараподобный корень»). Действительно, при слабых полях в (26.29) можно препебречь слагаемым M^3, откуда $M \approx H/\alpha$. При более сильных полях намагничение пропорциоиально $H^{1/3}$ (в (26.29) можно отбросить слагаемое $(\alpha/\beta)M$ и $M \approx \approx (H/\beta)^{1/a}\big)$

В случае выполнения неравенства (26.32) α заведомо отрицательню $(\beta, T, P) > 0)$, и удобно ввести величину

$$\gamma(T,P) = -\alpha(T,P).$$

Перепншем в новых обозначениях разложение (26.11) и соотношения (26.29), (26.30)

$$\mu = \tilde{\mu}(T,P,0) - \frac{\hat{p}(T,P)}{2}M^2 + \frac{\beta(T,P)}{4}M^4 - MH,$$

$$M^2 - \frac{\gamma(T,P)}{\beta(T,P)}M - \frac{H}{\beta} = 0,$$

$$3M^2 - \frac{\gamma(T,P)}{\beta(T,P)} > 0.$$

Уравнение (26.34) имеет в этом случае трн венественных корня, которые даются формулами (см. [22a])

$$M = 2\left(\frac{\gamma}{3\beta}\right)^{1/2}\cos\left(\varphi + \frac{2k\pi}{3}\right), \quad k = 0,1,2,$$

Где

$$\cos 3\varphi = \frac{3\sqrt{3}}{2}\frac{H\beta^{1/2}}{\gamma^{9/2}}, \quad 0 \leqslant \varphi \leqslant \frac{\pi}{6}.$$

Подставляя (26.36) в достатонное условие минимальности $\mu(26.35)$, получаем неравенство

$$\left|\cos\left(\varphi+\frac{2k\pi}{3}\right)\right|>\frac{1}{2},$$

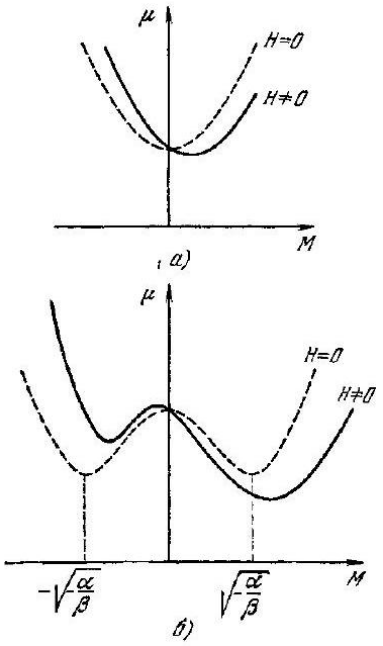
которое выполняется при $k=0,1$, но не выполняется при $k=2$. Таким образом, решения с $k=0$ и $k=1$ соответствуют минимумам μ, а решение с$k=2$ соответствует максимуму μ и должно быть отброшено.

Нам остается исследовать, какое из двух решений ($k=0$, $k=1$) соответствует абсолютному минимуму, и выяснить, возможны ли переходы пежду фазами, соответствующими этим двум решениям. Подставляя выражение (26.36) с $k=0$ и $k=1$ в (26.33) и учитывая (26.37), получим после некоторых преобразований

$$\mu_{k\to 0}=\tilde{\mu}(T,P,0)+\tfrac{\gamma^2}{6\beta}(1+\cos 2\varphi)(1-3\cos 2\varphi), \quad (26.39)$$
$$\mu_{k-1}=\tilde{\mu}(T,P,0)+\tfrac{\gamma^2}{6\beta}\left[1+\cos 2\left(\varphi+\tfrac{2\pi}{3}\right)\right]\left[1-3\cos 2\left(\varphi+\tfrac{2\pi}{3}\right)\right].$$

Читатель легко убедится в том, что уравнение $\mu_{k-0}=\mu_{k-\mathrm{t}}$ не имеет корней, удовлетворяющих условию $0\leqslant\varphi<\pi/6$, и что имеет место неравенство $\mu_{k=0}\leqslant\mu_{k-1}$ (знак равенства наступает при $\varphi=\pi/6$ или $(27/4)H^2=\gamma^3/\beta$).

Таким образом, и при выполнении неравенства (26.32) возможно устойчнвое состояние лншь одной фазы ($k=0$), состояния же



Рнс, 38. с $k=1$ возможны личь как метастабилыные (отметим, что при $k=1$ намагничение противоположно по иаправлению внешнему полю, $M<0$).

Результаты изложенного выше исследования состояний магнетика при $H\neq 0$ можио понять из следующих качественных соображений. Зависимость химического потенЬнала от намагничения при $H=0$ изображается в cry. чае парамагнитного состояния кривой с одним минимумом при $M=0$ (пунктирная кривая на рис. 38), а в случае ферромагнитного состояния кривой с двумя минимумами при $M=-\sqrt{-\alpha/\beta}$. При включении магнитного поля к химическому потенциалу добавляется слагаемое $-MH$, в результате чего зависимость химического потенциала от намагничения изменяется (см. сплошные кривые на рис. $38,a,6$). Из рис. 38,6 видно,

что правый минимум всегда глубже, чем левый. Заметим, что решение с $k = 0, M = 2(\gamma/3\beta)^{1/s}\cos\varphi$ имеет «ферроподобный» характер (слабая зависимость намагничения от H): при изменении φ от 0 до /6 (этому соответствует, как следует из (26.37), уменьшение напряженности от значения $2\gamma^{3/2}/3/\sqrt{3}\beta^{1/2}$ до нуля) иамагничение уменьшается всего в $2/\sqrt{3}$ раз.

Таким образом, при $H \neq 0$ фазовый переход исчезает и заменяется непрерывным переходом от «ферроподобного» поведения магнетика к «параподобному» (при увеличении параметра $H^2\beta/\gamma^3$ от значений, меньших $4/27$, до значеинй, больших $4/27$). Следовательно, в плоскости H, T ($P = \text{const}$) имеется изолированная точка фазового перехода второго рода, лежащая на оси абсцисс. (В плоскости перемеиных $P, T(H = 0)$ мы имеем, конечно, кривую фазового перехода второго рода.)

Найдем, далее, магнитную воспринмчивость магнетика $x = (\partial M/\partial H)_{T,p}$. Дифференцируя (26.12) ло H, получим

$$x = \frac{1}{\alpha(T,P) + 3\beta(T,P)M^2}.$$

Отсюда для «начальной воспринмчивости $x_0 ... x_{H_{-0}}$ находим:
в случае парамагнитного состояния ($M = 0, \alpha(T,P) > 0$)

$$x_0 = \frac{1}{\alpha(T,P)},$$

в случае ферромагиитного состояния ($M = \sqrt{-\alpha/\beta}, \alpha(T,P) < 0$)

$$x_0 = -\frac{1}{2a(T,P)}.$$

Вблизи от точки Кюрн, где справедливо разложение (26.18), эти формулы принимают вид

$$x_0 = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\mathrm{C}}(T - T_{\mathrm{C}})} \text{ при } T > T_{\mathrm{C}},$$
$$x_0 = \frac{1}{2\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{C}} - T)} \text{ при } T < T_{\mathrm{C}}.$$

При слабых магнитных полях $H \& M_{s'}/x_0 \sim |\alpha^{12/2/\beta 1/3}$ последние уравыения могут быть проинтегрированы по H, что дает:
в парамагнитнон области ($T < T_{\mathrm{C}}$)

$$M = x_0 H = \frac{H}{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\mathrm{C}}(T - T_{\mathrm{C}})},$$

в ферромагнитной области ($T > T_{\mathrm{C}}$)

$$M = M_S + xH = \sqrt{-\frac{\alpha(T,P)}{\beta(T,P)}} + \frac{H}{2\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{C}} - T)}.$$

Заметим, что область применимости последних двух формул ограничена с двух сторон: всзможность использовать разложение (26.18) требует, чтобы температура была достаточно близкой к температуре Кюрн, ио, с другой стороны, при любом фиксированном H неравеиство

$$H \leqslant \frac{|\alpha|^{8/2}}{\beta^{1/2}} - \frac{(\partial\alpha\alpha'\partial T)_C^{3/2}(T - T_C)^{8/2}}{\beta_{C^{1/2}}^{T^{1/2}}}$$

нарушается при $|T - T_{\mathrm{C}}| \to 0$. Следователььио, мь получим в качестве условия применимости формул (26.46) и (26.47)

$$\frac{H^{\Omega}/3\beta_{\mathrm{C}}^{1/3}}{\left|\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{\mathrm{C}}\right|}\left|\frac{T - T_{\mathrm{C}}}{T_{\mathrm{C}}}\right| \leqslant \left|\frac{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{\mathrm{C}}}{\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial T^2}\right)T_{\mathrm{C}}}\right|.$$

Соотношения (26.44) - (26.47) дают формулировку закона Кюри Веїсса, согласно которому начальная воспрнимчнвость и индуцюрованное намагничение обратіто пропорциональны величине $|T - T_C|$. При этом воспринмчивость и индуцированное намагничение в ферромагнитной области вдвое меньше, чем в парамагнитной (при одинаковых значениях $!T - T_{\mathrm{C}}\,|$).

Отметим теперв глубокое отличие фазовых переходов второго рода от фазовых переходов первого рода.

При фазовых лереходах первого рода каждая фаза сама по себе устойчива по обе стороны от точки перехода. Это следует из того, что как химический потенциал первой фазы $\mu_1(T, P)$, так и химическнй потенциал второй фазы $\mu_2(T, P)$ определены по обе стороны от точки перехода, и при фиксированной температуре мы можем найти давление, соответствующее паименьшему значению μ_i, и, иаоборот, при фиксированном давпении иайти температуру, соответствующую минимуму μ_i для каждой фазы. Такие давления и температуры соотвегствуют равновесному состоянию каждой фазы по обе стороны от точек перехода. На диаграммах (μ, P) и (μ, T) (рис. 30,31) это следует из того факта, что кривые $\mu_1\mu_2$ существуют по обе стороны or точки пгересечения, но одна из них соответствует абсолютнопу мнинмуму μ, т. е. абсалютно равновесному состоянию (кривая с меньшим значением н), а другая (кривая с большим значением μ) соответствует минимуму для данной фазы, т. е. метастабильному состоянию вещества. В связи с этим при фазовых переходах первого рода возможны явления перегрева и переохлаждцения,

При переходе между парамагнитным и ферромагнитным состояниями при $H = 0$, т. е. лри фазовом переходе второго рода, как следует из формул (26.14), (26.15), парамагнитное состояние $(M = 0)$ абсолотно неустойчнво при $\alpha < 0, T < T_{\mathrm{c}}$, а ферромагнитное состояние $\left(M = M_S = (-\alpha/\beta)^{1/2}\right)$ абсолютно неустойчиво при $\alpha > 0, T > T_{\mathrm{C}}$ (термодинамический потенциал имеет в этих случаях максимум $\partial^2\varphi/\partial M^2 < 0$. Это значит, что химический потенщиал парамагнитной фазы вообще не определен при $T < T_c$ так же, как химический потенциал ферромагнитной фазы при $T > T_{\mathrm{c}}$. Поэтому npu фазовых переходах втюрого рода невозможно метастабильное соспояние переаретой или переоханжденной фазы. Эту особенность фазовых переходов второго рода можно понять, исходя и из других более наглядных физических соображенъй. Так как в точке фазового перехода химический потеициал меняется непрерывно, то возможно либо возникновение весьма малого количества новой фазы, свойства которой сильно отличаются от свойств старой фазы, либо возникновеине новой фазы во всем объеме вещества, но со свойствами, крайне мало отличающимися от свойств старой фазы. Первый слущай имеет место при фазовых переходах первого рода, когда новая фаза возникает в малых «зародышах», но имеет молярный объем и молярную энтропию, отличные от соответствующих величин для старой фазы, В этом случае, как мы видели в 24, благодаря существованию поверхностной энергии может происходить «затяжка» фазового перехода и возникают метастабильные состояния.

Второй случай имеет место при фазовых переходах второго рода, когда новая фаза (в большинстве случаев фаза с симметрией, отличной от симметрии исходной фазы) возникает сразу во всем объеме, а не в малых «зародышах». Поэтому границ раздела между фазами в этом случае не возникает и «атяжка» фазового перехода невозМожна.

Зависимость химического потепциала от температуры и давлеIьия при фазовом переходе второго рода изображается одной плавной кривой, а не пересечением двух

кривых, как лри фазовых переходах первого рода. $\Im^{\mathrm{c}}$ о, однако, что линия перехода $\alpha\left(T_{\mathrm{C}}, P_{\mathrm{c}}\right)=0$ является линией, на которой термодинамические функции имеют какую-то особенность; это ясно уже из того, что вторые производные химического потенциала меняются на этой линии скачком. Характер особенности хнмического потенцнала на линии фазовых переходов второго рода до сих пор нензвестен. В связн с этим возможность разложения химического потенциала в ряд по степеиям M^2 (формула (26.11) является, собственно говоря, проблематичной. Поэтому все рассуждения этого параграфа основаны на непроверенной до сих пор гипотезе о том, что особенности термодинамического потенциала в точках фазового перехода не сказываются на тех членах разложения (26.11), которые используются в наших выкладках. Это обстоятельство настоятельно подчеркивалось и самим автором общей теорни фазовых переходов второго рода Л. Д. Лапдау.

В последние годы фазовые переходы второго рода, в частности, нереход между парамагнитным и ферромагнитным состояниями, изучаются весьма ннтенсивно как теоретически, так и экспериментально. В результате этих нсследований (хотя онн не привели до сих пор к создаиню последовательной микроскопической теории фазовых переходов второго рода) можно считать установлениым, ч го теория Ландау перестает быть справедливой в непосредственной близости точки Кюри. В частности, теплоемкость в точке Кюри имеет, по-видимому, не конечный скачок, а обращается в бесконечпость по логариффмическому закону

$$C_P \sim 1\Pi \frac{|T-T_{\mathrm{C}}|}{T_{\mathrm{C}}}.$$

Конечный скачок $[C_P]$ обнаруживается только в том случае, если нзмерение теплоемкости каждой фазы проводится на некотором конечном, хотя и малом расстояиии от точки Кюри (на шкале температур). Далее в непосредственной близости от точки Кюри спонтанное намагничение M_S измеияется как $\left(T_{\mathrm{C}}-T\right)^{\beta}$, где $\beta \approx 0,33$, а не 0,5, как в теории Ландау, а магиитная воспрнимчивость при $T>T_{\mathrm{C}}$ пропорииональна $\left(T-T_{\mathrm{C}}\right)^{-}$, где $\gamma \approx 1,33$, а не 1, как в теории Ландау, н т. д.

В связн с этнм следует настоятельно подчеркнуть, что все результаты, полученные в этом параграфе, справедливы лишь в некоторой области вблизн крнвой фазового перехода. Эта область, с одной стороны, не уходит чересчур далеко от точек Кюри (так, чтобы можио было пользоваться разложением $\alpha=\left(\partial \alpha^{\prime} \partial T\right)\left(T-T_{\mathrm{c}}\right)$), но, с другой стороны, ие подходит чересчур близко точкам Кюри, так как там, по-вндимому, становится непригодным разложение хнмического потенциала по степеиям M^2.

Заметим в заключение этого параграфа, что спонтанное намагничение ферромагнетика при $T<T_{\mathrm{c}}$ в макроскопических образцах обнаруживается далеко не всегда (только в специально намагниченных образцах). Это объясняется тем, что ферромагнетик состоит из ряда микроскопических областей (доменов), в каждом из которых спонтаиное иамагничение существуег. В соседних доменах в отсутствие поля, как правило, иаправления вектора намагничения противоположны и среднее (макроскопическое) намагиячение всего образца равно иулю. При включении внешнего поля направления намагничения в доменах поворачнваютяя и границы между доленами смещаются, так что суммарнюе намагничение становится направлеиным по полю. При уменьшении внешнего поля картина становится необратимой - кривая размагничивания отстает от кривой иамагничивания и при $H=0$ образец остается намагияченным (остаточный магнетизм).

12.2 Repulsive delta-function bosons by Takahashi

12.2.1 7.1 Uniqueness of the solution

In chapter 2 we consider the problem of bosons interacting via a repulsive delta-function potential with periodic boundary conditions. The ground state energy is obtained from a Fredholm-type integral equation. For this model Yang and Yang [123] found a non-linear integral equation which gives the free energy at a given temperature. This theory is important because it consists of the basic theory for thermodynamics of other solvable models.

The quasi-momenta k_j s are determined by equation (2.30) for a set of quantum numbers I_j. The equation is

$$k_j L = 2\pi I_j - \sum_{l=1}^{N} 2\tan^{-1}\frac{k_j - k_l}{c}, \quad j = 1, ..., N \tag{7.1}$$

where the I_j s are integers (half-odd integers) for odd (even) N. This is equivalent to the following equations:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial B\left(k_1, k_2, ..., k_N\right)}{\partial k_j} = 0 \\
&B\left(k_1, k_2, ..., k_N\right) \equiv \frac{L}{2}\sum k_j^2 - 2\pi I_j k_j + \sum_{j<l}\theta_1\left(k_j - k_l\right) \\
&\theta_1(x) = x\tan^{-1}(x/c) - \frac{c}{2}\ln\left(1 + (x/c)^2\right)
\end{aligned} \tag{7.2}$$

The extremal point of the function B is the solution of (7.1) and gives an eigenstate of the Hamiltonian. Let us consider the following $N \times N$ matrix:

$$B_{jl} = \frac{\partial^2 B}{\partial k_j \partial k_l} = \delta_{jl}\left(L + \sum_m \frac{2c}{c^2 + (k_j - k_m)^2}\right) - \frac{2c}{c^2 + (k_j - k_l)^2} \tag{7.3}$$

This matrix is always positive definite because

$$\sum_{lj} u_l B_{lj} u_j = L\sum u_l^2 + \sum_{l<j}\frac{2c}{c^2 + (k_j - k_l)^2}\left(u_j - u_l\right)^2 \geq 0 \tag{7.4}$$

for an arbitrary real vector $\{u_j\}$. The function B is a concave function in N -dimensional space. Thus solutions of equation (7.1) for given set of $\{I_j\}$ are unique.

12.2.2 7.2 Holes of quasi-momenta and their distribution function

In the limit of $c \to \infty$ this set of eigenstates is complete. Let us consider the following function:

$$h(k) = k + \frac{2}{L}\sum_j \tan^{-1}\frac{k - k_j}{c} \tag{7.5}$$

The position of a hole is defined by

$$h\left(k_h\right) = \frac{2\pi}{L} \times \text{ unoccupied (half-odd) integer.}$$

We denote the distribution function of holes as $\rho^h(k)$ and that of particles as $\rho(k)$. In the thermodynamic limit we have

$$h(k) = 2\pi \int^{k} \rho(t) + \rho^h(t)\mathrm{d}t \tag{7.6}$$

Differentiating this yields

$$2\pi \left(\rho(k) + \rho^h(k)\right) = 1 + 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{c\rho\left(k'\right)\mathrm{d}k'}{c^2 + \left(k - k'\right)^2} \tag{7.7}$$

From equation (2.25) we have

$$e = \int_{-\infty}^{\infty} k^2 \rho(k)\mathrm{d}k, \quad n = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(k)\mathrm{d}k \tag{7.8}$$

The entropy of the distribution between k and $k + \mathrm{d}k$ is the logarithm of the number of orderings of $L\rho(k)\mathrm{d}k$ particles and $L\rho^h(k)\mathrm{d}k$ holes

$$\begin{aligned}\ln \frac{\left[L\left(\rho(k) + \rho^h(k)\right)\mathrm{d}k\right]!}{[L\rho(k)]!\,[L\rho^h(k)]!} = L\ \mathrm{d}k \big[&\left(\rho(k) + \rho^h(k)\right)\ln\left(\rho(k) + \rho^h(k)\right) \\ &-\rho(k)\ln\rho(k) - \rho^h(k)\ln\rho^h(k)\big]\end{aligned}$$

Here we use the Stirling formula $\ln(n!) \simeq n(\ln n - 1)$. Thus the entropy per unit length is

$$\mathrm{s} = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\rho(k) + \rho^h(k)\right)\ln\left(\rho(k) + \rho^h(k)\right) - \rho(k)\ln\rho(k) - \rho^h(k)\ln\rho^h(k)\mathrm{d}k \tag{7.9}$$

12.2.3 7.3 Thermodynamic equilibrium

The free energy per unit length $f = e - T\ \mathrm{s}$ must be minimized under the condition that n is constant. f and n are functionals of $\rho(k)$ and $\rho^h(k)$. Thus we should determine $\rho(k)$ and $\rho^h(k)$ such as to minimize $f - An$. Next we look for a parameter A such that n takes on its required value, in the variational calculus A is called a Lagrange multiplier. At the minimum point the variation of $f - An$ must be zero for any infinitesimal variation of functions

$$\begin{aligned}0 =& \delta \int_{-\infty}^{\infty} \left(k^2 - A\right)\rho(k) - T\left\{\left(\rho(k) + \rho^h(k)\right)\ln\left(\rho(k) + \rho^h(k)\right) - \rho(k)\ln\rho(k) - \rho^h(k)\ln\rho^h(k)\right\}\mathrm{d}k \\ =& \int \left\{k^2 - A - T\ln\left(\frac{\rho(k) + \rho^h(k)}{\rho(k)}\right)\right\}\delta\rho(k) - T\ln\left(\frac{\rho(k) + \rho^h(k)}{\rho^h(k)}\right)\delta\rho^h(k)\mathrm{d}k\end{aligned} \tag{7.10}$$

$\delta\rho(k)$ and $\delta\rho^h(k)$ are not independent. From (7.7) we have

$$\delta\rho^h(k) = -\delta\rho(k) + \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{c\delta\rho\left(k'\right)\mathrm{d}k'}{c^2 + \left(k - k'\right)^2}$$

Substituting this into (7.10) one obtains

$$0 = \int_{-\infty}^{\infty} \delta\rho(k)\left\{k^2 - A - T\ln\left(\frac{\rho^h(k)}{\rho(k)}\right) - \frac{T}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}q \frac{c}{c^2 + (k-q)^2}\ln\left(1 + \frac{\rho(q)}{\rho^h(q)}\right)\right\}\mathrm{d}k \tag{7.11}$$

This equation must hold for any arbitrary infinitesimal change of the function $\rho(k)$. Thus

$$T \ln\left(\frac{\rho^h(k)}{\rho(k)}\right) = k^2 - A - \frac{T}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{c}{c^2+(k-q)^2} \ln\left(1+\frac{\rho(q)}{\rho^h(q)}\right) \mathrm{d}q \tag{7.12}$$

must be satisfied at thermodynamic equilibrium. If we put $\epsilon(k) = T \ln\left(\rho^h(k) \ /\rho(k)\right)$, this becomes

$$\epsilon(k) = k^2 - A - \frac{T}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{c}{c^2+(k-q)^2} \ln\left(1+\exp\left(-\frac{\epsilon(q)}{T}\right)\right) \mathrm{d}q \tag{7.13}$$

$\epsilon(k)$ can be determined by iteration. This function has physical meaning as the excitation energy for an elementary excitation, as will be shown in the
next section. From equation (7.7) we have

$$2\pi\rho(k)\left(1+\exp\left(\frac{\epsilon(k)}{T}\right)\right) = 1 + 2c\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(q)\mathrm{d}q}{c^2+(k-q)^2} \tag{7.14}$$

From this equation we can determine $\rho(k)$.
If equation (7.13) is differentiated with respect to the chemical potential A, one obtains a linear integral equation

$$\frac{\partial\epsilon(k,A)}{\partial A} = -1 + \int \mathrm{d}q \frac{c}{c^2+(k-q)^2} \frac{1}{1+\exp\left(\frac{\epsilon(k)}{T}\right)} \frac{\partial\epsilon(q,A)}{\partial A} \tag{7.15}$$

Comparing this with (7.14) we find

$$\frac{\partial\epsilon(k,A)}{\partial A} = -2\pi\rho(k)\left(1+\exp\left(\frac{\epsilon(k)}{T}\right)\right) = -2\pi\left(\rho(k)+\rho^h(k)\right) \tag{7.16}$$

The entropy density (7.9) is

$$\mathrm{s} = \int \left[\left(\rho+\rho^h\right)\ln(1+\exp(-\epsilon(k)/T)) + \rho(k)\epsilon(k)/T\right]\mathrm{d}k$$

The free energy density is

$$f = \int \left(k^2-\epsilon(k)\right)\rho(k) - T\left(\rho(k)+\rho^h(k)\right)\ln\left(1+\exp\left(-\frac{\epsilon(k)}{T}\right)\right)\mathrm{d}k \tag{7.17}$$

Substituting (7.13) into (7.17) one obtains

$$\begin{aligned} f =& \int \left[A + \frac{T}{\pi}\int \frac{\mathrm{d}qc}{c^2+(k-q)^2} \ln\left(1+\exp\left(-\frac{\epsilon(q)}{T}\right)\right)\right]\rho(k) \\ =& -T\left(\rho(k)+\rho^h(k)\right)\ln\left(1+\exp\left(-\frac{\epsilon(k)}{T}\right)\right)\mathrm{d}k \\ =& A\rho(k)\mathrm{d}k - T\int \ln\left(1+\exp\left(-\frac{\epsilon(k)}{T}\right)\right) \\ & \times\left[\rho(k)+\rho^h(k) - \frac{1}{\pi}\int \frac{c}{c^2+(k-q)^2}\rho(q)\mathrm{d}q\right]\mathrm{d}k \end{aligned} \tag{7.18}$$

Substituting (7.7) we have a very simple expression for the free energy density:

$$f = An - T\int \frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \ln\left(1 + \exp\left(-\frac{\epsilon(k)}{T}\right)\right) \tag{7.19}$$

The thermodynamic potential density $g = f - An$ is:

$$g(T, A) = -T\int \ln\left(1 + \exp\left(-\frac{\epsilon(k)}{T}\right)\right)\frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \tag{7.20}$$

For a given temperature T and chemical potential A we can calculate $\epsilon(k)$ through the non-linear integral equation (7.13) and obtain the thermodynamic potential g from (7.20). All thermodynamic quantities are derived from g through the thermodynamic relations

$$n = -\frac{\partial g}{\partial A}, \quad \mathrm{s} = -\frac{\partial g}{\partial T}, \quad e = g + An + T\,\mathrm{s}, \ldots \tag{7.21}$$

The pressure p is $-g$.

12.2.4 7.4 Elementary excitations

We consider the change of energy and momentum when one particle is moved from thermodynamic equilibrium. Assume that the l-th particle is removed and one particle is added between the m-th and $m+1$-th particles,

$$\{I_1 > I_2 > I_3 > \ldots > I_N\} \to$$
$$\{I_1 > I_2 > \ldots > I_m > I'_l > I_{m+1} > \ldots > I_{l-1} > I_{l+1} > \ldots > I_N\}$$

The Bethe-ansatz equations for the original state are

$$Lk_j = 2\pi I_j - \sum_{n=1}^{N} 2\tan^{-1}\frac{k_j - k_n}{c}, \quad j = 1, \ldots, N \tag{7.22}$$

For the excited state they are

$$Lk'_j = 2\pi I_j - 2\tan^{-1}\frac{k'_j - k'_l}{c} - \sum_{n\neq m} 2\tan^{-1}\frac{k'_j - k'_n}{c}, j \neq l \tag{7.23}$$

$$Lk'_l = 2\pi I'_l - \sum_{n\neq m} 2\tan^{-1}\frac{k'_l - k'_n}{c} \tag{7.24}$$

The change of momentum and energy are

$$\begin{aligned}\Delta K &= k'_l - k_l + \sum_{n\neq l}(k'_n - k_n)\\ \Delta E &= k'^2_l - k^2_l + \sum_{n\neq l}\left(k'^2_n - k^2_n\right)\end{aligned} \tag{7.25}$$

Subtracting (7.22) from (7.23) we have

$$\begin{aligned}&\Delta k_j L + \sum \frac{2c}{c^2 + (k_j - k_l)^2}(\Delta k_j - \Delta k_l)\\ &= 2\tan^{-1}\frac{k_j - k_l}{c} - 2\tan^{-1}\frac{k_j - k'_l}{c}\end{aligned} \tag{7.26}$$

Then equation for the back-flow $J(k) = \rho(k)\Delta k L$ is

$$\left(1 + \frac{\rho^h(k)}{\rho(k)}\right) J\left(k; k_l', k_l\right) - \int \frac{c}{\pi\left(c^2 + \left(k - k'\right)^2\right)} J\left(k'; k_l', k_l\right) \mathrm{d}k' = \frac{1}{\pi}\left(\tan^{-1}\frac{k - k_l}{c} - \tan\frac{k - k_l'}{c}\right) \tag{7.27}$$

Energy and momentum changes are

$$\begin{aligned} \Delta K\left(k_l', k_l\right) &= k_l' - k_l + \int J\left(k; k_l', k_l\right) \mathrm{d}k \\ \Delta E\left(k_l', k_l\right) &= k_l'^2 - k_l^2 + \int 2k J\left(k; k_l', k_l\right) \mathrm{d}k \end{aligned} \tag{7.28}$$

It is clear that $\Delta K\left(k_l, k_l\right) = \Delta E\left(k_l', k_l\right) = 0$. The differential of these with respect to k_l' is

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta K}{\partial k_l'} &= 1 + \int u\left(k; k_l'\right) \mathrm{d}k \\ \frac{\partial \Delta E}{\partial k_l'} &= 2k_l' + \int 2k u\left(k; k_l'\right) \mathrm{d}k \end{aligned} \tag{7.29}$$

where

$$\begin{aligned} u\left(k; k_l'\right) &\equiv \frac{\partial}{\partial k_l'} J\left(k; k_l', k_l\right) \\ (1 + \eta(k)) u\left(k; k_l'\right) - \int a\left(k - k'\right) u\left(k'; k_l'\right) \mathrm{d}k' &= a\left(k - k_l'\right) \end{aligned} \tag{7.30}$$

Using this integral equation we find that $u\left(k; k_l'\right)$ is given by the infinite series:

$$\begin{aligned} u\left(k; k_l'\right) = \frac{1}{1 + \eta(k)} \Bigg[& a\left(k - k_l'\right) + \int \mathrm{d}k_1 \frac{a\left(k - k_1\right)}{1 + \eta\left(k_1\right)} a\left(k_1 - k_l'\right) \\ & + \iint \mathrm{d}k_1 \, \mathrm{d}k_2 \frac{a\left(k - k_1\right)}{1 + \eta\left(k_1\right)} \frac{a\left(k_1 - k_2\right)}{1 + \eta\left(k_2\right)} a\left(k_2 - k_l'\right) + \ldots \Bigg] \end{aligned} \tag{7.31}$$

If we substitute this into (7.29), we get an expression for $\frac{\partial \Delta K}{\partial k_l'}$ and $\frac{\partial \Delta E}{\partial k_l'}$ in terms of an infinite series:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta K}{\partial k_l'} &= 1 + \int \mathrm{d}k_1 a\left(k_l' - k_1\right) \frac{1}{1 + \eta\left(k_1\right)} \\ &\quad + \iint \mathrm{d}k_1 \, \mathrm{d}k_2 a\left(k_l' - k_1\right) \frac{1}{1 + \eta\left(k_1\right)} a\left(k_1 - k_2\right) \frac{1}{1 + \eta\left(k_2\right)} + \ldots \\ \frac{\partial \Delta E}{\partial k_l'} &= 2k_l' + \int \mathrm{d}k_1 a\left(k_l' - k_1\right) \frac{1}{1 + \eta\left(k_1\right)} 2k_1 \\ &\quad + \iint \mathrm{d}k_1 \, \mathrm{d}k_2 a\left(k_l' - k_1\right) \frac{1}{1 + \eta\left(k_1\right)} a\left(k_1 - k_2\right) \frac{1}{1 + \eta\left(k_2\right)} 2k_2 + \ldots \end{aligned}$$

Substituting this into (7.29) we get an expression for $\frac{\partial \Delta K}{\partial k_l'}$ and $\frac{\partial \Delta E'}{\partial k_l'}$:

$$\frac{\partial \Delta K\left(k_l', k_l\right)}{\partial k_l'}=1+\int a\left(k_l'-k_1\right) \frac{1}{1+\eta\left(k_1\right)} \frac{\partial \Delta K\left(k_1, k_l\right)}{\partial k_1} \mathrm{d} k_1$$
$$\frac{\partial \Delta E\left(k_l', k_l\right)}{\partial k_l'}=2 k_l'+\int a\left(k_l'-k_1\right) \frac{1}{1+\eta\left(k_1\right)} \frac{\partial \Delta E\left(k_1, k_l\right)}{\partial k_1} \mathrm{d} k_1 \tag{7.32}$$

On the other hand we have equations for $2\pi\left(\rho(k)+\rho^h(k)\right)$ and $\partial\epsilon(k)/\partial k$ from (7.7) and (7.13):

$$2\pi\left(\rho(k)+\rho^h(k)\right)=1+\int a\left(k-k'\right) \frac{2\pi\left(\rho\left(k'\right)+\rho^h\left(k'\right)\right)}{1+\eta\left(k'\right)} \mathrm{d} k'$$
$$\frac{\partial \epsilon(k)}{\partial k}=2 k+\int a\left(k-k'\right) \frac{1}{1+\eta\left(k'\right)} \frac{\partial \epsilon\left(k'\right)}{\partial k'} \mathrm{d} k' \tag{7.33}$$

The solution of non-singular linear integral equation is unique. Thus

$$\frac{\partial \Delta K\left(k_l', k_l\right)}{\partial k_l'}=2\pi\left(\rho\left(k_l'\right)+\rho^h\left(k_l'\right)\right)$$
$$\frac{\partial \Delta E\left(k_l', k_l\right)}{\partial k_l'}=\frac{\partial \epsilon\left(k_l'\right)}{\partial k_l'} \tag{7.34}$$

Integrating these one obtains

$$\Delta K\left(k_l', k_l\right)=2\pi \int_{k_l}^{k_l'} \rho(k)+\rho^h(k) \mathrm{d} k$$
$$\Delta E\left(k_l', k_l\right)=\epsilon\left(k_l'\right)-\epsilon\left(k_l\right). \tag{7.35}$$

Thus $\epsilon(k)=T \ln\left(\rho^h(k)/\rho(k)\right)$ has a physical meaning as the energy of an elementary excitation. In the limit of $T \to 0$ this excitation coincides with the excitation calculated in §2.1.7.

12.2.5 7.5 Some special limits

7.5.1 The $c=\infty$ limit

In the thermodynamic limit the system is equivalent to ideal spinless fermions. In this limit $c/\left(c^2+(k-q)^2\right)$ in the integrand of (7.13) is zero. Thus $\epsilon(k)=k^2-A$. From equation (7.14) we have

$$\rho(k)=\frac{1}{2\pi} \frac{1}{\exp\left[\left(k^2-A\right)/T\right]+1}. \tag{7.36}$$

From (7.20),

$$g=-\frac{1}{2\pi} \int \mathrm{d} k \ln\left(1+\exp\left(-\frac{k^2-A}{T}\right)\right) \tag{7.37}$$

This is equivalent to (2.8).

7.5.2 The $c = 0+$ limit

In this limit the integration kernel $c/\left(c^2+(k-q)^2\right)$ can be replaced by $\pi\delta(k-q)$. Equation (7.13) becomes $\epsilon(k) = k^2 - A - T\ln(1+\exp(-\epsilon(k)/T))$. We obtain

$$\epsilon(k) = T\ln\left(\exp\left(\left(k^2-A\right)/T\right)-1\right) \tag{7.38}$$

The Gibbs free energy per site g, pressure $p, \rho(k)$ and $\rho^h(k)$ are

$$\begin{aligned} g = -p &= T\int \ln\left(1-\exp\left(-\frac{k^2-A}{T}\right)\right)\frac{\mathrm{d}k}{2\pi}, \quad \rho^h(k) = \frac{1}{2\pi} \\ \rho(k) &= \frac{1}{2\pi}\frac{1}{\exp\left(\left(k^2-A\right)/T\right)-1} \end{aligned} \tag{7.39}$$

These results coincide with those for ideal bosons in 2.1.1.

7.5.3 The $T = 0+$ limit

Generally speaking $\epsilon(k)$ is a monotonically increasing function of k^2. At $T = 0+$, assume that $\epsilon\left(q_0\right) = 0$. Thus

$$\rho(k) = 0 \quad \text{for} \quad k^2 > q_0^2, \quad \rho^h(k) = 0 \text{ for } k^2 < q_0^2$$

Equations (7.13) and (7.7) at $k < q_0$ are

$$\begin{aligned} \epsilon(k) &= k^2 - A + \frac{c}{\pi}\int_{-q_0}^{q_0}\frac{\epsilon(q)\mathrm{d}q}{c^2+(k-q)^2} \\ 2\pi\rho(k) &= 1 + 2c\int_{-q_0}^{q_0}\frac{\rho(q)\mathrm{d}q}{c^2+(k-q)^2} \end{aligned} \tag{7.40}$$

The last equation is equivalent to the Lieb-Liniger equation (2.32).
The above theory was introduced by Yang and Yang [123]. They solved the equation numerically [124]. Very surprisingly it seems that this simple nonlinear equation gives the exact free energy in the thermodynamic limit of repulsive bosons. The next problem is to find the thermodynamic Betheansatz equation for other soluble models. As the next simplest case we treat the $S = 1/2$ XXX chain.

12.3 Thermodynamics of the XXX chain by Takahashi

12.3.1 8.1 String solution of an infinite XXX chain

The author obtained the thermodynamic Bethe-ansatz equations for the XXX model [93]. We consider the wave function in equation (3.18) assuming that N is infinity. Particle coordinates n_j move from $-\infty$ to ∞. Assume that $\Im k_n \leq \Im k_{n-1} \leq \ldots \leq \Im k_1$. The wave function is written as follows

$$\begin{aligned} a\left(n_1, n_2, ..., n_M\right) &= \left(z_1 z_2 .. z_M\right)^{n_1}\sum_P A(P)\prod_{j=2}^{M}\left(\prod_{l=j}^{M} z_{Pl}\right)^{n_{j+1}-n_j} \\ A(P) &= \epsilon(P)\prod_{j<l}\left(x_{Pj}-x_{Pl}-2i\right), \quad z_j = e^{ik_j} = \left(\frac{x_j+i}{x_j-i}\right) \end{aligned} \tag{8.1}$$

In the infinite system, a satisfies the following boundary conditions:

$$\left|\lim_{n_1,...,n_r\to-\infty} a\left(n_1,n_2,...,n_M\right)\right|<\infty$$
$$\left|\lim_{n_{M-r+1},...,n_M\to\infty} a\left(n_1,n_2,...,n_M\right)\right|<\infty \tag{8.2}$$

From this condition we find that $|z_1 z_2 ... z_M| = 1$ and that $A(P) = 0$ if one of $\left|\prod_{l=j}^{M} z_{Pl}\right|$ is greater than one. If $\Im k_n < \Im k_{n-1} < ... < \Im k_1$, we have

$$A(I) \neq 0, \quad A(P \neq I) = 0, \quad |z_1 z_2 ... z_n| = 1 \tag{8.3}$$

These conditions are satisfied only if

$$x_j = \alpha + (n+1-2j)i, \quad j = 1,2,...,n \tag{8.4}$$

From $|z_1 z_2 ... z_M| = \left|\frac{\alpha+ni}{\alpha-ni}\right| = 1$, we find that α must be real. The condition

$$\left(\prod_{l=j+1}^{M} z_l\right) = \left|\frac{\alpha+(n-2j)i}{\alpha-ni}\right| \leq 1, \quad j = 1,2,...,n-1$$

is automatically satisfied for general n. Thus strings with arbitrary length are possible for the XXX Heisenberg chain. Moreover the following type of string is impossible:

$$x_1 = \alpha+(2+\beta)i, x_2 = \alpha+\beta i, x_3 = \alpha-\beta i, x_4 = \alpha-(2+\beta)i \tag{8.5}$$

where α, β are real and $\beta \neq 1$.

12.3.2 8.2 String hypothesis for a long XXX chain

Now we return to the problem of a length N chain with periodic boundary condition. We assume that all rapidities x_j belong to bound states with $n = 1, 2, ...$ For bound states of n xs the real parts of all the x s are the same and the imaginary parts are $(n-1)i, (n-3)i, ..., -(n-1)i$ within the accuracy of $O(\exp(-\delta N))$. This assumption seems to be too strong and there are some counter examples in some extreme cases. This is a very controversial point of the thermodynamic Bethe-ansatz equations for soluble models, except for the repulsive boson case, which has no string solutions. But equations obtained using the string hypothesis seem to give the correct free energy and other thermodynamic quantities.

Consider the case where M_n bound states of n xs exist. We designate the x s as

$$x_\alpha^{n,j}, \quad \alpha = 1,2,...,M_n$$
$$x_\alpha^{n,j} = x_\alpha^n + i(n+1-2j) + \text{ deviation} \tag{8.6}$$

From (3.17),

$$e^N\left(x_\alpha^{n,j}\right) = \prod_{(m,\beta)\neq(n,\alpha)} e\left(\frac{x_\alpha^{n,j}-x_\beta^m}{m-1}\right) e\left(\frac{x_\alpha^{n,j}-x_\beta^m}{m+1}\right) \prod_{j'\neq j} e\left(\frac{x_\alpha^{n,j}-x_\alpha^{n,j'}}{2}\right), \quad j = 1,2,...,n \tag{8.7}$$

Here $e(x) \equiv (x+i)/(x-i)$. The last product is delicate because the numerator or denominator may become very small. If we take the product of these n equations, these delicate terms are cancelled and we have

$$e^N\left(x_\alpha^n/n\right) = \prod_{j=1}^{n} e^N\left(x_\alpha^{n,j}\right) = \prod_{(m,\beta)\neq(n,\alpha)} E_{nm}\left(x_\alpha^n - x_\beta^m\right) \tag{8.8}$$

where

$$E_{nm}(x) \equiv \begin{cases} e\left(\frac{x}{|n-m|}\right) e^2\left(\frac{x}{|n-m|+2}\right) ... e^2\left(\frac{x}{n+m-2}\right) e\left(\frac{x}{n+m}\right) \\ e^2\left(\frac{x}{2}\right) e^2\left(\frac{x}{4}\right) ... e^2\left(\frac{x}{2n-2}\right) e\left(\frac{x}{2n}\right) \text{ for } n=m \end{cases} \tag{8.9}$$

The logarithm of these equations gives

$$N\theta\left(x_\alpha^n/n\right) = 2\pi I_\alpha^n + \sum_{(m,\beta)\neq(n,\alpha)} \Theta_{nm}\left(x_\alpha^n - x_\beta^m\right) \tag{8.10}$$

where

$$\theta(x) \equiv 2\tan^{-1}(x) \tag{8.11}$$

and

$$\Theta_{nm}(x) \equiv \theta \begin{cases} \theta\left(\frac{x}{|n-m|}\right) + 2\theta\left(\frac{x}{|n-m|+2}\right) + ... + 2\theta\left(\frac{x}{n+m-2}\right) + \theta\left(\frac{x}{n+m}\right) \\ 2\theta\left(\frac{x}{2}\right) + 2\theta\left(\frac{x}{4}\right) + ... + 2\theta\left(\frac{x}{2n-2}\right) + \theta\left(\frac{x}{2n}\right) \text{ for } n=m \end{cases} \tag{8.12}$$

I_α^n is an integer (half-odd integer) if $N - M_n$ is odd (even) and should satisfy:

$$|I_\alpha^n| \leq \frac{1}{2}\left(N - 1 - \sum_{m=1}^{\infty} t_{nm} M_m\right), \quad t_{nm} \equiv 2\min(n,m) - \delta_{nm} \tag{8.13}$$

We can prove the number of sets $\{I_\alpha^n\}$ is $C_M^N - C_{M-1}^N$ under the condition $M = \sum_{n=1}^{\infty} nM_n$. For details see Appendix B.

The energy of this state is given by:

$$E\left(\{I_\alpha^n\}\right) = N\left(-h - \frac{J}{4}\right) + \sum_{n,\alpha}\left(\frac{2Jn}{\left(x_\alpha^n\right)^2 + n^2} + 2hn\right) \tag{8.14}$$

We can construct wave functions through (3.3), (3.5) and (3.12) at $S = S_z = N/2 - M$. Wave functions at $S_z = S-1, S-2, ..., -S$ are obtained by applying the operator S_{total}^-. The energies for these cases are $E-2h$, E - $4h$, ..., $E-2(N-2M)h$. Then the total number of states which are generated by the string assumption and descending operator at $S_z = N/2 - M$ is C_M^N. Therefore the total number of states is 2^N. This coincides with the true total number of states. It is expected that all eigenfunctions constructed in the
above mentioned way should be a complete set. The partition function of this system is written as follows:

$$\mathscr{Z} = \sum_{M=0}^{[N/2]} \frac{1-\exp(-2(N+1-2M)h/T)}{1-\exp(-2h/T)} \sum_{\{I_\alpha^n\}} \exp\left[-T^{-1}E\left(\{I_\alpha^n\}\right)\right] \tag{8.15}$$

The free energy is given by $G = -T\ln\mathscr{Z}$. We define functions $h_n(x)$ by

$$h_n(x) \equiv \theta_n(x) - N^{-1}\sum_{(m,\alpha)} \Theta_{nm}\left(x - x_\alpha^m\right) \tag{8.16}$$

We can define holes in an n-string sea by the solution of

$$2\pi J_\beta^n/N = h_n\left(x_\beta^n\right) \tag{8.17}$$

where J_β^n are omitted integers or half-odd integers.

12.3.3 8.3 Thermodynamic Bethe-ansatz equations for the XXX chain

In the thermodynamic limit, we define distribution functions of n-strings and holes of n-strings as $\rho_n(x)$ and $\rho_n^h(x)$. The numbers of strings and holes between x and $x+\mathrm{d}x$ are $\rho_n(x)N\,\mathrm{d}x$ and $\rho_n^h(x)N\,\mathrm{d}x$. Thus we have

$$2\pi\int^x \rho_n(t) + \rho_n^h(t)\mathrm{d}t = \theta_n(x) - \sum_{m=1}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\Theta_{nm}(x-y)\rho_m(y)\mathrm{d}y \tag{8.18}$$

Differentiating with respect to x, we obtain the integral relation

$$a_n(x) = \rho_n(x) + \rho_n^h(x) + \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \rho_m(x) \tag{8.19}$$

Here $T_{nm}(x)$ is a function defined by

$$T_{nm}(x) \equiv \begin{cases} a_{|n-m|}(x) + 2a_{|n-m|+2}(x) + 2a_{|n-m|+4}(x) + \ldots \\ +2a_{n+m-2}(x) + a_{n+m}(x) & \text{for } n \neq m \\ 2a_2(x) + 2a_4(x) + \ldots + 2a_{2n-2}(x) + a_{2n}(x) & \text{for } n = m \end{cases} \tag{8.20}$$

$a_n(x)$ is a function defined by

$$a_n(x) \equiv \frac{1}{\pi}\frac{n}{x^2+n^2}, \quad a_0(x) \equiv \delta(x) \tag{8.21}$$

We denote the convolution $\int_{-\infty}^{\infty} a(x-y)b(y)\mathrm{d}y$ as $a*b(x)$ for two arbitrary functions $a(x)$ and $b(x)$.

The energy per site is

$$\begin{aligned} e &= -\left(\frac{J}{4}+h\right) + \sum_{n=1}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} g_n(x)\rho_n(x)\mathrm{d}x \\ g_n(x) &\equiv 2\pi J a_n(x) + 2nh \end{aligned} \tag{8.22}$$

The total entropy per site is:

$$\mathrm{s} = \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_n(x) \ln\left(1 + \frac{\rho_n^h(x)}{\rho_n(x)}\right) + \rho_n^h(x) \ln\left(1 + \frac{\rho_n(x)}{\rho_n^h(x)}\right) \mathrm{d}x \tag{8.23}$$

$e - T\,\mathrm{s}$ should be minimized at thermodynamic equilibrium. Consider the functional variation of the free energy with respect to $\rho_n(x)$ and $\rho_n^h(x)$

$$\begin{aligned} 0 = \delta e - T\delta\,\mathrm{s} = \sum_{n=1}^{\infty} \int \mathrm{d}x \left[g_n(x) - T \ln\left(1 + \frac{\rho_n^h(x)}{\rho_n(x)}\right)\right] \delta\rho_n(x) \\ - T \ln\left(1 + \frac{\rho_n(x)}{\rho_n^h(x)}\right) \delta\rho_n^h(x) \end{aligned} \tag{8.24}$$

From equation (8.19) we have

$$\delta\rho_n^h(x) = -\delta\rho_n(x) - \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \delta\rho_m(x) \tag{8.25}$$

Substituting these into (8.24) yields

$$0 = T \sum_{n=1}^{\infty} \int \left\{ \frac{g_n(x)}{T} - \ln\eta_n(x) + \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \ln\left(1 + \eta_m^{-1}(x)\right) \right\} \delta\rho_n(x)\mathrm{d}x \tag{8.26}$$

where $\eta_n(x) \equiv \rho_n^h(x)/\rho_n(x)$. Thus we have integral equations for an infinite number of unknown $\eta_n(x)$

$$\ln\eta_n(x) = \frac{g_n(x)}{T} + \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \ln\left(1 + \eta_m^{-1}(x)\right) \tag{8.27}$$

The free energy per site becomes as follows:

$$f = e - T\,\mathrm{s} = -\left(\frac{J}{4} + h\right) + \sum_{n=1}^{\infty} \int g_n\rho_n - T\left[\rho_n \ln\left(1 + \eta_n\right) + \rho_n^h \ln\left(1 + \eta_n^{-1}\right)\right] \mathrm{d}x$$

We eliminate ρ_n^h using (8.19):

$$\begin{aligned} f = -\left(\frac{J}{4} + h\right) - T \sum_{n=1}^{\infty} \int \ln\left(1 + \eta_n^{-1}\right) a_n(x) \\ + \rho_n \left[\ln\eta_n - \frac{g_n}{T} - \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \ln\left(1 + \eta_m^{-1}\right)\right] \mathrm{d}x \end{aligned} \tag{8.28}$$

Using (8.27) one sees that the inside of the brackets on the r.h.s. is zero. So we have

$$f = -\left(\frac{J}{4} + h\right) - T \sum_{n=1}^{\infty} \int a_n(x) \ln\left(1 + \eta_n^{-1}(x)\right) \mathrm{d}x \tag{8.29}$$

From the $n = 1$ case of (8.27) we have

$$\ln\left(1 + \eta_1\right) = \frac{2\pi J a_1(x) + 2h}{T} + \sum_{l=1}^{\infty} \left(a_{l-1} + a_{l+1}\right) * \ln\left(1 + \eta_l^{-1}\right) \tag{8.30}$$

Operating $\int \mathrm{d}x s(x)$ on this equation yields

$$\int \mathrm{d}x s(x) \ln\left(1+\eta_1\right) = \frac{2\pi J}{T}\int s(x) a_1(x)\mathrm{d}x + \frac{h}{T} + \sum_{l=1}^{\infty}\int a_l(x)\ln\left(1+\eta_l^{-1}(x)\right)\mathrm{d}x$$

Then equation (8.29) is transformed as follows:

$$f = J\left(\ln 2 - \frac{1}{4}\right) - T\int s(x)\ln\left(1+\eta_1(x)\right)\mathrm{d}x \tag{8.31}$$

Solutions η_n of (8.27) are functions of x, J, T and h. Differentiating (8.27) with respect to J yields

$$\frac{2\pi J a_n(x)}{T} = \frac{1}{\eta_n}\frac{\partial \eta_n}{\partial J} + \sum_m T_{nm} * \frac{1}{\left(1+\eta_m\right)\eta_m}\frac{\partial \eta_m}{\partial J} \tag{8.32}$$

Comparing this with (8.19) we have

$$\rho_n = \frac{T}{2\pi}\frac{1}{\left(1+\eta_n\right)\eta_n}\frac{\partial \eta_n}{\partial J}, \quad \rho_n + \rho_n^h = \frac{T}{2\pi}\frac{\partial \ln \eta_n}{\partial J} \tag{8.33}$$

By the definition (8.20) we have:

$$a_1 * \left(T_{n-1,m} + T_{n+1,m}\right) - \left(a_0 + a_2\right) * T_{n,m} = \left(\delta_{n-1,m} + \delta_{n+1,m}\right) a_1 \tag{8.34}$$

Using equations (8.27) and (8.34) yields

$$\left(a_0 + a_2\right) * \ln \eta_1(x) = \frac{2\pi J a_1(x)}{T} + a_1 * \ln\left(1+\eta_2(x)\right) \tag{8.35}$$

$$\left(a_0 + a_2\right) * \ln \eta_n(x) = a_1 * \ln\left(1+\eta_{n-1}(x)\right)\left(1+\eta_{n+1}(x)\right) \quad n = 2, 3, \ldots \tag{8.36}$$

Equations (8.35) and(8.36) are not sufficient to determine all the $\eta_n(x)$, as they do not contain h. Taking the $n = 1$ case of (8.27),

$$\ln \eta_1 = \frac{2\pi J a_1(x) + 2h}{T} + a_2 * \ln\left(1+\eta_1^{-1}\right) + \sum_{j=2}^{\infty}\left(a_{j-1} + a_{j+1}\right) * \ln\left(1+\eta_j^{-1}\right) \tag{8.37}$$

Substituting (8.35) and (8.36) we can eliminate $\eta_j, j < n$ for a given integer n,

$$\frac{2h}{T} = a_n * \ln \eta_{n+1} - a_{n+1} * \ln\left(1+\eta_n\right) - a_{n+2} * \ln\left(1+\eta_{n+1}^{-1}\right) - \sum_{l=n+2}^{\infty}\left(a_{l-1} + a_{l+1}\right) * \ln\left(1+\eta_l^{-1}\right) \tag{8.38}$$

Thus we have

$$\ln \eta_{n+1} = \frac{2h}{T} + a_1 * \ln \eta_n + a_2 * \ln\left(1+\eta_{n+1}^{-1}\right) + \sum_{l=n+2}^{\infty}\left(a_{l-n-1} + a_{l-n+1}\right) * \ln\left(1+\eta_l^{-1}\right) \tag{8.39}$$

For large $n, \ln\left(1+\eta_n^{-1}\right) = o\left(n^{-2}\right)$ and therefore:

$$\lim_{n\to\infty} \ln \eta_{n+1} - a_1 * \ln \eta_n = \frac{2h}{T} \tag{8.40}$$

or

$$\lim_{n\to\infty} \frac{\ln \eta_n}{n} = \frac{2h}{T} \tag{8.41}$$

Thus the following equations determine η_n,

$$\ln \eta_1(x) = \frac{2\pi J}{T} s(x) + s * \ln\left(1+\eta_2(x)\right) \tag{8.42}$$

$$\ln \eta_n(x) = s^* \ln\left(1+\eta_{n-1}(x)\right)\left(1+\eta_{n+1}(x)\right) \tag{8.43}$$

$$\lim_{n\to\infty} \frac{\ln \eta_n}{n} = \frac{2h}{T} \tag{8.44}$$

where

$$s(x) = \frac{1}{4}\operatorname{sech}\left(\frac{\pi x}{2}\right), \quad s * f(x) = \int s(x-y) f(y) \mathrm{d}y \tag{8.45}$$

12.3.4 8.4 Some special cases and expansions

8.4.1 The $J/T \to 0$ case

In the limit $J/T \to 0$ and $h/T \geq 0$ we can expect that $\eta_n(x)$ is independent of x, because there are no x dependent terms in equations (8.42), (8.43), (8.44) and (8.45). As $\int \mathrm{d}x s(x) = 1/2$, equations (8.42), (8.43), (8.44) and (8.45) become

$$\eta_n^2 = \left(1+\eta_{n-1}\right)\left(1+\eta_{n+1}\right) \tag{8.46}$$

$$\eta_1^2 = 1+\eta_2, \lim_{n\to\infty} \ln \eta_n / n = 2h/T \tag{8.47}$$

Equation (8.46) is a difference equation of second order. It is similar to a differential equation of second order and contains two arbitrary parameters. The general solution of this equation is:

$$\eta_n = \left(\frac{a z^n - a^{-1} z^{-n}}{z - z^{-1}}\right)^2 - 1 \tag{8.48}$$

Parameters a and z are determined by (8.47) and we have $a = z, z = \exp(h/T)$ and

$$\eta_n = \left(\frac{\sinh[(n+1)h/T]}{\sinh[h/T]}\right)^2 - 1 \text{ for } h > 0$$

$$\eta_n = (n+1)^2 - 1 \quad \text{for } h = 0 \tag{8.49}$$

Substituting this into (8.31) we obtain the free energy, magnetization and entropy:

$$f = -T \ln[2\cosh h/T], \quad m = 2s_z = -\partial f/\partial h = \tanh h/T$$

$$\mathrm{s} = -\partial f/\partial T = \ln[2\cosh(h/T)] - (h/T)\tanh(h/T) \tag{8.50}$$

At $h = 0$ the entropy per site is $\ln 2$. This corresponds to the fact that the number of states per site is two.

8.4.2 High-temperature expansion or small J expansion

For the XXX chain system we can perform the high-temperature expansion of the free energy density from the definition,

$$f/T = -N^{-1} \ln \mathrm{Tr} \exp(-\mathscr{H}/T) \tag{8.51}$$

This is expanded as a power series of $1/T$. Assume that $\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1$ and $\mathscr{H}_0$ and $\mathscr{H}_1$ commute with each other. Then the exponential of $\mathscr{H}$ can be expanded as follows,

$$\exp(-\mathscr{H}/T) = \exp\left(-\mathscr{H}_0/T\right) \left(1 - T^{-1} \frac{\mathscr{H}_1}{1!} + T^{-2} \frac{\mathscr{H}_1^2}{2!} - + \ldots\right) \tag{8.52}$$

Thus,

$$\begin{aligned} f/T = -N^{-1} \ln \mathrm{Tr} \exp\left(-\mathscr{H}_0/T\right) + \frac{\langle \mathscr{H}_1 \rangle}{NT} - \frac{\langle \mathscr{H}_1^2 \rangle - \langle \mathscr{H}_1 \rangle^2}{2! N T^2} \\ + \frac{\langle \mathscr{H}_1^3 \rangle - 3 \langle \mathscr{H}_1^2 \rangle \langle \mathscr{H}_1 \rangle + 2 \langle \mathscr{H}_1 \rangle^3}{3! N T^3} - + \ldots \end{aligned} \tag{8.53}$$

where

$$\langle X \rangle \equiv \frac{\mathrm{Tr} \exp\left(-\mathscr{H}_0/T\right) X}{\mathrm{Tr} \exp\left(-\mathscr{H}_0/T\right)} \tag{8.54}$$

If we set

$$\mathscr{H}_0 = -2h \sum_{l=1} S_l^z, \quad \mathscr{H}_1 = -J \sum_{l=1}^{N} S_l^x S_{l+1}^x + S_l^y S_{l+1}^y + S_l^z S_{l+1}^z \tag{8.55}$$

for the Hamiltonian (3.1), we obtain the J/T expansion of the free energy at fixed h/T:

$$\begin{aligned} f/T = &- \ln(2 \cosh h/T) - \frac{J}{4T} \tanh^2(h/T) \\ &- \frac{J^2}{32T^2} \left(3 + 2 \tanh^2(h/T) - 3 \tanh^4(h/T)\right) + O\left((J/T)^3\right) \end{aligned} \tag{8.56}$$

The calculation to higher orders can be done by the use of a linked cluster expansion. Higher order terms are polynomials of $\tanh(h/T)$.

Apparently the expression for the free energy in (8.50) coincides with the first term of the above expansion. Writing $\ln(\eta_n + 1)$ as the expansion

$$\begin{aligned} \ln\left(\eta_n(x) + 1\right) &= \ln\left(\frac{1}{\alpha_n - 1}\right) + \sum_{l=1}^{\infty} f_n^{(l)} \left(\frac{J}{T}\right)^l \\ \alpha_n &\equiv \frac{\sinh^2(h(n+1)/T)}{\sinh(hn/T) \sinh(h(n+2)/T)} \end{aligned} \tag{8.57}$$

we obtain an expansion of $\ln \eta_n(x)$:

$$\begin{aligned} \ln \eta_n(x) = &\ln \frac{\alpha_n}{\alpha_n - 1} + \frac{J}{T} \alpha_n f_n^{(1)} \\ &+ \left(\frac{J}{T}\right)^2 \left(\alpha_n f_n^{(2)} + \left(\alpha_n - \alpha_n^2\right) \frac{\left(f_n^{(1)}\right)^2}{2} \right) + O\left(\left(\frac{J}{T}\right)^3\right) \end{aligned} \tag{8.58}$$

Substituting these expansions into (8.42), (8.43), (8.44) and (8.45) and taking first order terms in J/T, linear integral equations for $f_n^{(1)}(x)$ are obtained,

$$\alpha_1 f_1^{(1)}(x) - s * f_2^{(1)}(x) = 2\pi s(x) \tag{8.59}$$

$$\alpha_n f_n^{(1)}(x) - s^* \left(f_{n-1}^{(1)}(x) + f_{n+1}^{(1)}(x) \right) = 0 \tag{8.60}$$

$$\lim_{n\to\infty} \frac{\alpha_n f_n(x)}{n} = 0 \tag{8.61}$$

The r.h.s. of these equations are the inhomogeneous terms of the integral equations. The Fourier transform of these equations is

$$\left(e^{|\omega|} + e^{-|\omega|}\right) \alpha_n \tilde{f}_n^{(1)}(\omega) = \tilde{f}_{n-1}^{(1)}(\omega) + \tilde{f}_{n+1}^{(1)}(\omega) \tag{8.62}$$

The general solution of this difference equation is

$$\begin{aligned}
&\tilde{f}_n^{(1)}(\omega) = \\
&A(\omega) \left[\frac{\sinh((n+2)h/T)}{\sinh((n+1)h/T)} e^{-n|\omega|} - \frac{\sinh(nh/T)}{\sinh((n+1)h/T)} e^{-(n+2)|\omega|} \right] \\
&+ B(\omega) \left[\frac{\sinh((n+2)h/T)}{\sinh((n+1)h/T)} e^{n|\omega|} - \frac{\sinh(nh/T)}{\sinh((n+1)h/T)} e^{(n+2)|(\omega|} \right]
\end{aligned} \tag{8.63}$$

From the boundary conditions we have

$$A(\omega) = \frac{\pi}{\cosh h/T}, \quad B(\omega) = 0 \tag{8.64}$$

Thus,

$$\begin{aligned}
\tilde{f}_1^{(1)}(\omega) &= \frac{\pi}{\cosh(h/T)} \left[\frac{\sinh 3h/T}{\sinh 2h/T} e^{-|\omega|} - \frac{\sinh h/T}{\sinh 2h/T} e^{-3|\omega|} \right], \\
f_1^{(1)}(x) &= \frac{\pi}{\cosh(h/T)} \left[\frac{\sinh 3h/T}{\sinh 2h/T} a_1(x) - \frac{\sinh h/T}{\sinh 2h/T} a_3(x) \right].
\end{aligned} \tag{8.65}$$

Substituting this into (8.31) we obtain the second term of the J/T expansion (8.56). The higher order terms can be calculated by solving the linear integral equations for $f_n^{(2)}, f_n^{(3)}, \ldots$. The equations are similar to (8.59), (8.60) and (8.61) except for the inhomogeneous terms, which are given by lower order $f_n(l)$.

8.4.3 The low-temperature limit

At low temperature $\ln \eta_n$ diverges as $1/T$. So we should define the following functions:

$$\epsilon_n(x) = T \ln \eta_n(x) \tag{8.66}$$

The integral equations become

$$\begin{aligned}
&\epsilon_1(x) = 2\pi J s(x) + s * T \ln \left(1 + \exp\left(\frac{\epsilon_2(x)}{T} \right) \right) \\
&\epsilon_n(x) = s * T \ln \left(1 + \exp\left(\frac{\epsilon_{n-1}(x)}{T} \right) \right) \left(1 + \exp\left(\frac{\epsilon_{n+1}(x)}{T} \right) \right) \\
&\lim_{n\to\infty} \frac{\epsilon_n(x)}{n} = 2h
\end{aligned} \tag{8.67}$$

The free energy expression becomes

$$\begin{aligned} f &= -\left(\frac{J}{4}+h\right) - T\sum_{n=1}^{\infty}\int a_n(x)\ln\left(1+\exp\left(-\epsilon_n(x)/T\right)\right)\mathrm{d}x \\ &= J\left(\ln 2-\frac{1}{4}\right) - T\int s(x)\ln\left(1+\exp\left(\epsilon_1(x)/T\right)\right)\mathrm{d}x \end{aligned} \tag{8.68}$$

The $T=0$ limit of these equations is

$$\begin{aligned} \epsilon_1(x) &= 2\pi J s(x) + s * \epsilon_2^+(x), \\ \epsilon_n(x) &= s * \left(\epsilon_{n-1}^+(x) + \epsilon_{n+1}^+(x)\right), \\ \lim_{n\to\infty}\frac{\epsilon_n(x)}{n} &= 2h, \end{aligned} \tag{8.69}$$

$$\begin{aligned} f &= -\left(\frac{J}{4}+h\right) + \sum_{n=1}^{\infty}\int a_n(x)\epsilon_n^-(x)\mathrm{d}x \\ &= J\left(\ln 2-\frac{1}{4}\right) - \int s(x)\epsilon_1^+(x)\mathrm{d}x, \\ \epsilon_n^+(x) &\equiv \begin{cases} \epsilon_n(x), & \text{for } \epsilon_n(x)\geq 0 \\ 0, & \text{for } \epsilon_n(x)<0 \end{cases} \\ \epsilon_n^-(x) &\equiv \begin{cases} 0, & \text{for } \epsilon_n(x)\geq 0 \\ \epsilon_n(x), & \text{for } \epsilon_n(x)<0 \end{cases} \end{aligned} \tag{8.70}$$

In the ferromagnetic case $J>0$ we have

$$\epsilon_n(x) = \epsilon_n^+(x) = 2\pi J a_n(x) + 2hn, \quad n=1,2,... \tag{8.71}$$

and therefore $f=-\left(\frac{J}{4}+h\right)$. This is the ground state energy of the ferromagnetic case. In the antiferromagnetic case $J<0$ we have

$$\epsilon_n(x) = \epsilon_n^+(x) = a_{n-1} * \epsilon_1^+(x) + 2(n-1)h, \quad n=2,3,... \tag{8.72}$$

The equation which determines ϵ_1 is

$$\epsilon_1(x) = -2\pi|J|s(x) + h + \int\limits_{|y|>B} R(x-y)\epsilon_1(y)\mathrm{d}y, \quad \epsilon_1(\pm B)=0 \tag{8.73}$$

In the limit of $h\to 0, B$ becomes infinite. We have $\epsilon_1(x) = -2\pi|J|s(x)$ and $f = J\left(\ln 2-\frac{1}{4}\right)$. These results coincide with those of chapter 3 .

8.4.4 The fugacity expansion

In the case of very large h the free energy can be expanded as a series in $z=\exp(-h/T)$.z is called the fugacity. From equations (8.22) and (8.27) we have expansions of η_n^{-1} as follows:

$$\eta_n^{-1} = z^{2n}\exp\left(-\frac{2\pi J}{T}a_n(x)\right)\exp\left[-T_{nm} * \left(\eta_m^{-1} - \frac{1}{2}\eta_m^{-2} + -...\right)\right] \tag{8.74}$$

The expansion of η_1^{-1} and η_2^{-1} up to z^4 is

$$\eta_1^{-1} = z^2 \exp\left(-\frac{2\pi J}{T} a_1(x)\right)$$
$$\times \left(1 - z^2 \int a_2(x-y) \exp\left(-\frac{2\pi J}{T} a_1(y)\right) \mathrm{d}y\right) + O\left(z^6\right)$$
$$\eta_2^{-1} = z^4 \exp\left(-\frac{2\pi J}{T} a_2(x)\right) + O\left(z^6\right) \tag{8.75}$$

As η_n^{-1} becomes small, (8.29) is more convenient than (8.31),

$$f = -\frac{J}{4} - h - T \sum_{n=1}^{\infty} \int \mathrm{d}x a_n(x) \left(\eta_n^{-1} - \frac{1}{2}\eta_n^{-2} + -\ldots\right)$$

Substituting (8.75) we obtain

$$f = -\frac{J}{4} - h - z^2 T \int a_1(x) \exp\left(-\frac{2\pi J}{T} a_1(x)\right) \mathrm{d}x$$
$$- z^4 T \left\{ \int a_2(x) \exp\left(-\frac{2\pi J}{T} a_2(x)\right) - \frac{1}{2} a_1(x) \exp\left(-\frac{4\pi J}{T} a_1(x)\right) \mathrm{d}x \right.$$
$$\left. - \int \mathrm{d}x \int \mathrm{d}y a_1(x) \exp\left(-\frac{2\pi J}{T} \left(a_1(x) + a_1(y)\right)\right) a_2(x-y) \right\} + O\left(z^6\right) \tag{8.76}$$

Putting $x = \tan u, y = \tan v$, we have

$$\left(f + \frac{J}{4} + h\right)/T$$
$$= z^2 e^{-K} I_0(K) + z^4 \left\{ -\frac{1}{2} e^{-2K} I_0(2K) + e^{-K/2} I_0(K/2) \right.$$
$$\left. - \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \frac{e^{2K(1-\cos\omega_1 \cos\omega_2)} \left(1 - \cos\omega_1 \cos\omega_2\right)}{1 - 2\cos\omega_1 \cos\omega_2 + \cos^2\omega_1} \, \mathrm{d}\omega_1 \, \mathrm{d}\omega_2 \right\}$$
$$+ O\left(z^6\right) \tag{8.77}$$

where $K \equiv J/T, \omega_1 = \pi + u + v, \omega_2 = u - v$ and $I_0(x)$ is a modified Bessel function. This result is the same as that of Katsura [48].

The strings are stable in the chain of infinite length with the condition that there are only a few down-spins. Some counter examples of the string assumption are found in some special limits. Nevertheless the thermodynamic Bethe-ansatz equation seems to give the exact free energy even in the case when the density of down-spins is comparable to the density of up-spins. This non-linear integral equation contains an infinite number of unknown functions. To solve this equation one needs to do numerical calculations by computer. For the conventional analysis we can use the high-temperature expansion method or the exact diagonalization method. For the investigation
of the low-temperature thermodynamics of solvable models this method is the only way. For the spin 1/2 ferromagnetic XXX chain, the susceptibility diverges as $T^{-\gamma}$ and the specific heat behaves as T^{α}. By numerical calculation using thermodynamic Bethe-ansatz equations, it was established that $\gamma = 2$ and $\alpha = 1/2$[109,81].

12.4 Thermodynamics of the XXZ model by Takahashi

12.4.1 9.1 Thermodynamic equations for the XXZ model for $\Delta > 1$

Gaudin derived a set of thermodynamic Bethe-ansatz equations for $\Delta > 1$[30]. The wave function for M down-spins in an infinite lattice becomes

$$f\left(n_1, n_2, ..., n_M\right) = \left(z_1 z_2 ... z_M\right)^{n_1} \sum_P A(P) \prod_{j=2}^{M} \left(\prod_{l=j}^{M} z_{Pl} \right)^{n_{j+1}-n_j}$$
$$z_j = e^{ik_j} = \left(\frac{\sin \frac{\phi}{2}\left(x_j + i\right)}{\sin \frac{\phi}{2}\left(x_j - i\right)} \right) \tag{9.1}$$

This corresponds to (8.1). From the normalizability condition of the wave function we have

$$A(I) \neq 0, A(P \neq I) = 0, \quad |z_1 z_2 ... z_M| = 1$$
$$\left| \prod_{l=j+1}^{M} z_l \right| \leq 1, \quad j = 1, 2, 3, ..., M-1 \tag{9.2}$$

These conditions are satisfied only if

$$x_j = \alpha + (M + 1 - 2j)i, \quad j = 1, 2, ..., M, \quad -Q < \alpha \leq -Q \tag{9.3}$$

We can show that

$$\left| \prod_{l=j}^{M} z_l \right| = \left| \frac{\sin \frac{\phi}{2}(\alpha + i(M-2j))}{\sin \frac{\phi}{2}(\alpha - iM)} \right| = \sqrt{\frac{\cosh \phi(M-2j) - \cos \phi\alpha}{\cosh \phi n - \cos \phi\alpha}} \leq 1, \qquad 1 \leq j \leq M-1$$

for arbitrary M. Thus a string with arbitrary length is possible for the XXZ chain for $|\Delta| > 1$. In the case $|\Delta| < 1$ the string condition is more
complicated than for the case $|\Delta| \geq 1$. From (4.11) we have the following equation corresponding to (8.8):

$$e_n^N\left(x_\alpha^n\right) = \prod_{j=1}^{n} e^N\left(x_\alpha^{n,j}\right) = \prod_{(m,\beta)\neq(n,\alpha)} E_{nm}\left(x_\alpha^n - x_\beta^m\right) \tag{9.4}$$

Here

$$e_n(x) = \frac{\sin \frac{\phi}{2}(x + in)}{\sin \frac{\phi}{2}(x - in)} \tag{9.5}$$

$$E_{nm}(x) \equiv \begin{cases} e_{|n-m|}(x) e^2_{|n-m|+2}(x) e^2_{|n-m|+4}(x) ... e^2_{n+m-2}(x) e_{n+m}(x) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \text{for } n \neq m, \\ e_2^2(x) e_4^2(x) ... e^2_{2n-2}(x) e_{2n}(x) \quad \text{for } n = m \end{cases} \tag{9.6}$$

x_α^n is the real part of the α-th string for strings of length n. The logarithm of (9.4) is

$$N\theta_n\left(x_\alpha^n\right) = 2\pi I_\alpha^n + \sum_{(m,\beta)\neq(n,\alpha)} \Theta_{nm}\left(x_\alpha^n - x_\beta^m\right) \tag{9.7}$$

where

$$\theta_n(x) = 2\tan^{-1}\left(\frac{\tan\frac{x\phi}{2}}{\tanh\frac{n\phi}{2}}\right) + 2\pi\left[\frac{\phi x+\pi}{2\pi}\right]$$

and

$$\Theta_{nm}(x) \equiv \begin{cases} \theta_{|n-m|}(x) + 2\theta_{|n-m|+2}(x) + ... + 2\theta_{n+m-2}(x) + \theta_{n+m}(x) \\ \text{for } n \neq m \\ 2\theta_2(x) + 2\theta_4(x) + ... + 2\theta_{2n-2}(x) + \theta_{2n}(x) \text{ for } n = m \end{cases} \tag{9.8}$$

The function $\theta_n(x)$ is a quasi-periodic function which satisfies

$$\theta_n(x + 2jQ) = \theta_n(x) + 2\pi j, \quad j = \text{ integer.}$$

We consider the energy of the general eigenstates which is given by the set of quantum numbers $\{I_\alpha^n\}$,

$$E\left(\{I_\alpha^n\}\right) = N\left(-h - \frac{J\Delta}{4}\right) + \sum_{n,\alpha}\left(\frac{2\pi J\sinh\phi}{\phi}\mathbf{a}_n\left(x_\alpha^n\right) + 2hn\right) \tag{9.9}$$

where

$$\mathbf{a}_n(x) = \frac{1}{2\pi}\frac{\phi\sinh n\phi}{\cosh n\phi - \cos\phi x} \tag{9.10}$$

The partition function of the XXZ model is as follows:

$$\mathscr{Z} = \sum_{M=0}^{[N/2]}\left[1 + (1-\delta_{N,2M})\left(\exp -\frac{(N-2M)h}{T}\right)\right]\sum_{\{I_\alpha^n\}}\exp\left[-T^{-1}E\left(\{I_\alpha^n\}\right)\right] \tag{9.11}$$

Corresponding to (8.16) we define the following functions:

$$h_n(x) \equiv \theta_n(x) - N^{-1}\sum_{(m,\alpha)}\Theta_{nm}\left(x - x_\alpha^m\right) \tag{9.12}$$

Using this function we can determine the position of holes for n-strings. We set distribution functions of particles and holes of n-strings as $\rho_n(x)$ and $\rho_n^h(x)$. By the equation (9.7) we have conditions for these two kinds of functions,

$$\mathbf{a}_n(x) = \rho_n(x) + \rho_n^h(x) + \sum_m \mathbf{T}_{nm} * \rho_m(x) \tag{9.13}$$

Here $\mathbf{a}_n$ was defined in (9.10) and

$$\mathbf{T}_{nm}(x) \equiv \begin{cases} \mathbf{a}_{|n-m|}(x) + 2\mathbf{a}_{|n-m|+2}(x) + 2\mathbf{a}_{|n-m|+4}(x) + ... \\ \qquad +2\mathbf{a}_{n+m-2}(x) + \mathbf{a}_{n+m}(x) \qquad \text{for } n \neq m \\ \\ 2\mathbf{a}_2(x) + 2\mathbf{a}_4(x) + ... + 2\mathbf{a}_{2n-2}(x) + \mathbf{a}_{2n}(x) \text{ for } n = m \end{cases} \tag{9.14}$$

Here the meaning of a convolution of two periodic functions $\mathbf{a}$ and $\mathbf{b}$ with periodicity $2Q$ is redefined:

$$\mathbf{a} * \mathbf{b}(x) \equiv \int_{-Q}^{Q} \mathbf{a}(x-y)\mathbf{b}(y)\mathrm{d}y \tag{9.15}$$

The energy per site is

$$\begin{aligned} e &= -\left(\frac{J\Delta}{4} + h\right) + \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-Q}^{Q} \mathbf{g}_n(x)\rho_n(x)\mathrm{d}x \\ \mathbf{g}_n(x) &\equiv \frac{2\pi J \sinh\phi}{\phi}\mathbf{a}_n(x) + 2nh \end{aligned} \tag{9.16}$$

The entropy per site s is

$$\mathrm{s} = \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-Q}^{Q} \rho_n(x) \ln\left(1 + \frac{\rho_n^h(x)}{\rho_n(x)}\right) + \rho_n^h(x) \ln\left(1 + \frac{\rho_n(x)}{\rho_n^h(x)}\right) \mathrm{d}x \tag{9.17}$$

The condition of minimizing the free energy $e - Ts$ yields equations for $\eta_n(x) \equiv \rho_n^h(x)/\rho_n(x)$,

$$\ln \eta_n(x) = \frac{\mathbf{g}_n(x)}{T} + \sum_{m=1}^{\infty} \mathbf{T}_{nm} * \ln\left(1 + \eta_m^{-1}(x)\right) \tag{9.18}$$

This set of equations is equivalent to the following:

$$\ln \eta_1(x) = \frac{2\pi J \sinh\phi}{T\phi} s(x) + \mathbf{s} * \ln\left(1 + \eta_2(x)\right) \tag{9.19}$$

$$\ln \eta_n(x) = \mathbf{s} * \ln\left(1 + \eta_{n-1}(x)\right)\left(1 + \eta_{n+1}(x)\right) \tag{9.20}$$

$$\lim_{n\to\infty} \frac{\ln \eta_n}{n} = \frac{2h}{T} \tag{9.21}$$

where

$$\mathbf{s}(x) = \frac{1}{4} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathrm{sech}\left(\frac{\pi(x - 2nQ)}{2}\right) \tag{9.22}$$

The free energy per site is

$$f = -\left(\frac{J\Delta}{4} + h\right) - T \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-Q}^{Q} \mathbf{a}_n(x) \ln\left(1 + \eta_n^{-1}(x)\right) \mathrm{d}x \tag{9.23}$$

Corresponding to (8.31) we have another expression for the free energy:

$$f = J\left(\frac{2\pi \sinh\phi}{\phi} \int_{-Q}^{Q} \mathbf{a}_1(x)\mathbf{s}(x)\mathrm{d}x - \frac{\Delta}{4}\right) - T \int_{-Q}^{Q} \mathbf{s}(x) \ln\left(1 + \eta_1(x)\right) \mathrm{d}x \tag{9.24}$$

Equations (8.42)-(8.44) and (9.19)-(9.21) have almost the same structure. These equations are called the Gaudin-Takahashi equations [30,93].

12.4.2 9.2 Theory for the $|\Delta| < 1$ XXZ model

9.2.1 String solution of the infinite XXZ model with $|\Delta| < 1$

The shapes of strings for $|\Delta| < 1$ is quite different from those for $|\Delta| \geq 1$. Takahashi and Suzuki [108] proposed a condition on the strings and constructed thermodynamic integral equations. Later Hida[37] and Fowler and Zotos [27] derived these conditions from the normalizability condition of the string wave function for an infinite chain. For $|\Delta| < 1$ there are two kinds of strings, one of which has its centre on the real axis and the other is centred on the $p_0 i$ axis,

$$x_j = \alpha + (n + 1 - 2j)i \tag{9.25}$$
$$x_j = \alpha + (n + 1 - 2j)i + p_0 i \tag{9.26}$$

We designate that the string of the former type has parity $v = 1$ and that the latter has parity $v = -1$. Applying the normalizability condition to the form (9.25) yields

$$1 > \left| \prod_{l=j+1}^{n} z_l \right| = \left| \frac{\sinh \frac{\gamma}{2}(\alpha + i(n - 2j))}{\sinh \frac{\gamma}{2}(\alpha - in)} \right| = \sqrt{\frac{\cosh \gamma\alpha - \cos \gamma(n - 2j)}{\cosh \gamma\alpha - \cos \gamma n}}$$

Thus $\cos \gamma n < \cos \gamma(n - 2j)$ for $j = 1, 2, 3, ..., n - 1$. For (9.26) we have

$$1 > \left| \prod_{l=j+1}^{n} z_l \right| = \left| \frac{\cosh \frac{\gamma}{2}(\alpha + i(n - 2j))}{\cosh \frac{\gamma}{2}(\alpha - in)} \right| = \sqrt{\frac{\cosh \gamma\alpha + \cos \gamma(n - 2j)}{\cosh \gamma\alpha + \cos \gamma n}}$$

and therefore $\cos \gamma n > \cos \gamma(n - 2j)$ for $j = 1, 2, 3, ..., n - 1$. Then from the normalizability condition we get

$$\begin{aligned} 0 &< \cos\left(\tfrac{\pi}{2}(1 - v) + (n - 2j)\gamma\right) - \cos\left(\tfrac{\pi}{2}(1 - v) + n\gamma\right) \\ &= 2v \sin((n - j)\gamma) \sin(j\gamma), \text{ for } j = 1, 2, ..., n - 1 \end{aligned} \tag{9.27}$$

This is equivalent to

$$\exp(\pi i([(n - j)\gamma/\pi] + [j\gamma/\pi])) = v, \text{ for } j = 1, 2, ..., n - 1 \tag{9.28}$$
$$\frac{j\gamma}{\pi} \neq \left[\frac{j\gamma}{\pi}\right], \text{ for } j = 1, 2, ..., n - 1 \tag{9.29}$$

where $[x]$ denotes the maximum integer less than or equal to x (Gauss' symbol). For rational $p_0 = \pi/\gamma$, (9.29) is a strong condition. If $p_0 = n_1/n_2$ and n_1 and n_2 are co-prime, a string greater than n_1 cannot satisfy at least one of (9.29). Thus $n \geq n_1 + 1$ strings are forbidden. Moreover for a $n = n_1$ string, the momentum is always 0 or π. So this string also has no meaning in thermodynamics. Next we seek the number n and parity v which satisfies (9.28) within $n < n_1$. Equation (9.28) is equivalent to

$$\left[\frac{(n - j)\gamma}{\pi}\right] + \left[\frac{j\gamma}{\pi}\right] \equiv \left[\frac{(n - j - 1)\gamma}{\pi}\right] + \left[\frac{(j + 1)\gamma}{\pi}\right] \pmod 2$$
$$j = 1, 2, ..., n - 2$$
$$\left[\frac{(n - 1)\gamma}{\pi}\right] \equiv \frac{1 - v}{2} \pmod 2$$

As $[(n - j)\gamma/\pi] - [(n - j - 1)\gamma/\pi]$ is 0 or 1 and $[j\gamma/\pi] - [(j + 1)\gamma/\pi]$ is 0 or -1, we obtain

$$\left[\frac{(n-j)\gamma}{\pi}\right] + \left[\frac{j\gamma}{\pi}\right] = \left[\frac{(n-j-1)\gamma}{\pi}\right] + \left[\frac{(j+1)\gamma}{\pi}\right], \quad j = 1, 2, ..., n-2$$

These are strong restrictions on the parity v and the length n. The above conditions are equivalent to the following conditions which were given in reference [108]. The length n of a string should satisfy

$$2\sum_{j=1}^{n-1}[j\gamma/\pi] = (n-1)[(n-1)\gamma/\pi] \tag{9.30}$$

$$v\sin\{(n-1)\gamma\} \geq 0 \tag{9.31}$$

This condition was first introduced by the author [108] under the assumption that these strings form a complete half-filled state. Later Hida [37] and Fowler and Zotos [27] showed that conditions (9.30) and (9.31) can be re-derived from the normalizability condition of the wave function for $N \to \infty$ and finite M. For a given value of Δ (or γ) we can determine the series of n which satisfies the condition. This series becomes finite if γ/π is a rational number, and in this case the number of unknown functions becomes finite. We consider the $\gamma = \pi/v$ case. For $n = 1$, both $v = 1$ and -1 are possible. For $n = 2, 3, ..., v-1$ only $v = +1$ states are possible. These excitations have the following energy and momentum:

$$E = -2J\frac{\sin\gamma\sin(n\gamma)}{v\cosh(\alpha\gamma) - \cos n\gamma} + 2nh \tag{9.32}$$

$$K = -i\ln\left[-\frac{\sinh\frac{1}{2}(\alpha\gamma + i(1-v)\pi/2 + in\gamma)}{\sinh\frac{1}{2}(\alpha\gamma + i(1-v)\pi/2 - in\gamma)}\right] \tag{9.33}$$

The energy and momentum have the following relation:

$$E = -J\sin\gamma\frac{\cos n\gamma - \cos K}{\sin n\gamma} + 2nh \tag{9.34}$$

The momentum is restricted to the region

$$|K| < \pi - \left(n\gamma - \pi\left[\frac{n\gamma}{\pi}\right]\right) \text{ for } v = 1$$
$$\pi \geq |K| > \pi - \left(n\gamma - \pi\left[\frac{n\gamma}{\pi}\right]\right) \text{ for } v = -1$$

Then for $n = v$ the energy and momentum are always zero. Only one state is obtained from this string solution. So we exclude this $n = v$ state from the thermodynamics of this case. So v string states $(1,+),(2,+),...,(v-1,+),(1,-)$ play important roles. Especially at $\Delta = 0, \gamma = \pi/2, v = 2$ we have only the string states $(1,+),(1,-)$. These are single states at momentum $|K| < \pi/2$ and $|K| > \pi/2$.

Next we consider the $\gamma = \pi/(v_1 + 1/v_2)$ case. The following set of strings satisfy the condition (9.30) and (9.31),

$$(1,+),(2,+),...,(v_1-1,+),(1,-),(1+v_1,+),(1+2v_1,-)$$
$$...,\left(1+(v_2-1)v_1,(-1)^{v_2-1}\right),(v_1,(-1)^{v_2})$$

Then $v_1 + v_2$ strings are necessary to describe the thermodynamics of this case.

For a general rational number between 0 and 1, we can express it by a

Table 9.1. Length n_j, parity v_j and q_j of strings for some rational values of γ/π

j	$\frac{1}{5}$			$\frac{3}{16}$	=	$\frac{1}{5+\frac{1}{3}}$	$\frac{13}{69}$	=	$\frac{1}{5+\frac{1}{3+\frac{1}{4}}}$
1	1	+	4	1	+	13/3	1	+	56/13
2	2	+	3	2	+	10/3	2	+	43/13
3	3	+	2	3	+	7/3	3	+	30/13
4	4	+	1	4	+	4/3	4	+	17/13
5	1	-	-1	1	-	−3/3	1	-	−13/13
6				6	+	−2/3	6	+	−9/13
7				11	-	−1/3	11	-	−5/13
8				5	+	1/3	5	+	4/13
9							21	-	3/13
10							37	+	2/13
11							53	-	1/13
12							16	-	−1/13

continued fraction with length l:

$$\frac{\gamma}{\pi} = \frac{1\,|}{|v_1} + \frac{1\,|}{|v_2} + ... + \frac{1\,|}{|v_l}, \quad v_1, v_2, ..., v_{l-1} \geq 1, \quad v_l \geq 2 \tag{9.35}$$

We define the following series of numbers $y_{-1}, y_0, y_1, ..., y_l$ and $m_0, m_1, ..., m_l$ as

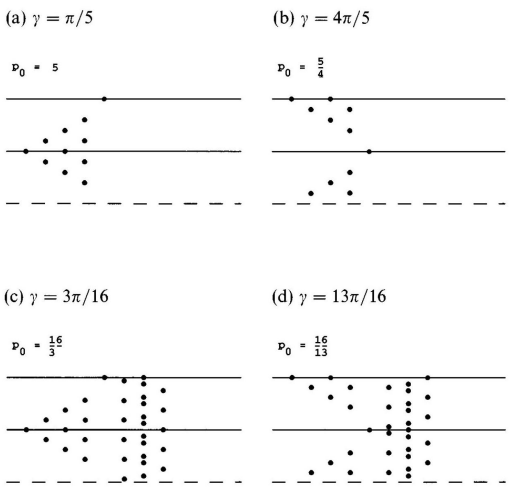
$$\begin{aligned} &y_{-1} = 0, \quad y_0 = 1, \quad y_1 = v_1 \quad \text{and } y_i = y_{i-2} + v_i y_{i-1} \\ &m_0 = 0, \quad m_i = \sum_{k=1}^{i} v_k \end{aligned} \tag{9.36}$$

The general rule to determine the parity v and length n is as follows:

$$\begin{aligned} &n_j = y_{i-1} + (j - m_i)\, y_i, \quad v_j = (-1)^{[(n_j-1)/p_0]} \text{ for } m_i < j < m_{i+1} \\ &n_{m_l} = y_{l-1}, \quad v_{m_l} = (-1)^l \end{aligned} \tag{9.37}$$

The number of strings is m_l. We give examples for some rational numbers in Tables (9.1) and (9.2). We put x_j^α as the real part of strings with parity v_j and length $n_j.\alpha$ takes values from 1 to M_j. We find the following relations for these series of numbers:

$$\begin{aligned} &n_j = \frac{1}{2}\left[(1 - 2\delta_{m_i,j})\, n_{j-1} + n_{j+1}\right], \text{ for } m_i \leq j \leq m_{i+1} - 2 \\ &n_j = \left(1 - 2\delta_{m_{i-1},j}\right) n_{j-1} + n_{j+1}, \text{ for } j = m_i - 1, \quad i < l \\ &n_0 = 0, \quad n_{m_l} + n_{m_l-1} = y_l \end{aligned} \tag{9.38}$$



(e) $\gamma = 13\pi/69$
(f) $\gamma = 56\pi/69$

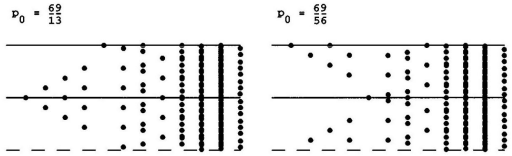


Fig. 9.1. Strings on the complex plane for given values of $p_0 = \pi/\gamma$. If we change γ to $\pi - \gamma$, the strings are almost the same. But imaginary parts of γx_j shift by π.

Table 9.2. Length n_j, parity v_j and q_j of strings for conjugate values of γ/π in previous table

j	$\frac{4}{5}$	=	$\frac{1}{1+\frac{1}{4}}$	$\frac{13}{16}$	=	$\frac{1}{1+\frac{1}{4+\frac{1}{3}}}$	$\frac{56}{69}$	=	$\frac{1}{1+\frac{1}{4+\frac{1}{3+\frac{1}{4}}}}$
1	1	-	$-4/4$	1	-	$-13/13$	1	-	$-56/56$
2	2	+	$-3/4$	2	+	$-10/13$	2	+	$-43/56$
3	3	-	$-2/4$	3	-	$-7/13$	3	-	$-30/56$
4	4	+	$-1/4$	4	+	$-4/13$	4	+	$-17/56$
5	1	+	$1/4$	1	+	$3/13$	1	+	$13/56$
6				6	+	$2/13$	6	+	$9/56$
7				11	+	$1/13$	11	+	$5/56$
8				5	-	$-1/13$	5	-	$-4/56$
9							21	+	$-3/56$
10							37	-	$-2/56$
11							53	+	$-1/56$
12							16	+	$1/56$

9.2.2 Scattering phase shift among strings

Corresponding to (8.8) and (9.4) we have a Bethe-ansatz equation for strings as follows:

$$\left\{e_j\left(x_\alpha^j\right)\right\}^N = -\prod_{k=1}^{m_l}\prod_{\beta=1}^{M_k} E_{j,k}\left(x_\alpha^j - x_\beta^k\right) \tag{9.39}$$

where

$$e_j(x) = g\left(x; n_j, v_j\right), \tag{9.40}$$

$$g(x;n,+) = \frac{\sinh\frac{\gamma}{2}(x+in)}{\sinh\frac{\gamma}{2}(x-in)}, \quad g(x;n,-) = -\frac{\cosh\frac{\gamma}{2}(x+in)}{\cosh\frac{\gamma}{2}(x-in)}. \tag{9.42}$$

The logarithm of (9.39) yields

$$N\theta_j\left(x_\alpha^j\right) = 2\pi I_\alpha^j + \sum_{k=1}^{m_l}\sum_{\beta=1}^{M_k}\Theta_{jk}\left(x_\alpha^j - x_\beta^k\right), \quad \alpha = 1,2,...,M_j \tag{9.43}$$

where

$$\theta_j(x) = f\left(x;n_j,v_j\right), \quad \Theta_{jk}(x) = f\left(x;|n_j-n_k|,v_jv_k\right) + f\left(x;n_j+n_k,v_jv_k\right) + 2\sum_{i=1}^{\min(n_j,n_k)-1} f\left(x;|n_j-n_k|+2i,v_jv_k\right)$$

and

The quantity I_α^j is an integer (or half-odd integer) for M_j odd (or even), which is located in the region

$$\left|I_\alpha^j\right| < \frac{1}{2\pi}\left|N\theta_j(\infty) - \sum_{k=1}^{m_l} M_k\Theta_{jk}(\infty)\right| \tag{9.46}$$

The function $f\left(x;n_j,v_j\right)$ is a monotonically increasing function for $m_{2i} \le j < m_{2i+1}$ and a monotonically decreasing function for $m_{2i-1} \le j < m_{2i}$.

9.2.3 Bethe-ansatz equation for the XXZ model with $|\Delta| < 1$

Following Yang and Yang we define particles and holes of strings. We obtain an integral relation between the distribution functions ρ_j and ρ_j^h of particles and holes of strings in the thermodynamic limit,

$$a_j(x) = \mathrm{sign}\left(q_j\right)\left(\rho_j(x) + \rho_j^h(x)\right) + \sum_{k=1}^{m_l} T_{j,k} * \rho_k(x) \tag{9.47}$$

Here

$$a_j(x) \equiv (2\pi)^{-1}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\theta_j(x), \quad T_{j,k}(x) \equiv (2\pi)^{-1}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\Theta_{j,k}(x) \tag{9.48}$$

The symbol $a * b$ denotes the convolution of $a(x)$ and $b(x)$ as follows:

$$a * b(x) = \int_{-\infty}^{\infty} a(x-y)b(y)\mathrm{d}y \tag{9.49}$$

The functions $a_j(x)$ and their Fourier transforms $\tilde{a}_j(\omega)$ are written as

$$a_j(x) = \frac{1}{2\pi}\frac{\gamma\sin\gamma q_j}{\cosh\gamma x + \cos\gamma q_j}, \quad \tilde{a}_j(\omega) = \frac{\sinh q_j\omega}{\sinh p_0\omega} \tag{9.50}$$

$$q_j \equiv (-1)^i\left(p_i - (j-m_i)\,p_{i+1}\right), \text{ for } m_i \le j < m_{i+1} \tag{9.51}$$

where the p_i, $\quad i = 0,1,...,l$ are defined by:

$$p_0 = \pi/\gamma, \quad p_1 = 1, \quad v_i = \left[p_{i-1}/p_i\right], \quad p_i = p_{i-2} - p_{i-1}v_{i-1} \tag{9.52}$$

For the series q_j we find the following relations:

$$\begin{aligned} q_j &= \frac{1}{2}\left[\left(1-2\delta_{m_i,j}\right)q_{j-1}+q_{j+1}\right], \text{ for } m_i \le j \le m_{i+1}-2 \\ q_j &= \left(1-2\delta_{m_{i-1},j}\right)q_{j-1}+q_{j+1}, \quad \text{for } j = m_i - 1, \quad i < l \\ q_0 &= p_0, \quad n_{m_l}+n_{m_l-1}=0 \end{aligned} \tag{9.53}$$

The Fourier transform of $T_{j,k}(x)$ is given by

$$\begin{aligned} &\tilde{T}_{j,k}(\omega) = \tilde{T}_{k,j}(\omega) \\ &= 2\,\mathrm{sign}\left(q_j\right)\coth\left(p_{i+1}\omega\right)\frac{\sinh\left(\left(p_0-|q_j|\right)\omega\right)\sinh\left(q_k\omega\right)}{\sinh\left(p_0\omega\right)} \\ &+ \delta_{j,m_l-1}\delta_{k,m_l} - \delta_{j,k}, \quad \text{for } j \le k, \quad m_i < j \le m_{i+1} \end{aligned} \tag{9.54}$$

At $j = 1$ we have

$$\tilde{T}_{1,k}(\omega) = \mathrm{sign}\left(q_1\right)2\cosh\omega a_k(\omega) - \delta_{1,k} + \delta_{2,k}\delta_{2,m_l} \tag{9.55}$$

The last term appear only at $\Delta = 0, \gamma = \pi/2, p_0 = 2$. At $j = m_l$ we have

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{m_l,k}(\omega) &= -\tilde{T}_{m_l-1,k}(\omega) \\ \tilde{T}_{m_l,m_l}(\omega) &= -\tilde{T}_{m_l-1,m_l}(\omega) = \frac{\sinh\left(\left(p_0-2p_l\right)\omega\right)}{\sinh\left(p_0\omega\right)} \end{aligned} \tag{9.56}$$

The energy and entropy per site are given by

$$\begin{aligned} e &= -\left(\frac{J\Delta}{4}+h\right)+\sum_{j=1}^{m_l}\int_{-\infty}^{\infty} g_j(x)\rho_j(x)\mathrm{d}x \\ g_j(x) &\equiv -\frac{2\pi J\sin\gamma}{\gamma}a_j(x)+2n_j h \end{aligned} \tag{9.57}$$

and

$$\mathrm{s} = \sum_{j=1}^{m_l}\int_{-\infty}^{\infty}\rho_j\ln\left(1+\frac{\rho_j^h}{\rho_j}\right)+\rho_j^h\ln\left(1+\frac{\rho_j}{\rho_j^h}\right)\mathrm{d}x \tag{9.58}$$

To minimize the free energy density $e - T\,\mathrm{s}$ with respect to ρ_j, we have

$$\delta(e-T\,\mathrm{s}) = \sum_j\int g_j(x)\delta\rho_j(x) - T\left\{\delta\rho_j\ln\left(1+\frac{\rho_j^h}{\rho_j}\right)+\delta\rho_j^h\ln\left(1+\frac{\rho_j}{\rho_j^h}\right)\right\}\mathrm{d}x$$

The variation of (9.47) gives

$$\delta\rho_j^h = -\delta\rho_j - \mathrm{sign}\left(q_j\right)\sum T_{jk}*\delta\rho_k$$

Thus we get

$$\delta(e - T\ \mathrm{s}) = T \sum_j \int \mathrm{d}x \delta\rho_j(x)$$
$$\times \left\{ \frac{g_j(x)}{T} - \ln\left(\frac{\rho_j^h}{\rho_j}\right) + \sum_k \mathrm{sign}\,(q_k)\, T_{j,k} * \ln\left(1 + \frac{\rho_k}{\rho_k^h}\right) \right\}$$

At the thermodynamic equilibrium one obtains the following non-linear equations determining $\eta_j(x) \equiv \rho_j^h(x)/\rho_j(x)$:

$$\ln \eta_j(x) = g_j(x)/T + \sum_{k=1}^{m_l} \mathrm{sign}\,(q_k)\, T_{k,j} * \ln\left(1 + \eta_k^{-1}(x)\right), \quad j = 1, ..., m_l \tag{9.59}$$

The free energy is given as follows:

$$f = e - T\ \mathrm{s} = -\left(\frac{J\Delta}{4} + h\right) + \sum_{j=1}^{m_l} \int_{-\infty}^{\infty}$$
$$\rho_j(x) \left[g_j(x) - T \ln \eta_j(x)\right] - T\left(\rho_j + \rho_j^h\right) \ln\left(1 + \eta_j^{-1}\right) \mathrm{d}x \tag{9.60}$$

If we substitute (9.59) into the first bracket and (9.47) into the second, the $T_{j,k}$ terms are cancelled and we get

$$f = -\left(\frac{J\Delta}{4} + h\right) - T \sum_{j=1}^{m_l} \mathrm{sign}\,(q_j) \int a_j(x) \ln\left(1 + \eta_j^{-1}(x)\right) \mathrm{d}x \tag{9.61}$$

If one uses the $j = 1$ case of equation (9.59) and (9.55) one obtains

$$f = -\frac{J\Delta}{4} - \mathrm{sign}\,(q_1)\, \frac{2\pi J \sin\gamma}{\gamma} \int a_1(x) s_1(x) \mathrm{d}x$$
$$- T \int s_1(x) \left[\ln\left(1 + \eta_1(x)\right) + \delta_{2,m_l} \ln\left(1 + \eta_2^{-1}(x)\right)\right] \mathrm{d}x \tag{9.62}$$

The second term in the bracket is non-zero only at $\Delta = 0$. From equations (9.50) – (9.52) we get the following relations:

$$\begin{aligned}
&a_j - s_i * \left(\left(1 - 2\delta_{m_{i-1},j}\right) a_{j-1} + a_{j+1}\right) = 0 \\
&\quad \text{for } m_{i-1} \le j \le m_i - 2 \\
&a_{m_i-1} - \left(1 - 2\delta_{m_{i-1},m_i-1}\right) s_i * a_{m_i-2} - d_i * a_{m_i-1} - s_{i+1} * a_{m_i} = 0 \\
&\quad \text{for } i < l \\
&a_{m_l-1}(x) = -a_{m_l}(x) = s_l * a_{m_l-2}
\end{aligned} \tag{9.63}$$

where

$$\begin{aligned}
a_0(x) &= \delta(x) \\
s_i(x) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{4\pi} \frac{e^{i\omega x}}{\cosh\left(p_i\omega\right)} = \frac{1}{4p_i} \mathrm{sech}\, \frac{\pi x}{2p_i} \\
d_i(x) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\omega}{4\pi} \frac{e^{i\omega x} \cosh\left(\left(p_i - p_{i+1}\right)\omega\right)}{\cosh\left(p_i\omega\right) \cosh\left(p_{i+1}\omega\right)}
\end{aligned} \tag{9.64}$$

Using (9.54) one can show the following relations:

$$
\begin{aligned}
&T_{j,k} - s_i * \left(\left(1 - 2\delta_{m_{i-1},j}\right) T_{j-1,k} + T_{j+1,k}\right) \\
&\quad = (-1)^{i+1} \left(\delta_{j-1,k} + \delta_{j+1,k}\right) s_i \\
&\quad \text{for } m_{i-1} \leq j \leq m_i - 2 \\
&T_{m_i-1,k} - \left(1 - 2\delta_{m_{i-1},m_i-1}\right) s_i * T_{m_i-2,k} - d_i * T_{m_i-1,k} \\
&\quad - s_{i+1} * T_{m_i,k} = (-1)^{i+1} \left(\delta_{m_i-2,k} s_i + \delta_{m_i-1,k} d_i - \delta_{m_i,k} s_{i+1}\right) \\
&\quad \text{for } i = 1, 2, ..., l-1 \\
&T_{m_l-1,k} = -T_{m_l,k} = s_l * T_{m_l-2,k} + \text{sign}\left(q_k\right) \delta_{m_l-2,k} s_l
\end{aligned}
\tag{9.65}
$$

with $T_{0,k} = 0$ Using (9.63) and (9.65) one can rewrite (9.47) as follows:

$$
\begin{aligned}
&\rho_j + \rho_j^h = s_i * \left(\rho_{j-1}^h + \rho_{j+1}^h\right) \text{ for } m_{i-1} \leq j \leq m_i - 2 \\
&\rho_{m_i-1} + \rho_{m_i-1}^h = s_i * \rho_{m_i-2}^h + d_i * \rho_{m_i-1}^h - s_{i+1} * \rho_{m_i}^h \\
&\rho_{m_l-1} + \rho_{m_l-1}^h = \rho_{m_l} + \rho_{m_l}^h = s_l * \rho_{m_l-1}^h
\end{aligned}
\tag{9.66}
$$

with $\rho_0^h = \delta(x)$. Equations (9.59) are rewritten as

$$
\begin{aligned}
&\ln\left(1 + \eta_0\right) = -\frac{2\pi J \sin\gamma}{\gamma T} \delta(x) \\
&\ln \eta_j = \left(1 - 2\delta_{m_{i-1},j}\right) s_i * \ln\left(1 + \eta_{j-1}\right) + s_i * \ln\left(1 + \eta_{j+1}\right) \\
&\quad \text{for } m_{i-1} \leq j \leq m_i - 2, j \neq m_l - 2 \\
&\ln \eta_{m_i-1} = \left(1 - 2\delta_{m_{i-1}}, m_i - 1\right) s_i * \ln\left(1 + \eta_{m_i-2}\right) \\
&\quad + d_i * \ln\left(1 + \eta_{m_i-1}\right) + s_{i+1} * \ln\left(1 + \eta_{m_i}\right), \text{ for } i < l \\
&\ln \eta_{m_l-2} = \left(1 - 2\delta_{m_{l-1},m_l-2}\right) s_l * \ln\left(1 + \eta_{m_l-3}\right) \\
&\quad + s_l * \ln\left(\left(1 + \eta_{m_l-1}\right)\left(1 + \eta_{m_l}^{-1}\right)\right) \\
&\ln \eta_{m_l-1} - y_l h/T = y_l h/T - \ln \eta_{m_l} = s_l * \ln\left(1 + \eta_{m_l-2}\right)
\end{aligned}
\tag{9.67}
$$

Then if we write $\ln \kappa(x) = \ln \eta_{m_l-1} - y_l h/T$ we obtain integral equations with $m_l - 1$ unknown functions

$$
\begin{aligned}
&\ln\left(1 + \eta_0\right) = -\frac{2\pi J \sin\gamma}{\gamma T} \delta(x), \\
&\ln \eta_j = \left(1 - 2\delta_{m_{i-1},j}\right) s_i * \ln\left(1 + \eta_{j-1}\right) + s_i * \ln\left(1 + \eta_{j+1}\right) \\
&\text{for } m_{i-1} \leq j \leq m_i - 2, j \neq m_l - 2, \\
&\ln \eta_{m_i-1} = \left(1 - 2\delta_{m_{i-1},m_i-1}\right) s_i * \ln\left(1 + \eta_{m_i-2}\right) \\
&+ d_i * \ln\left(1 + \eta_{m_i-1}\right) + s_{i+1} * \ln\left(1 + \eta_{m_i}\right) \text{ for } i < l, \\
&\ln \eta_{m_l-2} = \left(1 - 2\delta_{m_{l-1},m_l-2}\right) s_l * \ln\left(1 + \eta_{m_l-3}\right) \\
&+ s_l * \ln\left(1 + 2\cosh\left(y_l h/T\right)\kappa + \kappa^2\right) \\
&\ln \kappa(x) = s_l * \ln\left(1 + \eta_{m_l-2}\right).
\end{aligned}
\tag{9.68}
$$

12.4.3 9.3 Some special limits

9.3.1 The $T \to \infty$ or $J \to 0$ limit

In equations (9.68), $\ln(1+\eta_0)$ becomes zero and the $\eta_j(x)$ are all independent of x. Thus we get the following difference equation:

$$\begin{aligned}
&\eta_j^2 = (1+\eta_{j-1})^{1-2\delta_{m_{i-1},j}}(1+\eta_{j+1}) \\
&\quad \text{for } m_{i-1} \le j \le m_i - 2, j \ne m_l - 2 \\
&\eta_{m_i-1}^2 = (1+\eta_{m_i-2})^{1-2\delta_{m_{i-1},m_i-1}}(1+\eta_{m_i-1})\ln(1+\eta_{m_i}) \\
&\quad \text{for } i < l \\
&\eta_{m_l-2}^2 = (1+\eta_{m_l-3})^{1-2\delta_{m_{l-1},m_l-2}}\left(1+2\cosh(y_l h/T)\,\kappa+\kappa^2\right) \\
&\kappa^2 = (1+\eta_{m_l-2})
\end{aligned} \tag{9.69}$$

The solution of this set of equations is

$$\begin{aligned}
&\eta_j = \left(\frac{\sinh(n_j + y_{i-1})\,h/T}{\sinh(y_{i-1}h/T)}\right)^2 - 1 \\
&\text{for } m_{i-1} < j \le m_i, j \le m_l - 2 \\
&\kappa = \frac{\sinh(n_{m_l-2} + y_{l-1})\,h/T}{\sinh(y_{l-1}h/T)}
\end{aligned} \tag{9.70}$$

For $j = 1$ we have $\eta_1 = (2\cosh h/T)^2 - 1$. Substituting this into (9.62) we find the free energy,

$$f/T = -\ln(2\cosh h/T) \tag{9.71}$$

At $h = 0$ this gives that the entropy per site is $\ln 2$, as it should be.

9.3.2 The case $J > 0, -1 < \Delta < 0$ and $T \to 0$

We define $\epsilon_j(x) = T\ln\eta_j(x)$ and $\epsilon_j^+(x) = T\ln(1+\eta_j(x))$. One can show that $\epsilon_j, j \ne 1$ is always positive. The equation (9.59) gives

$$\epsilon_1(x) = -\frac{2\pi J\sin\gamma}{\gamma}a(x,1) + 2h - \int a(x-y,2)\epsilon_1^-(y)\mathrm{d}y \tag{9.72}$$

If $\epsilon_1(x) < 0$ at $|x| < B$ and $\epsilon_1(x) > 0$ at $|x| > B$, then one obtains a linear integral equation for $\rho_1(x)$,

$$\rho_1(x) + \int_{-B}^{B} a(x-y,2)\rho_1(y)\mathrm{d}y = a(x,1) \tag{9.73}$$

This is equivalent to the Fredholm type equation obtained in (4.40).

9.3.3 The case $J > 0, \quad 0 < \Delta < 1$ and $T \to 0$

In this case $v_1 = 1$ because $\pi/2 < \gamma < \pi$ and $1 < p_0 < 2$. We should note that the length 1 and parity + string changed from 1 to $v_2 + 1$. One can show that $\epsilon_j, j \ne v_2 + 1$ is always positive. The equation (9.59) gives

$$\epsilon_{v_2+1}(x) = -\frac{2\pi J \sin\gamma}{\gamma} a(x,1) + 2h - \int a(x-y,2)\epsilon^{-}_{v_2+1}(y)\mathrm{d}y \tag{9.74}$$

If $\epsilon(x)_{v_2+1} < 0$ at $|x| < B$ and $\epsilon_{v_2+1}(x) > 0$ at $|x| > B$, then one obtains a linear integral equation for $\rho_{v_2+1}(x)$,

$$\rho_{v_2+1}(x) + \int_{-B}^{B} a(x-y,2)\rho_{v_2+1}(y)\mathrm{d}y = a(x,1) \tag{9.75}$$

This is equivalent to the Fredholm type equation obtained in (4.40).

9.3.4 The $\Delta = 0$ case

Here we have $\gamma = \pi/2, v_1 = 2, l = 1$ and $m = 2$. Then from the first and last equations of (9.67) we have

$$\ln\eta_1(x) = 2h + 4Js_1(x)/T, \quad \ln\eta_2(x) = 2h - 4Js_1(x)/T \tag{9.76}$$

Substituting these into (9.61) or (9.62) we get the free energy, which coincides with (1.19).

12.5 Thermodynamics of the XYZ model by Takahashi

12.5.1 10.1 Bethe-ansatz equation for the XYZ model

The low temperature behaviour of the XYZ model using thermodynamic Bethe-ansatz equations was investigated by the author [96,97]. In the Betheansatz equation (4.15), the function $\sinh(\gamma x/2)$ is merely replaced by the elliptic theta functions. We should consider equation (5.54),

$$\left(\frac{H_l\left(i\zeta\left(x_l+i\right)\right)}{H_l\left(i\zeta\left(x_l-i\right)\right)}\right)^N = -e^{-2\pi i v'/p_0}\prod_{j=1}^{N/2}\frac{H_l\left(i\zeta\left(x_l-x_j+2i\right)\right)}{H_l\left(i\zeta\left(x_l-x_j-2i\right)\right)}$$
$$\sum_{l}^{N/2} x_l = Qv' + ip_0 v, \quad Q = K\left(l'\right)/\zeta, \quad p_0 = K(l)/\zeta \tag{10.1}$$

In the limit $l \to 0$ it becomes

$$\left(\frac{\sin\left(i\zeta\left(x_l+i\right)\right)}{\sin\left(i\zeta\left(x_l-i\right)\right)}\right)^N = -e^{-2\pi i v'/p_0}\prod_{j=1}^{N/2}\frac{\sin\left(i\zeta\left(x_l-x_j+2i\right)\right)}{\sin\left(i\zeta\left(x_l-x_j-2i\right)\right)} \tag{10.2}$$

This is an equivalent equation to (4.15), if we assume that the x_l s are finite and $v' = 0$. ζ becomes $\gamma/2$ and K_l becomes $\pi/2$. So it is natural that we assume the same type of strings which can be determined by $p_0 = K_l/\zeta$,

$$x_j = \alpha + (n+1-2j)i$$
$$x_j = \alpha + (n+1-2j)i + p_0 i, \quad -Q < \alpha \le Q \tag{10.3}$$

The solution becomes doubly periodic. So we consider the distribution of solutions for $-Q < \Re x \le Q$ and $-p_0 < \Im x \le p_0$. It is expected that the same kind of strings appear in the

case of the XXZ model at $\pi/\gamma = p_0$. We
can determine the n_j s and q_j s as (9.38) and (9.51),

$$\left\{e_j\left(x_\alpha^j\right)\right\}^N = -\exp\left(-2\pi i v'/p_0\right)\prod_{k=1}^{m_l}\prod_{\beta=1}^{M_k} E_{j,k}\left(x_\alpha^j - x_\beta^k\right)$$

$$v' = \frac{1}{Q}\sum_{j=1}^{m_l}\sum_{\alpha=1}^{M_j} n_j x_\alpha^j \tag{10.4}$$

where

$$e_j(x) = g\left(x; n_j, v_j\right), \tag{10.5}$$

$$g(x;n,+) = \frac{H_l(i\zeta(x+in))}{H_l(i\zeta(x-in))}$$

$$g(x;n,-) = -\frac{H_l\left(K_l + i\zeta(x+in)\right)}{H_l\left(K_l + i\zeta(x-in)\right)}, \tag{10.6}$$

$$E_{j,k}(x) = \begin{cases} g\left(x; 2n_j, v_j v_k\right)\prod_{l=1}^{n_j-1} g^2\left(x; 2l, v_j v_k\right) \text{ for } n_j = n_k, \\ g\left(x; \left(n_j+n_k\right), v_j v_k\right) g\left(x; \left|n_j - n_k\right|, v_j v_k\right) \\ \times \prod_{l=1}^{\min(n_j,n_k)-1} g^2\left(x; \left|n_j - n_k\right| + 2l, v_j v_k\right) \text{ for } n_j \neq n_k. \end{cases} \tag{10.7}$$

Taking the logarithm of (10.4) we have

$$N\theta_j\left(x_\alpha^j\right) = 2\pi I_\alpha^j - 2\pi v'/p_0 + \sum_{k=1}^{m_l}\sum_{\beta=1}^{M_k}\Theta_{j,k}\left(x_\alpha^j - x_\beta^k\right), \quad \alpha = 1, 2, ..., M_j \tag{10.8}$$

where

$$\theta_j(x) = \mathbf{f}\left(x; n_j, v_j\right), \quad \Theta_{jk}(x) = \mathbf{f}\left(x; \left|n_j - n_k\right|, v_j v_k\right) + \mathbf{f}\left(x; n_j + n_k, v_j v_k\right) + 2\sum_{i=1}^{\min(n_j,n_k)-1}\mathbf{f}\left(x; \left|n_j - n_k\right| + 2i, v_j v_k\right)$$

and $\mathbf{f}(x,n,v)$ is defined by

$$\mathbf{f}(x,n,v) = f(x,n,v) + \sum_{l=1}^{\infty} f(x - 2lQ, n, v) + f(x + 2lQ, n, v)$$

$f(x,n,v)$ was defined in (9.45). An eigenstate should be identified by the set of quantum numbers I_j^α. From (5.74) the energy must be

$$E = -NJ_z R - \frac{J_z \pi \,\mathrm{sn}\, 2\zeta}{\zeta}\sum_{l=1}^{N/2}\mathbf{a}\left(x_l, 1\right)$$

$$= -NJ_z R - \frac{J_z \pi \,\mathrm{sn}\, 2\zeta}{\zeta}\sum_{j=1}^{m_l}\sum_{\alpha=1}^{M_j}\mathbf{a}_j\left(x_\alpha^j\right)$$

$$R \equiv \frac{1}{4}\left[1 - \frac{\pi \,\mathrm{sn}\, 2\zeta}{\zeta}\left(\mathbf{a}(0,1) + \mathbf{a}(Q,1)\right)\right]$$

$$\mathbf{a}_j(x) \equiv \frac{1}{2Q}\left[\frac{q_j}{p_0} + 2\sum_{l=1}^{\infty}\frac{\sinh\left(q_j \pi l/Q\right)}{\sinh\left(p_0 \pi l/Q\right)}\cos(\pi j x/Q)\right] \tag{10.10}$$

where q_j was defined in (9.51). The number of zeros must be $N/2$,

$$N/2 = \sum_{j=1}^{m_l} n_j M_j \tag{10.11}$$

Thus the energy per site is given by

$$e = -J_z R - \frac{J_z \pi \,\mathrm{sn}\, 2\zeta}{\zeta} \sum_{j=1}^{m_l} \int_{-Q}^{Q} \mathbf{a}_j(x) \rho_j(x) \mathrm{d}x \tag{10.12}$$

The entropy per site is

$$\mathrm{s} = \sum_{j=1}^{m_l} \int_{-Q}^{Q} \rho_j \ln\left(1 + \frac{\rho_j^h}{\rho_j}\right) + \rho_j^h \ln\left(1 + \frac{\rho_j}{\rho_j^h}\right) \mathrm{d}x \tag{10.13}$$

From (10.9) we have the relation between $\rho_j(x)$ and $\rho_j^h(x)$:

$$\mathbf{a}_j(x) = \mathrm{sign}\,(q_j)\left(\rho_j(x) + \rho_j^h(x)\right) + \sum_{k=1}^{m_l} \mathbf{T}_{j,k} * \rho_k(x) \tag{10.14}$$

Moreover from (10.11),

$$\frac{1}{2} = m \equiv \sum_{j=1}^{m_l} n_j \int_{-Q}^{Q} \rho_j(x) \mathrm{d}x \tag{10.15}$$

Next we need a Lagrange multiplier to guarantee the condition (10.15). One should minimize $e - Ts + 2\mathrm{hm}$ under conditions (10.14), and after that the multiplier h should be chosen so that (10.15) is satisfied. Just in the same way as (9.59) was derived, we get the following integral equations for $\eta_j(x) = \rho_j^h(x)/\rho_j(x)$

$$\ln \eta_j(x) = \mathbf{g}_j(x)/T + \sum_{k=1}^{m_l} \mathrm{sign}\,(q_k)\, \mathbf{T}_{k,j} * \ln\left(1 + \eta_k^{-1}(x)\right), \quad j = 1, ..., m_l \tag{10.16}$$

Here $^*, \mathbf{g}_j(x)$ and $\mathbf{T}_{j,k}$ are

$$\begin{aligned}
f * g(x) &= \int_{-Q}^{Q} f(x-y) g(y) \mathrm{d}y \\
\mathbf{g}_j(x) &\equiv -\frac{J_z \pi \,\mathrm{sn}\, 2\zeta}{\zeta} \mathbf{a}_j(x) + 2 n_j h \\
\mathbf{T}_{j,k}(x) &= \frac{1}{2Q} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i\pi n x/Q} \tilde{T}_{j,k}\left(\frac{n}{2Q}\right) = \sum_n T_{j,k}(x - 2nQ)
\end{aligned}$$

The quantity $g \equiv e - T\,\mathrm{s} + 2hm$ is given as follows:

$$
\begin{aligned}
&g\left(J_z,T,h\right)=-J_zR\\
&+\sum_{j=1}^{m_l}\int_{-Q}^{Q}\rho_j(x)\left[\mathbf{g}_j(x)-T\ln\eta_j(x)\right]-T\left[\rho_j+\rho_j^h\right]\ln\left(1+\eta_j^{-1}\right)\mathrm{d}x\\
&=-J_zR-T\sum_{j=1}^{m_l}\mathrm{sign}\left(q_j\right)\int_{-Q}^{Q}\mathbf{a}_j(x)\ln\left(1+\eta_j^{-1}(x)\right)\mathrm{d}x
\end{aligned}
\tag{10.17}
$$

Corresponding to (9.62) this is

$$
\begin{aligned}
&g=-J_zR+h-\mathrm{sign}\left(q_1\right)\frac{\pi J_z\,\mathrm{sn}\,2\zeta}{\zeta}\int_{-Q}^{Q}\mathbf{a}_1(x)\mathbf{s}_1(x)\mathrm{d}x\\
&-T\int_{-Q}^{Q}\mathbf{s}_1(x)\left[\ln\left(1+\eta_1(x)\right)+\delta_{2,m_l}\ln\left(1+\eta_2^{-1}(x)\right)\right]\mathrm{d}x
\end{aligned}
\tag{10.18}
$$

Then m should be determined by

$$
m=\frac{1}{2}\frac{\partial g}{\partial h}=\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\int_{-Q}^{Q}\mathbf{s}_1(x)\left(1+\eta_1(x)\right)^{-1}\frac{\partial\eta_1(x)}{\partial h}\,\mathrm{d}x \tag{10.19}
$$

The equation (10.16) is also equivalent to the following block tridiagonal equations:

$$
\begin{aligned}
&\ln\left(1+\eta_0\right)=-\frac{\pi J_z\,\mathrm{sn}\,2\zeta}{\zeta T}\delta(x)\\
&\ln\eta_j=\left(1-2\delta_{m_{i-1},j}\right)\mathbf{s}_i*\ln\left(1+\eta_{j-1}\right)+\mathbf{s}_i*\ln\left(1+\eta_{j+1}\right)\\
&\quad\text{for } m_{i-1}\le j\le m_i-2, j\ne m_l-2\\
&\ln\eta_{m_i-1}=\left(1-2\delta_{m_{i-1},m_i-1}\right)\mathbf{s}_i*\ln\left(1+\eta_{m_i-2}\right)\\
&\quad+\mathbf{d}_i*\ln\left(1+\eta_{m_i-1}\right)+\mathbf{s}_{i+1}*\ln\left(1+\eta_{m_i}\right),\ \text{for } i<l\\
&\ln\eta_{m_l-2}=\left(1-2\delta_{m_{l-1},m_l-2}\right)\mathbf{s}_l*\ln\left(1+\eta_{m_l-3}\right)\\
&\quad+\mathbf{s}_l*\ln\left(1+2\cosh\left(y_lh/T\right)\kappa+\kappa^2\right)\\
&\ln\kappa=\mathbf{s}_l*\ln\left(1+\eta_{m_l-2}\right)
\end{aligned}
\tag{10.20}
$$

In this equation the parameter h appears only in the $\cosh\left(y_lh/T\right)$ term.

So $\eta_1(x,h)$ is an even function of h and $\left.\frac{\partial\eta_1(x)}{\partial h}\right|_{h=0}=0$. Using (10.19) we find $m=1/2$ and the condition (10.15) is satisfied at $h=0$. Thus equation (10.20) becomes

$$
\begin{aligned}
&\ln(1+\eta_0) = -\frac{\pi J_z \operatorname{sn} 2\zeta}{\zeta T}\delta(x) \\
&\ln\eta_j = \left(1-2\delta_{m_{i-1},j}\right)\mathbf{s}_i * \ln(1+\eta_{j-1}) + \mathbf{s}_i * \ln(1+\eta_{j+1}) \\
&\quad \text{for } m_{i-1} \le j \le m_i - 2, j \ne m_l - 2 \\
&\ln\eta_{m_i-1} = \left(1-2\delta_{m_{i-1},m_i-1}\right)\mathbf{s}_i * \ln(1+\eta_{m_i-2}) \\
&\quad + \mathbf{d}_i * \ln(1+\eta_{m_i-1}) + \mathbf{s}_{i+1} * \ln(1+\eta_{m_i}) \text{ for } i < l \\
&\ln\eta_{m_l-2} = \left(1-2\delta_{m_{l-1},m_l-2}\right)\mathbf{s}_l * \ln(1+\eta_{m_l-3}) \\
&\quad + 2\mathbf{s}_l * \ln(1+\kappa) \\
&\ln\kappa = \mathbf{s}_l * \ln(1+\eta_{m_l-2})
\end{aligned}
\tag{10.21}
$$

Corresponding to (9.62) the free energy is

$$
\begin{aligned}
f = &-J_z R - \operatorname{sign}(q_1)\frac{\pi J_z \operatorname{sn} 2\zeta}{\zeta}\int_{-Q}^{Q}\mathbf{a}_1(x)\mathbf{s}_1(x)\mathrm{d}x \\
&- T\int_{-Q}^{Q}\mathbf{s}_1(x)\left[\ln(1+\eta_1(x)) + \delta_{2,m_l}\ln\left(1+\eta_2^{-1}(x)\right)\right]\mathrm{d}x
\end{aligned}
\tag{10.22}
$$

We can calculate the free energy of the XYZ model in a zero external field.

12.5.2 10.2 Some special limits

10.2.1 The $T \to \infty$ or $J \to 0$ limit

In equations (10.21), $\ln(1+\eta_0)$ becomes zero and the $\eta_j(x)$ are all independent of x. Thus we get the following difference equation:

$$
\begin{aligned}
&\eta_j^2 = (1+\eta_{j-1})^{1-2\delta_{m_{i-1},j}}(1+\eta_{j+1}) \\
&\text{for } m_{i-1} \le j \le m_i - 2, j \ne m_l - 2, \\
&\eta_{m_i-1}^2 = (1+\eta_{m_i-2})^{1-2\delta_{m_{i-1},m_i-1}}(1+\eta_{m_i-1})\ln(1+\eta_{m_i}) \\
&\text{for } i < l, \\
&\eta_{m_l-2}^2 = (1+\eta_{m_l-3})^{1-2\delta_{m_{l-1}m_l-2}}\left(1+2\kappa+\kappa^2\right), \\
&\kappa^2 = (1+\eta_{m_l-2}).
\end{aligned}
\tag{10.23}
$$

The solution of this set of equations is

$$
\begin{aligned}
&\eta_j = \left(\frac{n_j + y_{i-1}}{y_{i-1}}\right)^2 - 1 \\
&\text{for } m_{i-1} < j \le m_i, \quad j \le m_l - 2 \\
&\kappa = \frac{n_{m_l-2} + y_l}{y_l}
\end{aligned}
\tag{10.24}
$$

We have $\eta_1 = 3$ for $p_0 \ne 2$ and $\kappa = \eta_1 = \eta_2 = 1$ for $p_0 = 2$. Substituting this into (10.22) we find the free energy,

$$f/T = -\ln 2 \tag{10.25}$$

This gives that the entropy per site is $\ln 2$, as it should be.

10.2.2 The $J_z > 0, J_x < 0$ and $T \to 0$ limit

We define $\epsilon_j(x) = T \ln \eta_j(x)$ and $\epsilon_j^+(x) = T \ln (1 + \eta_j(x))$. One can show that $\epsilon_j, j \neq 1$ is always positive. The equation (10.20) gives

$$\epsilon_1(x) = -\frac{\pi J_z \operatorname{sn} 2\zeta}{\zeta} \mathbf{a}(x, 1) - \int_{-Q}^{Q} \mathbf{a}(x - y, 2)\epsilon_1(y) \mathrm{d}y \tag{10.26}$$

Solving this we have

$$\epsilon_1(x) = -\frac{\pi J_z \operatorname{sn} 2\zeta}{\zeta} \mathbf{s}_1(x), \quad \epsilon_j(x) = 0, \quad j > 1 \tag{10.27}$$

Substituting this into (10.22) we have

$$f = -J_z R - \frac{\pi J_z \operatorname{sn} 2\zeta}{\zeta} \int_{-Q}^{Q} \mathbf{a}_1(x)\mathbf{s}_1(x) \mathrm{d}x \tag{10.28}$$

This is just the ground state energy given in (5.80).

10.2.3 The $J_z > 0, J_x > 0$ and $T \to 0$ limit

Here we have $2 > p_0 > 1$ and $v_1 = 1$. One can show that $\epsilon_j, j \neq v_2 + 1$ is always positive. The equation (10.20) gives

$$\epsilon_{v_2+1}(x) = -\frac{\pi J_z \operatorname{sn} 2\zeta}{\zeta} \mathbf{a}(x, 1) - \int_{-Q}^{Q} \mathbf{a}(x - y, 2)\epsilon_{v_2+1}(y) \mathrm{d}y \tag{10.29}$$

Solving this we have

$$\epsilon_{v_2+1}(x) = -\frac{\pi J_z \operatorname{sn} 2\zeta}{\zeta} \mathbf{s}_2(x), \quad \epsilon_j(x) = 0, \quad j > v_2 + 1 \tag{10.30}$$

10.2.4 The $J_x = 0$ case

Here we have $\gamma = \pi/2, v_1 = 2, l = 1$ and $m = 2$. Then from the first and last equations of (9.67) we have

$$\ln \eta_1(x) = 4J\mathbf{s}_1(x)/T, \quad \ln \eta_2(x) = -4Js_1(x)/T \tag{10.31}$$

Substituting these into (9.61) or (9.62) we get the free energy, which coincides with (1.19) at $h = 0$.

12.6 Low-temperature thermodynamics

12.6.1 11.1 The XXZ model

11.1.1 The XXZ model at $2h > J(1-\Delta), \Delta < 1$

Johnson and McCoy investigated the low-temperature thermodynamics at $\Delta > 1$ using the thermodynamic Bethe-ansatz equations [45]. This paper did not treat the thermodynamics of the XXZ model at $|\Delta| < 1$ or the XYZ model. In this case the ground state is a completely ordered state. The elementary excitations are bound states of down-spins. One down-spin state has an energy momentum relation as follows:

$$\epsilon_1(K) = 2h + J(\Delta - \cos K)$$

The lowest energy state is $K = 0$. Then in this case the system has the energy gap $E_g = 2h - J(1-\Delta)$ and the low-temperature specific heat behaves as

$$T^{-3/2} e^{-E_8/T}$$

The magnetization $m = -\partial f/\partial h$ behaves as

$$1 - O\left(T^{-1/2} e^{-E_g/T}\right)$$

The system is almost completely magnetized.

11.1.2 The case $J(1-\Delta)/2 > h > 0$

At $\Delta < -1$ and $h < h_c$ the system has an energy gap and magnetization begins at $h = h_c$. Here h_c is obtained by (4.35). Thus we can give the following phase diagram for the low-temperature behaviour of the XXZ model in magnetic field. The shaded region is the gapless phase, and
generally speaking the low-temperature specific heat is proportional to the temperature. The solution of the thermodynamic Bethe-ansatz equation is as follows:

$$\epsilon_1(x) = -As(x) + s * \epsilon_2^+(x)$$
$$\epsilon_n(x) = a_{n-1} * \epsilon_1^-(x) + 2(n-1)h$$

Only the $n = 1$ solution is relevant to the low-temperature thermodynamics. The other excitation has a finite energy gap and its contribution to the thermodynamics is exponentially small. Inside the shaded region, the specific heat is proportional to the temperature T. The coefficient is inversely proportional to the velocity of excitations. On the boundary of the gapless and gapfull regions the velocity becomes zero and the specific heat is proportional to $T^{1/2}$. This is because the dispersion of excitations is $\epsilon \simeq K^2$.

12.6.2 11.2 Roger's dilogarithm and specific heat at $h = 0$

11.2.1 Specific heat of the XXX antiferromagnet

Consider the entropy density at low temperature. As $\rho_n(x) = \rho_n(-x)$, we can write the entropy density as follows:

$$\mathrm{s} = 2\sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} \rho_n(x) \ln\left(1 + \eta_n(x)\right) + \rho_n^h(x) \ln\left(1 + \eta_n^{-1}(x)\right) \mathrm{d}x \tag{11.1}$$

From equations (8.42), (8.43) and (8.44) we find that the integral equation for $\eta_n(x)$ at low temperature is

$$\begin{aligned}
&\ln \eta_1(x) = -\frac{\pi J}{T} e^{-\pi x/2} + s * \ln\left(1 + \eta_2(x)\right) \\
&\ln \eta_n(x) = s * \ln\left(1 + \eta_{n-1}(x)\right)\left(1 + \eta_{n+1}(x)\right) \\
&\lim_{n\to\infty} \frac{\ln \eta_n}{n} = 0.
\end{aligned} \tag{11.2}$$

For $x \to \infty, \eta_n = (n+1)^2 - 1$, and for $x \simeq 0, \eta_n \simeq n^2 - 1$. $\rho_n(x)$ is given by the differential of $\eta_n(x)$ with respect to J,

$$\rho_n(x) = \frac{T}{2\pi} \frac{1}{\left(1 + \eta_n(x)\right)\eta_n(x)} \frac{\partial \eta_n}{\partial J}$$

Differentiating equation (11.2) with respect to J, we have the linear integral equations,

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\eta_1}\frac{\partial \eta_1}{\partial J} = -\frac{\pi}{T} e^{-\pi x/2} + s^* \frac{1}{1+\eta_2}\frac{\partial \eta_2}{\partial J} \\
&\frac{1}{\eta_j}\frac{\partial \eta_j}{\partial J} = s^* \left\{ \frac{1}{1+\eta_{j-1}}\frac{\partial \eta_{j-1}}{\partial J} + \frac{1}{1+\eta_{j+1}}\frac{\partial \eta_{j+1}}{\partial J} \right\} \\
&\lim_{n\to\infty} \frac{1}{n\eta_n}\frac{\partial \eta_n}{\partial J} = 0
\end{aligned} \tag{11.3}$$

On the other hand, differentiation with respect to x yields similar integral equations,

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\eta_1}\frac{\partial \eta_1}{\partial x} = \frac{\pi^2 J}{2T} e^{-\pi x/2} + s^* \frac{1}{1+\eta_2}\frac{\partial \eta_2}{\partial x} \\
&\frac{1}{\eta_j}\frac{\partial \eta_j}{\partial x} = s^* \left\{ \frac{1}{1+\eta_{j-1}}\frac{\partial \eta_{j-1}}{\partial x} + \frac{1}{1+\eta_{j+1}}\frac{\partial \eta_{j+1}}{\partial x} \right\} \\
&\lim_{n\to\infty} \frac{1}{n\eta_n}\frac{\partial \eta_n}{\partial x} = 0
\end{aligned} \tag{11.4}$$

Thus we find

$$\frac{\partial \eta_n}{\partial J} = -\frac{2}{\pi J}\frac{\partial \eta_n}{\partial x}$$

Then equation (11.1) becomes:

$$\begin{aligned}
\mathrm{s} &= \frac{2T}{\pi^2 J} \sum_{n=1}^{\infty} \int_{n^2-1}^{(n+1)^2-1} \frac{1}{y(1+y)} \ln(1+y) + \frac{1}{1+y} \ln\left(1 + \frac{1}{y}\right) \mathrm{d}y \\
&= \frac{2T}{\pi^2 J} \int_0^{\infty} \frac{1}{y(1+y)} \ln(1+y) + \frac{1}{1+y} \ln\left(1 + \frac{1}{y}\right) \mathrm{d}y
\end{aligned} \tag{11.5}$$

Putting $u = 1/(1+y)$ we have

$$
\begin{aligned}
\mathrm{s} &= \frac{2T}{\pi^2 J}\int_0^1 \frac{1}{u}\ln\frac{1}{1-u} + \frac{1}{1-u}\ln\frac{1}{u}\,\mathrm{d}u \\
&= \frac{4T}{\pi^2 J}\int_0^1 \frac{1}{u}\ln\frac{1}{1-u}\,\mathrm{d}u \\
&= \frac{4T}{\pi^2 J}\left(1+\frac{1}{2^2}+\frac{1}{3^2}+\frac{1}{4^2}+\ldots\right) = \frac{2T}{3J}
\end{aligned}
\tag{11.6}
$$

Thus the low-temperature specific heat per site is given by

$$C = T\frac{\partial\,\mathrm{s}}{\partial T} = \frac{2T}{3J}$$

We find that the low-temperature specific heat is proportional to the temperature.

12.6.3 11.3 The ferromagnetic chain and modified spin-wave theory

11.3.1 Numerical analysis of the thermodynamic Bethe-ansatz equation

The low-temperature behaviour of the XYZ model was analyzed by means of the thermodynamic Bethe-ansatz equations. The XXZ case is gapless for $|\Delta| \le 1$ and the low-temperature specific heat is proportional to the temperature [96],

$$\lim_{T\to 0}\frac{C}{T} = \frac{2\gamma}{3J\sin\gamma}, \quad \gamma \equiv \arccos(-\Delta), \quad 0 \le \gamma \le \pi \tag{11.7}$$

For $\Delta < -1$ and $\Delta > 1$ the system has a gap and the specific heat behaves as $\exp(-\alpha/T)$. The coefficient diverges as $\Delta \to 1$, namely at the ferromagnetic XXX point. Yang and Yang [119–122] calculated the longitudinal magnetic susceptibility using the Bethe-ansatz method,

$$\lim_{T\to 0}\chi = \frac{4\gamma}{J(\pi-\gamma)\pi\sin\gamma} \tag{11.8}$$

This also diverges in the limit $\Delta \to 1$.
The next problems are the low-temperature behaviours of the magnetic susceptibility and specific heat of the ferromagnetic XXX model. In the analytical calculation of the Bethe-ansatz equations, the simplest XXX case remains unknown. This problem was investigated by many authors. Let us assume that $C \sim T^{-\alpha}$ and $\chi \sim T^{-\gamma}$. Baker et al. [4] estimated $\gamma \simeq 1.6$ using the series expansions from high temperature. Bonner and Fisher [16] estimated that $\alpha \simeq -0.4$ and $\gamma \simeq 1.8$. Quantum Monte Carlo calculation yielded $\gamma \simeq 1.3 - 1.75$[21,63]. But the numerical calculation of the thermodynamic Bethe-ansatz equation gave the final answer that $\alpha = -0.5$ and $\gamma = 2.0$ [81, 82, 109, 116]. From the data at $T \ge 0.002J$, the following low-temperature expansions were obtained [109],

$$
\begin{aligned}
f &= J\left\{-1.042\left(\frac{T}{J}\right)^{3/2} + 1.00\left(\frac{T}{J}\right)^{2} - 0.9\left(\frac{T}{J}\right)^{5/2} + O\left(\frac{T}{J}\right)^{3}\right\} \\
\chi &= J^{-1}\left\{0.1667\left(\frac{J}{T}\right)^{2} + 0.581\left(\frac{J}{T}\right)^{3/2} + 0.68\left(\frac{J}{T}\right)^{1} + O\left(\frac{J}{T}\right)^{1/2}\right\}
\end{aligned}
\tag{11.9}
$$

11.3.2 Spin-wave calculation of the 1D ferromagnetic chain

For a long time it was believed that the spin-wave theory is not applicable for one- or two-dimensional Heisenberg models where there is no long range order at finite temperatures. But the first term of the free energy in equation (11.9) is the same as that of the conventional spin-wave theory, although the
second term is completely different. This means that the spin-wave theory is valid in some sense. In the conventional spin-wave theory the chemical potential of the spin-wave is proportional to the external magnetic field. In zero magnetic field there appear infrared divergences in the calculation of physical quantities. If we assume that the chemical potential should be determined by the condition of zero magnetization, we can suppress this divergence and the calculation of physical quantities becomes possible. Using the mean field type approximation, the author found the following expansion of the free energy [102,103]:

$$\begin{aligned} f =& T\left[-\frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{T}{2SJ}\right)^{1/2}+\frac{T}{4S^2J}\right. \\ &\left.+\left(\frac{1}{2S^2}\frac{\zeta\left(\frac{1}{2}\right)}{(2\pi)^{1/2}}-\frac{1}{8}\frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{(2\pi)}\right)\left(\frac{T}{2SJ}\right)^{3/2}+O\left(T^2\right)\right] \\ \chi =& \frac{8}{3}S^4JT^{-2}\left[1-\frac{3}{S}\frac{\zeta\left(\frac{1}{2}\right)}{(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{T}{2SJ}\right)^{1/2}\right. \\ &\left.+\frac{3}{S^2}\frac{\zeta^2\left(\frac{1}{2}\right)}{2\pi}\left(\frac{T}{2SJ}\right)+O\left(T^{3/2}\right)\right] \end{aligned} \tag{11.10}$$

At $S = 1/2$ these become

$$\begin{aligned} f &= T\left[-1.0421869\left(\frac{T}{J}\right)^{1/2}+(T/J)-1.2320919\left(\frac{T}{J}\right)^{3/2}+O\left(T^2\right)\right] \\ \chi &= \frac{J}{T^2}\left[\frac{1}{6}+0.5825974\left(\frac{T}{J}\right)^{1/2}+0.6788396\left(\frac{T}{J}\right)+O\left(T^{3/2}\right)\right] \end{aligned} \tag{11.11}$$

In the third term of the free energy the spin-wave result is apparently different from thermodynamic Bethe-ansatz calculations, equation (11.9). This means that the spin-wave theory works to give correct results for the first few terms of the low-temperature expansion. Yamada [115] gave the low-temperature expansion of the correlation length by the Bethe-ansatz method for the quantum transfer-matrix. The low-temperature expansion also coincides with the spin-wave result. The thermodynamic Bethe-ansatz method was used for the analysis of the quasi one-dimensional Heisenberg ferromagnet [110].

12.6.4 11.4 The antiferromagnetic XXX model

At $\Delta = 1-, \gamma = 0+$, and we have $\chi = 4/\left(J\pi^2\right)$. The low-temperature behaviour of the susceptibility shows a strong logarithmic singularity. The
11.5 The XYZ model at $|J_x| \leq J_y < J_z$

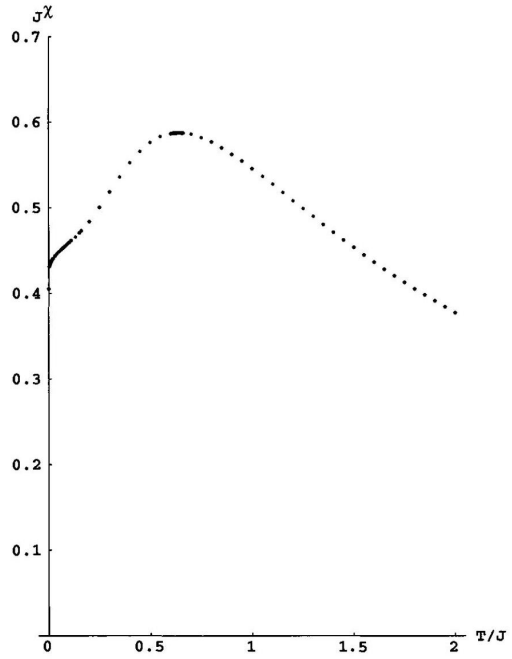


Fig. 11.1. Magnetic susceptibility of the antiferromagnetic Heisenberg chain as a function of temperature. There is a logarithmic anomaly at low temperature.
susceptibility has an infinite slope. This point has been found by the Betheansatz calculation of the quantum transfer matrix [23]. Recently this singularity has been experimentally verified [89,69]. Such a logarithmic anomaly is found also in the antiferromagnetic ladder lattice with three legs using the quantum Monte Carlo calculations [28].

12.6.5 11.5 The XYZ model at $|J_x| \leq J_y < J_z$

In the case $J_y < J_z$ the ground state of the Hamiltonian (5.41) has a gap. Then the free energy at low temperature is written as follows:

$$f(T) - f(0) = T^{-1/2} \exp\left(-\Delta_f / T\right) \tag{11.12}$$

It was pointed out that there are two gaps for the free energy at $J_x > 0$[96],

$$\Delta_{\text{spinon}} = \frac{J_z \,\mathrm{sn}(2\zeta, l) K'_u u'}{2\zeta} \tag{11.13}$$

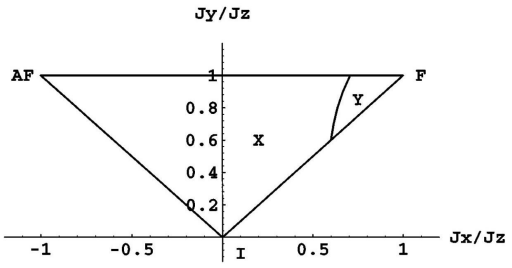


Fig. 11.2. The plane of J_x/J_z and J_y/J_z and the energy gap. In region X the spinon gap given by equation (11.13) is dominant in free energy. In region Y the free energy has a spin-wave gap given by equation (11.14).

$$\Delta_{\text{spin-wave}} = \frac{J_z \,\mathrm{sn}(2\zeta, l) K'_u u'}{\zeta} \,\mathrm{sn}\left(\frac{K'_u \left(K_l - \zeta\right)}{\zeta}, u'\right) \tag{11.14}$$

where l, ζ and u are determined by

$$l = \sqrt{\frac{J_z^2 - J_y^2}{J_z^2 - J_x^2}}, \quad J_x/J_z = -\operatorname{cn}(2\zeta, l), \quad 0 < \zeta < K_l, \quad \frac{K_u}{K_u'} = \frac{K_{l'}}{\zeta} \tag{11.15}$$

We call these the spinon gap and the spin-wave gap. These are the minimal energies of elementary excitations. For $J_x \leq 0$ we have a spinon gap (5.92) only. As shown in Fig. 11.2, the spinon gap is lower than the spin-wave gap in a wide region X. But near the point $F(1,1)$ there is a region Y where the spin-wave gap which was defined by (5.102) becomes lower. So the free energy at low temperature at $J_x > 0$ is represented by these two gaps, as was shown in Ref. (xcvi). On the line $J_x = J_y$ (line FI in Fig. 11.2) we have

$$\Delta_{\text{spinon}} = \sqrt{J_z^2 - J_y^2}/2, \quad \Delta_{\text{spin-wave}} = J_z - J_y$$

The crossover of the gap in free energy occurs at $J_y/J_z = 0.6$. On the other hand, at $J_z = J_y$ (line AF-F in Fig. 11.2) we have $l = 0, l' = 1, K_{l'} = \infty$ and $g' = 0$. So the gaps become zero. The free energy behaves as $f(T) = f(0) - cT^2$ except at the point F . At the point F ($J_x = J_y = J_z$) we have $f(T) = f(0) - cT^{1.5}$.

Part VI
Basic Problems for Practice

13 Typical Problems and Questions

13.1 Problems about Basic Models

13.1.1 Problems about thermodynamic effects 1

Kardar.prt-1.1 Surface tension

Thermodynamic properties of the interface between two phases are described by a state function called the surface tension $\mathcal{S}$. It is defined in terms of the work required to increase the surface area by an amount dA through $dW = \mathcal{S}dA$.

(a) By considering the work done against surface tension in an infinitesimal change in radius, show that the pressure inside a spherical drop of water of radius R is larger than outside pressure by $2\mathcal{S}/R$. What is the air pressure inside a soap bubble of radius R?

(b) A water droplet condenses on a solid surface. There are three surface tensions involved $\mathcal{S}_{aw}, \mathcal{S}_{sw}$, and $\mathcal{S}_{sa}$, where a, s, and w refer to air, solid and water respectively. Calculate the angle of contact, and find the condition for the appearance of a water film (complete wetting).

(c) In the realm of "large" bodies gravity is the dominant force, while at "small" distances surface tension effects are all important. At room temperature, the surface tension of water is $\mathcal{S}_o \approx 7 \times 10^{-2}\text{Nm}^{-1}$. Estimate the typical length-scale that separates "large" and "small" behaviors. Give a couple of examples for where this length-scale is important.

Solution to a)

The work done by a water droplet on the outside world, needed to increase the radius from R to $R + \Delta R$ is

$$\Delta W = (P - P_o) \cdot 4\pi R^2 \cdot \Delta R,$$

where P is the pressure inside the drop and P_o is the atmospheric pressure. In equilibrium, this should be equal to the increase in the surface energy $\mathcal{S}\Delta A = \mathcal{S} \cdot 8\pi R \cdot \Delta R$, where $\mathcal{S}$ is the surface tension, and

$$\Delta W_{\text{total}} = 0, \quad \Longrightarrow \quad \Delta W_{\text{pressure}} = -\Delta W_{\text{surface}}$$

resulting in

$$(P - P_o) \cdot 4\pi R^2 \cdot \Delta R = \mathcal{S} \cdot 8\pi R \cdot \Delta R, \quad \Longrightarrow \quad (P - P_o) = \frac{2\mathcal{S}}{R}$$

In a soap bubble, there are two air-soap surfaces with almost equal radii of curvatures, and

$$P_{\text{film}} - P_o = P_{\text{interior}} - P_{\text{film}} = \frac{2\mathcal{S}}{R}$$

leading to

$$P_{\text{interior}} - P_o = \frac{4\mathcal{S}}{R}.$$

Hence, the air pressure inside the bubble is larger than atmospheric pressure by $4\mathcal{S}/R$.

Solution to b)

When steam condenses on a solid surface, water either forms a droplet, or spreads on the surface. There are two ways to consider this problem:
Method 1: Energy associated with the interfaces
In equilibrium, the total energy associated with the three interfaces should be minimum, and therefore

$$dE = S_{aw}dA_{aw} + S_{as}dA_{as} + S_{ws}dA_{ws} = 0$$

Since the total surface area of the solid is constant,

$$dA_{as} + dA_{ws} = 0$$

From geometrical considerations (see proof below), we obtain

$$dA_{ws} \cos\theta = dA_{aw}.$$

From these equations, we obtain

$$dE = (S_{aw} \cos\theta - S_{as} + S_{ws})\, dA_{ws} = 0, \quad \Longrightarrow \quad \cos\theta = \frac{S_{as} - S_{ws}}{S_{aw}}.$$

Proof of $dA_{ws} \cos\theta = dA_{aw}$: Consider a droplet which is part of a sphere of radius R, which is cut by the substrate at an angle θ. The areas of the involved surfaces are

$$A_{ws} = \pi(R\sin\theta)^2, \quad \text{and} \quad A_{aw} = 2\pi R^2(1 - \cos\theta)$$

Let us consider a small change in shape, accompanied by changes in R and θ. These variations should preserve the volume of water, i.e. constrained by

$$V = \frac{\pi R^3}{3}\left(\cos^3\theta - 3\cos\theta + 2\right)$$

Introducing $x = \cos\theta$, we can re-write the above results as

$$\begin{cases} A_{ws} = \pi R^2\left(1 - x^2\right), \\ A_{aw} = 2\pi R^2(1 - x), \\ V = \dfrac{\pi R^3}{3}\left(x^3 - 3x + 2\right). \end{cases}$$

The variations of these quantities are then obtained from

$$\begin{cases} dA_{ws} = 2\pi R\left[\dfrac{dR}{dx}\left(1 - x^2\right) - Rx\right] dx \\ dA_{aw} = 2\pi R\left[2\dfrac{dR}{dx}(1 - x) - R\right] dx \\ dV = \pi R^2\left[\dfrac{dR}{dx}\left(x^3 - 3x + 2\right) + R\left(x^2 - x\right)\right] dx = 0. \end{cases}$$

From the last equation, we conclude

$$\frac{1}{R}\frac{dR}{dx} = -\frac{x^2 - 1}{x^3 - 3x + 2} = -\frac{x + 1}{(x - 1)(x + 2)}.$$

Substituting for dR/dx gives,

$$dA_{ws} = 2\pi R^2 \frac{dx}{x + 2}, \quad \text{and} \quad dA_{aw} = 2\pi R^2 \frac{x \cdot dx}{x + 2},$$

resulting in the required result of

$$dA_{aw} = x \cdot dA_{ws} = dA_{ws} \cos\theta.$$

Method 2: Balancing forces on the contact line

Another way to interpret the result is to consider the force balance of the equilibrium surface tension on the contact line. There are four forces acting on the line: (1) the surface tension at the water-gas interface, (2) the surface tension at the solid-water interface, (3) the surface tension at the gas-solid interface, and (4) the force downward by solid-contact line interaction. The last force ensures that the contact line stays on the solid surface, and is downward since the contact line is allowed to move only horizontally without friction. These forces should cancel along both the y-direction x-directions. The latter gives the condition for the contact angle known as Young's equation,

$$\mathcal{S}_{as} = \mathcal{S}_{aw} \cdot \cos\theta + \mathcal{S}_{ws}, \quad \Longrightarrow \quad \cos\theta = \frac{\mathcal{S}_{as} - \mathcal{S}_{ws}}{\mathcal{S}_{aw}}.$$

The critical condition for the complete wetting occurs when $\theta = 0$, or $\cos\theta = 1$, i.e. for

$$\cos\theta_C = \frac{\mathcal{S}_{as} - \mathcal{S}_{ws}}{\mathcal{S}_{aw}} = 1.$$

Complete wetting of the substrate thus occurs whenever

$$\mathcal{S}_{aw} \leq \mathcal{S}_{as} - \mathcal{S}_{ws}$$

Solution to c)

- Typical length scales at which the surface tension effects become significant are given by the condition that the forces exerted by surface tension and relevant pressures become comparable, or by the condition that the surface energy is comparable to the other energy changes of interest.

Example 1: Size of water drops not much deformed on a non-wetting surface. This is given by equalizing the surface energy and the gravitational energy,

$$S \cdot 4\pi R^2 \approx mgR = \rho V g R = \frac{4\pi}{3} R^4 g,$$

leading to

$$R \approx \sqrt{\frac{3S}{\rho g}} \approx \sqrt{\frac{3 \cdot 7 \times 10^{-2} \text{ N/m}}{10^3 \text{ kg/m}^3 \times 10 \text{ m/s}^2}} \approx 1.5 \times 10^{-3} \text{ m} = 1.5 \text{ mm}.$$

Example 2: Swelling of spherical gels in a saturated vapor: Osmotic pressure of the gel (about 1 atm) = surface tension of water, gives

$$\pi_{gel} \approx \frac{N}{V} k_B T \approx \frac{2S}{R}$$

where N is the number of counter ions within the gel. Thus,

$$R \approx \left(\frac{2 \times 7 \times 10^{-2} N/m}{10^5 N/m^2} \right) \approx 10^{-6} m$$

Kardar.prt-1.2 Surfactants

Surfactant molecules such as those in soap or shampoo prefer to spread on the air-water surface rather than dissolve in water. To see this, float a hair on the surface of water and gently touch the water in its vicinity with a piece of soap. (This is also why a piece of soap can power a toy paper boat.)

(a) The air-water surface tension $\mathcal{S}_o$ (assumed to be temperature independent) is reduced roughly by Nk_BT/A, where N is the number of surfactant particles, and A is the area. Explain this result qualitatively.

(b) Place a drop of water on a clean surface. Observe what happens to the air-watersurface contact angle as you gently touch the droplet surface with a small piece of soap, and explain the observation.

(c) More careful observations show that at higher surfactant densities

$$\left.\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial A}\right|_T = \frac{Nk_BT}{(A-Nb)^2} - \frac{2a}{A}\left(\frac{N}{A}\right)^2 \quad , \quad \text{and} \quad \left.\frac{\partial T}{\partial \mathcal{S}}\right|_A = -\frac{A-Nb}{Nk_B}$$

where a and b are constants. Obtain the expression for $\mathcal{S}(A,T)$ and explain qualitatively the origin of the corrections described by a and b.

(d) Find an expression for $C_{\mathcal{S}} - C_A$ in terms of $\left.\frac{\partial E}{\partial A}\right|_T, \mathcal{S}$, $\left.\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial A}\right|_T$, and $\left.\frac{\partial T}{\partial \mathcal{S}}\right|_A$, for $\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_A = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{\mathcal{S}}$.

Solution to a)

Typical surfactant molecules have a hydrophilic head and a hydrophobic tail, and prefer to go to the interface between water and air, or water and oil. Some examples are,

$$\mathrm{CH_3 - (CH_2)_{11} - SO_3^- \cdot Na^+},$$
$$\mathrm{CH_3 - (CH_2)_{11} - N^+ (CH_3)_3 \cdot Cl^-},$$
$$\mathrm{CH_3 - (CH_2)_{11} - O - (CH_2 - CH_2 - O)_{12} - H}.$$

The surfactant molecules spread over the surface of water and behave as a two dimensional gas. The gas has a pressure proportional to the density and the absolute temperature, which comes from the two dimensional degrees of freedom of the molecules. Thus the surfactants lower the free energy of the surface when the surface area is increased.

$$\Delta F_{\text{surfactant}} = \frac{N}{A} k_B T \cdot \Delta A = (S - S_o) \cdot \Delta A, \quad \Longrightarrow \quad \mathcal{S} = \mathcal{S}_o - \frac{N}{A} k_B T.$$

(Note that surface tension is defined with a sign opposite to that of hydrostatic pressure.)

Solution to b)

As shown in the previous problem, the contact angle satisfies

$$\cos\theta = \frac{\mathcal{S}_{as} - \mathcal{S}_{ws}}{\mathcal{S}_{aw}}.$$

Touching the surface of the droplet with a small piece of soap reduces $\mathcal{S}_{aw}$, hence $\cos\theta$ increases, or equivalently, the angle θ decreases.

Solution to c)

When the surfactant molecules are dense their interaction becomes important, resulting in

$$\left.\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial A}\right|_T = \frac{Nk_BT}{(A-Nb)^2} - \frac{2a}{A}\left(\frac{N}{A}\right)^2$$

and

$$\left.\frac{\partial T}{\partial \mathcal{S}}\right|_A = -\frac{A-Nb}{Nk_B}.$$

Integrating the first equation, gives

$$\mathcal{S}(A,t) = f(T) - \frac{Nk_BT}{A-Nb} + a\left(\frac{N}{A}\right)^2,$$

where $f(T)$ is a function of only T, while integrating the second equation, yields

$$\mathcal{S}(A,T) = g(A) - \frac{Nk_BT}{A-Nb}$$

with $g(A)$ a function of only A. By comparing these two equations we get

$$\mathcal{S}(A,T) = \mathcal{S}_o - \frac{Nk_BT}{A-Nb} + a\left(\frac{N}{A}\right)^2$$

where $\mathcal{S}_o$ represents the surface tension in the absence of surfactants and is independent of A and T. The equation resembles the van der Waals equation of state for gas-liquid systems. The factor Nb in the second term represents the excluded volume effect due to the finite size of the surfactant molecules. The last term represents the binary interaction between two surfactant molecules. If surfactant molecules attract each other the coefficient a is positive the surface tension increases.

Solution to d)

Taking A and T as independent variables, we obtain

$$\delta Q = dE - \mathcal{S}\cdot dA, \quad \Longrightarrow \quad \delta Q = \left.\frac{\partial E}{\partial A}\right|_T dA + \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_A dT - \mathcal{S}\cdot dA$$

and

$$\delta Q = \left(\left.\frac{\partial E}{\partial A}\right|_T - \mathcal{S}\right) dA + \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_A dT.$$

From the above result, the heat capacities are obtained as

$$\begin{cases} C_A \equiv \left.\frac{\delta Q}{\delta T}\right|_A = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_A \\ C_{\mathcal{S}} \equiv \left.\frac{\delta Q}{\delta T}\right|_{\mathcal{S}} = \left(\left.\frac{\partial E}{\partial A}\right|_T - \mathcal{S}\right)\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_{\mathcal{S}} + \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{\mathcal{S}} \end{cases}$$

resulting in

$$C_{\mathcal{S}} - C_A = \left(\left.\frac{\partial E}{\partial A}\right|_T - \mathcal{S}\right)\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_{\mathcal{S}}$$

Using the chain rule relation

$$\left.\frac{\partial T}{\partial \mathcal{S}}\right|_A \cdot \left.\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial A}\right|_T \cdot \left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_{\mathcal{S}} = -1,$$

we obtain

$$C_{\mathcal{S}} - C_A = \left(\left.\frac{\partial E}{\partial A}\right|_T - \mathcal{S}\right) \cdot \left(\frac{-1}{\left.\frac{\partial T}{\partial \mathcal{S}}\right|_A \cdot \left.\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial A}\right|_T}\right)$$

Kardar.prt-1.3 Temperature scales

Prove the equivalence of the ideal gas temperature scale Θ, and the thermodynamic scale T, by performing a Carnot cycle on an ideal gas. The ideal gas satisfies $PV = Nk_B\Theta$, and its internal energy E is a function of Θ only. However, you may not assume that $E \propto \Theta$. You may wish to proceed as follows:
(a) Calculate the heat exchanges Q_H and Q_C as a function of Θ_H, Θ_C, and the volume expansion factors.
(b) Calculate the volume expansion factor in an adiabatic process as a function of Θ.
(c) Show that $Q_H/Q_C = \Theta_H/\Theta_C$.

Solution to a)

The ideal gas temperature is defined through the equation of state

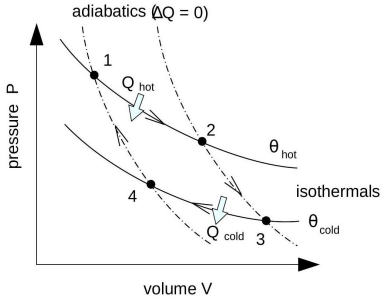
$$\theta = \frac{PV}{Nk_B}.$$

The thermodynamic temperature is defined for a reversible Carnot cycle by

$$\frac{T_{\rm hot}}{T_{\rm cold}} = \frac{Q_{\rm hot}}{Q_{\rm cold}}.$$

For an ideal gas, the internal energy is a function only of θ, i.e. $E = E(\theta)$, and

$$dQ = dE - dW = \frac{dE}{d\theta} \cdot d\theta + PdV$$



Consider the Carnot cycle indicated in the figure. For the segment 1 to 2, which undergoes an isothermal expansion, we have

$$d\theta = 0, \quad \Longrightarrow \quad dQ_{\rm hot} = PdV, \quad \text{and} \quad P = \frac{Nk_B\theta_{\rm hot}}{V}$$

Hence, the heat input of the cycle is related to the expansion factor by

$$Q_{\rm hot} = \int_{V_1}^{V_2} Nk_B\theta_{\rm hot}\frac{dV}{V} = Nk_B\theta_{\rm hot}\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

A similar calculation along the low temperature isotherm yields

$$Q_{\rm cold} = \int_{V_4}^{V_3} Nk_B\theta_{\rm cold}\ \frac{dV}{V} = Nk_B\theta_{\rm cold}\ \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

and thus

$$\frac{Q_{\rm hot}}{Q_{\rm cold}} = \frac{\theta_{\rm hot}}{\theta_{\rm cold}}\frac{\ln\left(V_2/V_1\right)}{\ln\left(V_3/V_4\right)}$$

Solution to b)

Next, we calculate the volume expansion/compression ratios in the adiabatic processes. Along an adiabatic segment

$$dQ = 0, \quad \Longrightarrow \quad 0 = \frac{dE}{d\theta} \cdot d\theta + \frac{Nk_B\theta}{V} \cdot dV, \quad \Longrightarrow \quad \frac{dV}{V} = -\frac{1}{Nk_B\theta}\frac{dE}{d\theta} \cdot d\theta$$

Integrating the above between the two temperatures, we obtain

$$\begin{cases} \ln\left(\frac{V_3}{V_2}\right) = -\frac{1}{Nk_B}\int_{\theta_{\text{cold}}}^{\theta_{\text{hot}}} \frac{1}{\theta}\frac{dE}{d\theta} \cdot d\theta, \\ \ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right) = -\frac{1}{Nk_B}\int_{\theta_{\text{cold}}}^{\theta_{\text{hot}}} \frac{1}{\theta}\frac{dE}{d\theta} \cdot d\theta. \end{cases}$$

While we cannot explicitly evaluate the integral (since $E(\theta)$ is arbitrary), we can nonetheless conclude that

$$\frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}$$

Solution to c)

Combining the results of parts (a) and (b), we observe that

$$\frac{Q_{\text{hot}}}{Q_{\text{cold}}} = \frac{\theta_{\text{hot}}}{\theta_{\text{cold}}}.$$

Since the thermodynamic temperature scale is defined by

$$\frac{Q_{\text{hot}}}{Q_{\text{cold}}} = \frac{T_{\text{hot}}}{T_{\text{cold}}},$$

we conclude that θ and T are proportional. If we further define θ (triple point $_{H_20}$) $= T$ (triple point $_{\text{H}_20}$) $= 273.16, \theta$ and T become identical.

Kardar.prt-1.4 Equations of State

The equation of state constrains the form of internal energy as in the following examples.
(a) Starting from $dE = TdS - PdV$, show that the equation of state $PV = Nk_BT$, in fact implies that E can only depend on T.
(b) What is the most general equation of state consistent with an internal energy that depends only on temperature?
(c) Show that for a van der Waals gas C_V is a function of temperature alone.

Solution to a)

Since there is only one form of work, we can choose any two parameters as independent variables. For example, selecting T and V, such that $E = E(T, V)$, and $S = S(T, V)$, we obtain

$$dE = TdS - PdV = T\frac{\partial S}{\partial T}\bigg|_V dT + T\frac{\partial S}{\partial V}\bigg|_T dV - PdV$$

resulting in

$$\frac{\partial E}{\partial V}\bigg|_T = T\frac{\partial S}{\partial V}\bigg|_T - P$$

Using the Maxwell's relation $\frac{\partial S}{\partial V}\big|_T = \frac{\partial P}{\partial T}\big|_V$ (which comes from $dL = Xdx + Ydy + \cdots \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial X}{\partial y}\Big|_x = \frac{\partial Y}{\partial x}\big|_y = \frac{\partial^2 L}{\partial x \cdot \partial y}$), we obtain

$$\frac{\partial E}{\partial V}\bigg|_T = T\frac{\partial P}{\partial T}\bigg|_V - P.$$

Since $T\frac{\partial P}{\partial T}\big|_V = T\frac{Nk_B}{V} = P$, for an ideal gas, $\frac{\partial E}{\partial V}\big|_T = 0$. Thus E depends only on T, i.e. $E = E(T)$.

Solution to b)

If $E = E(T)$,

$$\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_T = 0, \quad \Longrightarrow T\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V = P$$

The solution for this equation is $P = f(V)T$, where $f(V)$ is any function of only V.

Solution to c)

The van der Waals equation of state is given by

$$\left[P - a\left(\frac{N}{V}\right)^2\right] \cdot (V - Nb) = Nk_BT \qquad \text{or} \qquad P = \frac{Nk_BT}{(V - Nb)} + a\left(\frac{N}{V}\right)^2.$$

From these equations, we conclude that

$$C_V \equiv \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V, \quad \Longrightarrow \left.\frac{\partial C_V}{\partial V}\right|_T = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left\{T\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V - P\right\} = T\left.\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right|_V = 0$$

Kardar.prt-1.5 Different phase equilibria

Clausius-Clapeyron equation describes the variation of boiling point with pressure. It is usually derived from the condition that the chemical potentials of the gas and liquid phases are the same at coexistence.

From the equations

$$\mu_{\text{liquid}}(P, T) = \mu_{\text{gas}}(P, T)$$

and

$$\mu_{\text{liquid}}(P + dP, T + dT) = \mu_{\text{gas}}(P + dP, T + dT)$$

we conclude that along the coexistence line

$$\left.\frac{dP}{dT}\right|_{\text{coex}} = \frac{\left.\frac{\partial \mu_g}{\partial T}\right|_P - \left.\frac{\partial \mu_l}{\partial T}\right|_P}{\left.\frac{\partial \mu_l}{\partial P}\right|_T - \left.\frac{\partial \mu_g}{\partial P}\right|_T}.$$

The variations of the Gibbs free energy, $G = N\mu(P, T)$ from the extensivity condition, are given by

$$V = \left.\frac{\partial G}{\partial P}\right|_T, \quad S = -\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_P$$

In terms of intensive quantities

$$v = \frac{V}{N} = \left.\frac{\partial \mu}{\partial P}\right|_T, \quad s = \frac{S}{N} = -\left.\frac{\partial \mu}{\partial T}\right|_P$$

where s and v are molar entropy and volume, respectively. Thus, the coexistence line satisfies the condition

$$\left.\frac{dP}{dT}\right|_{\text{coex}} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l}.$$

For an alternative derivation, consider a Carnot engine using one mole of water. At the source (P, T) the latent heat L is supplied converting water to steam. There is a volume increase V associated with this process. The pressure is adiabatically decreased to $P - dP$. At the sink $(P - dP, T - dT)$ steam is condensed back to water.

(a) Show that the work output of the engine is $W = VdP + \mathcal{O}\left(dP^2\right)$. Hence obtain the Clausius-Clapeyron equation

$$\left.\frac{dP}{dT}\right|_{\text{boiling}} = \frac{L}{TV}$$

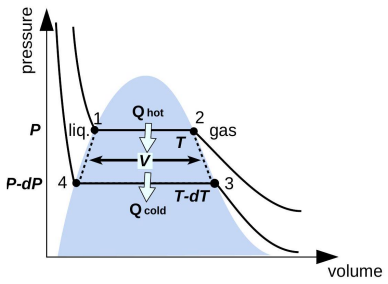
(b) What is wrong with the following argument: "The heat Q_H supplied at the source to convert one mole of water to steam is $L(T)$. At the sink $L(T - dT)$ is supplied to condense one mole of steam to water. The difference $dTdL/dT$ must equal the work $W = VdP$, equal to LdT/T from eq.(1). Hence $dL/dT = L/T$ implying that L is proportional to T!"?

(c) Assume that L is approximately temperature independent, and that the volume change is dominated by the volume of steam treated as an ideal gas, i.e. $V = Nk_BT/P$. Integrate equation (1) to obtain $P(T)$.
(d) A hurricane works somewhat like the engine described above. Water evaporates at the warm surface of the ocean, steam rises up in the atmosphere, and condenses to water at the higher and cooler altitudes. The Coriolis force converts the upwards suction of the air to spiral motion. (Using ice and boiling water, you can create a little storm in a tea cup.) Typical values of warm ocean surface and high altitude temperatures are 80°F and $-120°F$ respectively. The warm water surface layer must be at least 200 feet thick to provide sufficient water vapor, as the hurricane needs to condense about 90 million tons of water vapor per hour to maintain itself. Estimate the maximum possible efficiency, and power output, of such a hurricane. (The latent heat of vaporization of water is about $2.3 \times 10^6 \mathrm{Jkg}^{-1}$.)
(e) Due to gravity, atmospheric pressure $P(h)$ drops with the height h. By balancing the forces acting on a slab of air (behaving like a perfect gas) of thickness dh, show that $P(h) = P_0 \exp(-mgh/kT)$, where m is the average mass of a molecule in air.
(f) Use the above results to estimate the boiling temperature of water on top of Mount Everest ($h \approx 9$ km). The latent heat of vaporization of water is about $2.3 \times 10^6 \mathrm{Jkg}^{-1}$.

Solution to a)

TODO: WRITE GOOD THEORETICAL SECTION ABOUT IT!!!
If we approximate the adiabatic processes as taking place at constant volume V (vertical lines in the $P-V$ diagram), we find

$$W = \oint PdV = PV - (P - dP)V = VdP.$$



Here, we have neglected the volume of liquid state, which is much smaller than that of the gas state. As the error is of the order of

$$\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_S dP \cdot dP = O\left(dP^2\right)$$

we have

$$W = VdP + O\left(dP^2\right)$$

The efficiency of any Carnot cycle is given by

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

and in the present case,

$$Q_H = L, \quad W = VdP, \quad T_H = T, \quad T_C = T - dT.$$

Substituting these values in the universal formula for efficiency, we obtain the ClausiusClapeyron equation

$$\frac{VdP}{L} = \frac{dT}{T}, \quad \text{or} \quad \left.\frac{dP}{dT}\right|_{coX} = \frac{L}{T \cdot V}$$

Solution to b)

(??????????? I don't understand it yet)
The statement "At the sink $L(T - dT)$ is supplied to condense one mole of water" is incorrect. In the $P-V$ diagram shown, the state at "1" corresponds to pure water, " 2 " corresponds to pure vapor, but the states " 3 " and " 4 " have two phases coexisting. In going from the state 3 to 4 less than one mole of steam is converted to water. Part of the steam has already been converted into water during the adiabatic expansion $2 \to 3$, and the remaining portion is converted in the adiabatic compression $4 \to 1$. Thus the actual latent heat should be less than the contribution by one mole of water.

Solution to c)

For an ideal gas

$$V = \frac{Nk_BT}{P}, \quad \Longrightarrow \quad \left.\frac{dP}{dT}\right|_{coX} = \frac{LP}{Nk_BT^2}, \quad \text{or} \quad \frac{dP}{P} = \frac{L}{Nk_BT^2}dT.$$

Integrating this equation, the boiling temperature is obtained as a function of the pressure P, as

$$P = C \cdot \exp\left(-\frac{L}{k_BT_{\text{Boiling}}}\right)$$

Solution to d)

For $T_C = -120°\text{F} = 189°\text{K}$, and $T_H = 80°\text{F} = 300°\text{K}$, the limiting efficiency, as that of a Carnot engine, is

$$\eta_{\max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} = 0.37.$$

The output power, is equal to (input power) x (efficiency). The input in this case is the energy obtained from evaporation of warm ocean temperature; hence

$$\begin{aligned}\text{Power output } &= \frac{dW}{dt} = \frac{dQ_c}{dt} \times \frac{T_H - T_C}{T_C} \\ &= \frac{90 \times 10^6 \text{ tons}}{\text{hr}} \cdot \frac{1\text{hr}}{3600\text{sec}} \cdot \frac{1000 \text{ kg}}{\text{ton}} \cdot \frac{2.3 \times 10^6 \text{ J}}{\text{kg}} \times 0.67 \approx 4 \times 10^{13} \text{ watts}\,.\end{aligned}$$

Solution to e)

Consider a horizontal slab of area A between heights h and $h + dh$. The gravitational force due to mass of particles in the slab is

$$dF_{\text{gravity}} = mg\frac{N}{V}Adh = mg\frac{P}{k_BT}Adh,$$

where we have used the ideal gas law to relate the density (N/V) to the pressure. The gravitational force is balanced in equilibrium with the force due to pressure

$$dF_{\text{pressure}} = A[P(h) - P(h + dh)] = -\frac{\partial P}{\partial h}|Adh.$$

Equating the two forces gives

$$\frac{\partial P}{\partial h} |= -mg\frac{P}{k_BT}, \quad \Longrightarrow \quad P(h) = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{k_BT}\right),$$

assuming that temperature does not change with height.

Solution to f)

Using the results from parts (c) and (e), we conclude that

$$\frac{P_{\text{Everest}}}{P_{\text{sea}}} \approx \exp\left(-\frac{mg}{k_BT}\left(h_{\text{Everest}} - h_{\text{sea}}\right)\right) \approx \exp\left[-\frac{L}{k_B}\left(\frac{1}{T_{\text{Everest}}\text{ (boil)}} - \frac{1}{T_{\text{sea}}\text{ (boil)}}\right)\right].$$

Using the numbers provided, we find T_{Everest} (boil) $\approx 346°\text{K}\,(= 74°\text{C} \approx 163°\text{F})$.

Kardar.prt-1.6 Glass

Liquid quartz, if cooled slowly, crystallizes at a temperature T_m, and releases latent heat L. Under more rapid cooling conditions, the liquid is supercooled and becomes glassy.

(a) As both phases of quartz are almost incompressible, there is no work input, and changes in internal energy satisfy $dE = TdS + \mu dN$. Use the extensivity condition to obtain the expression for μ in terms of E, T, S, and N.

(b) The heat capacity of crystalline quartz is approximately $C_X = \alpha T^3$, while that of glassy quartz is roughly $C_G = \beta T$, where α and β are constants.

Assuming that the third law of thermodynamics applies to both crystalline and glass phases, calculate the entropies of the two phases at temperatures $T \leq T_m$.

(c) At zero temperature the local bonding structure is similar in glass and crystalline quartz, so that they have approximately the same internal energy E_0. Calculate the internal energies of both phases at temperatures $T \leq T_m$.

(d) Use the condition of thermal equilibrium between two phases to compute the equilibrium melting temperature T_m in terms of α and β.

(e) Compute the latent heat L in terms of α and β.

(f) Is the result in the previous part correct? If not, which of the steps leading to it is most likely to be incorrect?

Solution to a)

Since in the present context we are considering only chemical work, we can regard entropy as a function of two independent variables, e.g. E, and N, which appear naturally from $dS = dE/T - \mu dN/T$. Since entropy is an extensive variable, $\lambda S = S(\lambda E, \lambda N)$. Differentiating this with respect to λ and evaluating the resulting expression at $\lambda = 1$, gives

$$S(E,N) = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_N E + \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_E N = \frac{E}{T} - \frac{N\mu}{T}$$

leading to

$$\mu = \frac{E - TS}{N}.$$

Solution to b)

Finite temperature entropies can be obtained by integrating dQ/T, starting from $S(T=0) = 0$. Using the heat capacities to obtain the heat inputs, we find

$$\left\{ \begin{array}{rcl} C_{\text{crystal}} = \alpha T^3 = \frac{T}{N}\frac{dS_{\text{crystal}}}{dT}, & \implies & S_{\text{crystal}} = \frac{N\alpha T^3}{3} \\ C_{\text{glass}} = \beta T = \frac{T}{N}\frac{dS_{\text{glass}}}{dT}, & \implies & S_{\text{glass}} = \beta N T. \end{array} \right.$$

Solution to c)

Since $dE = TdS + \mu dN$, for $dN = 0$, we have

$$\left\{ \begin{array}{ll} dE = TdS = \alpha N T^3 dT & (\text{ crystal }), \\ dE = TdS = \beta N T dT & (\text{glass }). \end{array} \right.$$

Integrating these expressions, starting with the same internal energy E_o at $T = 0$, yields

$$\begin{cases} E = E_o + \frac{\alpha N}{4} T^4 & (\text{ crystal }) \\ E = E_o + \frac{\beta N}{2} T^2 & (\text{ glass }). \end{cases}$$

Solution to d)

From the condition of chemical equilibrium between the two phases, $\mu_{\text{crystal}} = \mu_{\text{glass}}$, we obtain

$$\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4}\right) \cdot \alpha T^4 = \left(1 - \frac{1}{2}\right) \cdot \beta T^2, \quad \implies \quad \frac{\alpha T^4}{12} = \frac{\beta T^2}{2},$$

resulting in a transition temperature

$$T_{melt} = \sqrt{\frac{6\beta}{\alpha}}.$$

Solution to e)

From the assumptions of the previous parts, we obtain the latent heats for the glass to crystal transition as

$$L = T_{\text{melt}}\ (S_{\text{glass}}\ - S_{\text{crystal}}\ ) = NT_{\text{melt}}\ \left(\beta T_{\text{melt}}\ - \frac{\alpha T_{\text{melt}}^3}{3}\right)$$
$$= NT_{\text{melt}}^2\ \left(\beta - \frac{\alpha T_{\text{melt}}^2}{3}\right) = NT_{\text{melt}}^2\ (\beta - 2\beta) = -N\beta T_{\text{melt}}^2\ < 0.$$

Solution to f)

The above result implies that the entropy of the crystal phase is larger than that of the glass phase. This is clearly unphysical, and one of the assumptions must be wrong. The questionable step is the assumption that the glass phase is subject to the third law of thermodynamics, and has zero entropy at $T = 0$. In fact, glass is a non-ergodic state of matter which does not have a unique ground state, and violates the third law.

13.1.2 Problems about thermodynamic effects 2

Kardar.prt-1.7 Filament

For an elastic filament it is found that, at a finite range in temperature, a displacement x requires a force

$$J = ax - bT + cTx$$

where a, b, and c are constants. Furthermore, its heat capacity at constant displacement is proportional to temperature, i.e. $C_x = A(x)T$.
(a) Use an appropriate Maxwell relation to calculate $\partial S/\ \partial x|_T$.
From $dF = -SdT + Jdx$, we obtain

$$\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_T = -\left.\frac{\partial J}{\partial T}\right|_x = b - cx.$$

(b) Show that A has to in fact be independent of x, i.e. $dA/dx = 0$. - We have $C_x = T\frac{\partial S}{\partial T} = A(x)T$, where $S = S(T, x)$. Thus

$$\frac{\partial A}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial S}{\partial x} = 0$$

from part (a), implying that A is independent of x.
(c) Give the expression for $S(T, x)$ assuming $S(0, 0) = S_0$.
$S(x, T)$ can be calculated as

$$S(x,T) = S(0,0) + \int_{T'=0}^{T'=T} \frac{\partial S\,(T', x=0)}{\partial T'} dT' + \int_{x'=0}^{x'=x} \frac{\partial S\,(T, x')}{\partial x'} dx$$
$$= S_0 + \int_0^T A dT' + \int_0^x (b - cx')\, dx'$$
$$= S_0 + AT + \left(b - \frac{c}{2}x\right) x.$$

(d) Calculate the heat capacity at constant tension, i.e. $C_J = T\partial S/\ \partial T|_J$ as a function of T and J.
Writing the entropy as $S(T, x) = S(T, x(T, J))$, leads to

$$\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_J = \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_x + \left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_T \left.\frac{\partial x}{\partial T}\right|_J$$

From parts
(a) and (b), $\frac{\partial S}{\partial x}\big|_T = b - cx$ and $\frac{\partial S}{\partial T}|x = A$. Furthermore, $\frac{\partial x}{\partial T}\big|_J$ is given by $a\frac{\partial x}{\partial T} - b + cx + cT\frac{\partial x}{\partial T} = 0$, i.e.

$$\frac{\partial x}{\partial T} = \frac{b - cx}{a + cT}$$

Thus

$$C_J = T\left[A + \frac{(b - cx)^2}{(a + cT)}\right].$$

Since $x = \frac{J+bT}{a+cT}$, we can rewrite the heat capacity as a function of T and J, as

$$C_J = T\left[A + \frac{\left(b - c\frac{J+bT}{a+cT}\right)^2}{(a+cT)}\right] = T\left[A + \frac{(ab-cJ)^2}{(a+cT)^3}\right].$$

Kardar.prt-1.8 Hard core gas

A gas obeys the equation of state $P(V - Nb) = Nk_BT$, and has a heat capacity C_V independent of temperature. (N is kept fixed in the following.)

(a) Find the Maxwell relation involving $\partial S/\ \partial V|_{T,N}$.

For $dN = 0$,

$$d(E - TS) = -SdT - PdV, \quad \Longrightarrow \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N}$$

(b) By calculating $dE(T,V)$, show that E is a function of T (and N) only.

Writing dS in terms of dT and dV,

$$dE = TdS - PdV = T\left(\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} dT + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} dV\right) - PdV.$$

Using the Maxwell relation from part (a), we find

$$dE(T,V) = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} dT + \left(T\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N} - P\right) dV.$$

But from the equation of state, we get

$$P = \frac{Nk_BT}{(V-Nb)}, \quad \Longrightarrow \quad \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N} = \frac{P}{T}, \quad \Longrightarrow dE(T,V) = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} dT,$$

i.e. $E(T,N,V) = E(T,N)$ does not depend on V.

(c) Show that $\gamma \equiv C_P/C_V = 1 + Nk_B/C_V$ (independent of T and V).

The hear capacity is

$$C_P = \left.\frac{\partial Q}{\partial T}\right|_P = \left.\frac{\partial E + PV}{\partial T}\right|_P = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_P + P\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P.$$

But, since $E = E(T)$ only,

$$\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_P = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V = C_V$$

and from the equation of state we get

$$\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_P = \frac{Nk_B}{P}, \quad \Longrightarrow \quad C_P = C_V + Nk_B, \quad \Longrightarrow \gamma = 1 + \frac{Nk_B}{C_V},$$

which is independent of T, since C_V is independent of temperature. The independence of C_V from V also follows from part (a).

(d) By writing an expression for $E(P,V)$, or otherwise, show that an adiabatic change satisfies the equation $P(V - Nb)^\gamma =$ constant.

Using the equation of state, we have

$$dE = C_V dT = C_V d\left(\frac{P(V-Nb)}{Nk_B}\right) = \frac{C_V}{Nk_B}(PdV + (V-Nb)dP).$$

The adiabatic condition, $dQ = dE + PdV = 0$, can now be written as

$$0 = dQ = \left(1 + \frac{C_V}{Nk_B}\right) Pd(V-Nb) + \frac{C_V}{Nk_B}(V-Nb)dP$$

Dividing by $C_V P(V-Nb)/\left(Nk_B\right)$ yields

$$\frac{dP}{P} + \gamma\frac{d(V-Nb)}{(V-Nb)} = 0, \quad \Longrightarrow \quad \ln\left[P(V-Nb)^\gamma\right] = \text{ constant}$$

Kardar.prt-1.9 Superconducting transition

Many metals become superconductors at low temperatures T, and magnetic fields B. The heat capacities of the two phases at zero magnetic field are approximately given by

$$\begin{cases} C_s(T) = V\alpha T^3 & \text{in the superconducting phase} \\ C_n(T) = V\left[\beta T^3 + \gamma T\right] & \text{in the normal phase} \end{cases},$$

where V is the volume, and $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ are constants. (There is no appreciable change in volume at this transition, and mechanical work can be ignored throughout this problem.)

(a) Calculate the entropies $S_s(T)$ and $S_n(T)$ of the two phases at zero field, using the third law of thermodynamics.

Finite temperature entropies are obtained by integrating $dS = dQ/T$, starting from $S(T = 0) = 0$. Using the heat capacities to obtain the heat inputs, we find

$$\begin{cases} C_s = V\alpha T^3 = T\frac{dS_s}{dT}, & \Longrightarrow \quad S_s = V\frac{\alpha T^3}{3} \\ C_n = V\left[\beta T^3 + \gamma T\right] = T\frac{dS_n}{dT}, & \Longrightarrow \quad S_n = V\left[\frac{\beta T^3}{3} + \gamma T\right] \end{cases}.$$

(b) Experiments indicate that there is no latent heat ($L = 0$) for the transition between the normal and superconducting phases at zero field. Use this information to obtain the transition temperature T_c, as a function of α, β, and γ.

The Latent hear for the transition is related to the difference in entropies, and thus

$$L = T_c\left(S_n\left(T_c\right) - S_s\left(T_c\right)\right) = 0$$

Using the entropies calculated in the previous part, we obtain

$$\frac{\alpha T_c^3}{3} = \frac{\beta T_c^3}{3} + \gamma T_c, \quad \Longrightarrow T_c = \sqrt{\frac{3\gamma}{\alpha - \beta}}$$

(c) At zero temperature, the electrons in the superconductor form bound Cooper pairs. As a result, the internal energy of the superconductor is reduced by an amount $V\Delta$, i.e. $E_n(T = 0) = E_0$ and $E_s(T = 0) = E_0 - V\Delta$ for the metal and superconductor, respectively. Calculate the internal energies of both phases at finite temperatures.

Since $dE = TdS + BdM + \mu dN$, for $dN = 0$, and $B = 0$, we have $dE = TdS = CdT$. Integrating the given expressions for heat capacity, and starting with the internal energies E_0 and $E_0 - V\Delta$ at $T = 0$, yields

$$\begin{cases} E_s(T) = E_0 + V\left[-\Delta + \frac{\alpha}{4}T^4\right] \\ E_n(T) = E_0 + V\left[\frac{\beta}{4}T^4 + \frac{\gamma}{2}T^2\right] \end{cases}$$

(d) By comparing the Gibbs free energies (or chemical potentials) in the two phases, obtain an expression for the energy gap Δ in terms of α, β, and γ.

The Gibbs free energy $G = E - TS - BM = \mu N$ can be calculated for $B = 0$ in each phase, using the results obtained before, as

$$\begin{cases} G_s(T) = E_0 + V\left[-\Delta + \frac{\alpha}{4}T^4\right] - TV\frac{\alpha}{3}T^3 = E_0 - V\left[\Delta + \frac{\alpha}{12}T^4\right] \\ G_n(T) = E_0 + V\left[\frac{\beta}{4}T^4 + \frac{\gamma}{2}T^2\right] - TV\left[\frac{\beta}{3}T^3 + \gamma T\right] = E_0 - V\left[\frac{\beta}{12}T^4 + \frac{\gamma}{2}T^2\right] \end{cases}$$

At the transition point, the chemical potentials (and hence the Gibbs free energies) must be equal, leading to

$$\Delta + \frac{\alpha}{12}T_c^4 = \frac{\beta}{12}T_c^4 + \frac{\gamma}{2}T_c^2, \quad \Longrightarrow \quad \Delta = \frac{\gamma}{2}T_c^2 - \frac{\alpha - \beta}{12}T_c^4.$$

Using the value of $T_c = \sqrt{3\gamma/(\alpha - \beta)}$, we obtain

$$\Delta = \frac{3}{4}\frac{\gamma^2}{\alpha - \beta}.$$

(e) In the presence of a magnetic field B, inclusion of magnetic work results in $dE = TdS + BdM + \mu dN$, where M is the magnetization. The superconducting phase is a perfect diamagnet, expelling the magnetic field from its interior, such that $M_s = -VB/(4\pi)$ in appropriate units. The normal metal can be regarded as approximately non-magnetic, with $M_n = 0$. Use this information, in conjunction with previous results, to show that the superconducting phase becomes normal for magnetic fields larger than

$$B_c(T) = B_0\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right),$$

giving an expression for B_0.

Since $dG = -SdT - MdB + \mu dN$, we have to add the integral of $-MdB$ to the Gibbs free energies calculated in the previous section for $B = 0$. There is no change in the metallic phase since $M_n = 0$, while

in the superconducting phase there is an additional contribution of $-\int M_s dB = (V/4\pi)\int BdB = (V/8\pi)B^2$. Hence the Gibbs free energies at finite field are

$$\begin{cases} G_s(T,B) = E_0 - V\left[\Delta + \frac{\alpha}{12}T^4\right] + V\frac{B^2}{8\pi} \\ G_n(T,B) = E_0 - V\left[\frac{\beta}{12}T^4 + \frac{\gamma}{2}T^2\right] \end{cases}.$$

Equating the Gibbs free energies gives a critical magnetic field

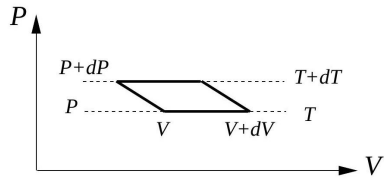
$$\begin{aligned} \frac{B_c^2}{8\pi} &= \Delta - \frac{\gamma}{2}T^2 + \frac{\alpha-\beta}{12}T^4 = \frac{3}{4}\frac{\gamma^2}{\alpha-\beta} - \frac{\gamma}{2}T^2 + \frac{\alpha-\beta}{12}T^4 \\ &= \frac{\alpha-\beta}{12}\left[\left(\frac{3\gamma}{\alpha-\beta}\right)^2 - \frac{6\gamma T^2}{\alpha-\beta} + T^4\right] = \frac{\alpha-\beta}{12}\left(T_c^2 - T^2\right)^2, \end{aligned}$$

where we have used the values of Δ and T_c obtained before. Taking the square root of the above expression gives

$$B_c = B_0\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right), \quad \text{where} \quad B_0 = \sqrt{\frac{2\pi(\alpha-\beta)}{3}}T_c^2 = \sqrt{\frac{6\pi\gamma^2}{\alpha-\beta}} = T_c\sqrt{2\pi\gamma}$$

Kardar.prt-1.10 Photon gas Carnot cycle

The aim of this problem is to obtain the blackbody radiation relation, $E(T,V) \propto VT^4$, starting from the equation of state, by performing an infinitesimal Carnot cycle on the photon gas.



(a) Express the work done, W, in the above cycle, in terms of dV and dP.
Ignoring higher order terms, net work is the area of the cycle, given by $W = dPdV$.
(b) Express the heat absorbed, Q, in expanding the gas along an isotherm, in terms of P, dV, and an appropriate derivative of $E(T,V)$.
Applying the first law, the heat absorbed is

$$Q = dE + PdV = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + PdV\right]_{\text{isotherm}} = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right]dV$$

(c) Using the efficiency of the Carnot cycle, relate the above expressions for W and Q to T and dT.
The efficiency of the Carnot cycle ($\eta = dT/T$) is here calculated as

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{dP}{[(\partial E/\partial V)_T + P]} = \frac{dT}{T}$$

(d) Observations indicate that the pressure of the photon gas is given by $P = AT^4$, where $A = \pi^2 k_B^4/45(\hbar c)^3$ is a constant. Use this information to obtain $E(T,V)$, assuming $E(T,0) = 0$.
From the result of part
(c) and the relation $P = AT^4$,

$$4AT^4 = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + AT^4, \quad \text{or} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 3AT^4,$$

so that

$$E = 3AVT^4$$

(e) Find the relation describing the adiabatic paths in the above cycle.
Adiabatic curves are given by $dQ = 0$, or

$$0 = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + PdV = 3VdP + 4PdV$$

i.e.

$$PV^{4/3} = \text{ constant.}$$

Irreversible Processes:
(a) Consider two substances, initially at temperatures T_1^0 and T_2^0, coming to equilibrium at a final temperature T_f through heat exchange. By relating the direction of heat flow to the temperature difference, show that the change in the total entropy, which can be written as

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq \int_{T_1^0}^{T_f} \frac{dQ_1}{T_1} + \int_{T_2^0}^{T_f} \frac{dQ_1}{T_2} = \int \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} dQ,$$

must be positive. This is an example of the more general condition that "in a closed system, equilibrium is characterized by the maximum value of entropy S."
Defining the heat flow from substance 1 to 2 as, $\vec{d}Q_{1\to 2}$, we get,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq \int_{T_1^0}^{T_f} \frac{dQ_1}{T_1} + \int_{T_2^0}^{T_f} \frac{dQ_2}{T_2} = \int \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} dQ_{1\to 2}$$

But according to Clausius' statement of the second law $\vec{d}Q_{1\to 2} > 0$, if $T_1 > T_2$ and $\vec{d}Q_{1\to 2} < 0$, if $T_1 < T_2$. Hence, $(T_1 - T_2)\, dQ_{1\to 2} \geq 0$, resulting in

$$\Delta S \geq \int \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} dQ_{1\to 2} \geq 0$$

(b) Now consider a gas with adjustable volume V, and diathermal walls, embedded in a heat bath of constant temperature T, and fixed pressure P. The change in the entropy of the bath is given by

$$\Delta S_{\text{bath}} = \frac{\Delta Q_{\text{bath}}}{T} = -\frac{\Delta Q_{\text{gas}}}{T} = -\frac{1}{T}\left(\Delta E_{\text{gas}} + P\Delta V_{\text{gas}}\right).$$

By considering the change in entropy of the combined system establish that "the equilibrium of a gas at fixed T and P is characterized by the minimum of the Gibbs free energy $G = E + PV - TS$."
The total change in entropy of the whole system is,

$$\Delta S = \Delta S_{\text{bath}} + \Delta S_{\text{gas}} = -\frac{1}{T}\left(\Delta E_{\text{gas}} + P\Delta V_{\text{gas}} - T\Delta S_{\text{gas}}\right) = -\frac{1}{T}\Delta G_{\text{gas}}$$

By the second law of thermodynamics, all processes must satisfy,

$$-\frac{1}{T}\Delta G_{\text{gas}} \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta G_{\text{gas}} \leq 0$$

that is, all processes that occur can only lower the Gibbs free energy of the gas. Therefore the equillibrium of a gas in contact with a heat bath of constant T and P is established at the point of minimum Gibbs free energy, i.e. when the Gibbs free energy cannot be lowered any more.

Kardar.prt-1.11 The solar system

The solar system originated from a dilute gas of particles, sufficiently separated from other such clouds to be regarded as an isolated system. Under the action of gravity the particles coalesced to form the sun and planets.
(a) The motion and organization of planets is much more ordered than the original dust cloud. Why does this not violate the second law of thermodynamics?
The formation of planets is due to the gravitational interaction. Because of the attractive nature of this interaction, the original dust cloud with uniform density has in fact lower entropy. Clumping of the uniform density leads to higher entropy. Of course the gravitational potential energy is converted into kinetic energy in the process. Ultimately the kinetic energy of falling particles is released in the form of photons which carry away a lot of entropy.
(b) The nuclear processes of the sun convert protons to heavier elements such as carbon. Does this further organization lead to a reduction in entropy? - Again the process of formation of heavier elements is accompanied by the release of large amounts of energy which are carry away by photons. The entropy carry away by these photons is more than enough to compensate any ordering associated with the packing of nucleons into heavier nuclei.
(c) The evolution of life and intelligence requires even further levels of organization. How is this achieved on earth without violating the second law?
Once more there is usage of energy by the organisms that converts more ordered forms of energy to less ordered ones.

13.1.3 Problems about models of classical statistical mechanics 1

Kardar.prt-4.1 Classical harmonic oscillators

Consider N harmonic oscillators with coordinates and momenta $\{q_i, p_i\}$, and subject to a Hamiltonian

$$\mathcal{H}\left(\{q_i, p_i\}\right) = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q_i^2}{2}\right]$$

(a) Calculate the entropy S, as a function of the total energy E.
(Hint: By appropriate change of scale, the surface of constant energy can be deformed into a sphere. You may then ignore the difference between the surface area and volume for $N \gg 1$. A more elegant method is to implement this deformation through a canonical transformation.)
(b) Calculate the energy E, and heat capacity C, as functions of temperature T, and N.
(c) Find the joint probability density $P(p, q)$ for a single oscillator. Hence calculate the mean kinetic energy, and mean potential energy for each oscillator.

Solution to a)

The volume of accessible phase space for a given total energy is proportional to

$$\Omega = \frac{1}{h^N} \int_{\mathcal{H}=E} dq_1 dq_2 \cdots dq_N dp_1 dp_2 \cdots dp_N$$

where the integration is carried out under the condition of constant energy,

$$E = \mathcal{H}\left(\{q_i, p_i\}\right) = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q_i^2}{2}\right]$$

Note that Planck's constant h, is included as a measure of phase space volume, so as to make the final result dimensionless.
The surface of constant energy is an ellipsoid in $2N$ dimensions, whose area is difficult to calculate. However, for $N \to \infty$ the difference between volume and area is subleading in N, and we shall instead calculate the volume of the ellipsoid, replacing the constraint $\mathcal{H} = E$ by $\mathcal{H} \leq E$. The ellipsoid can be distorted into a sphere by a canonical transformation, changing coordinates to

$$q_i' \equiv \sqrt{m\omega} q_i, \quad \text{and} \quad p_i' \equiv \frac{p_i}{\sqrt{m\omega}}$$

The Hamiltonian in this coordinate system is

$$E = \mathcal{H}\left(\{q_i', p_i'\}\right) = \frac{\omega}{2} \sum_{i=1}^{N} \left(p_i'^2 + q_i'^2\right)$$

Since the canonical transformation preserves volume in phase space (the Jacobian is unity), we have

$$\Omega \approx \frac{1}{h^N} \int_{\mathcal{H}\leq E} dq_1' \cdots dq_N' dp_1' \cdots dp_N'$$

where the integral is now over the $2N$-dimensional (hyper-) sphere of radius $R = \sqrt{2E/\omega}$. As the volume of a d-dimensional sphere of radius R is $S_d R^d/d$, we obtain

$$\Omega \approx \frac{2\pi^N}{(N-1)!} \cdot \frac{1}{2N} \left(\frac{2E}{h\omega}\right)^N = \left(\frac{2\pi E}{h\omega}\right)^N \frac{1}{N!}.$$

The entropy is now given by

$$S \equiv k_B \ln \Omega \approx N k_B \ln\left(\frac{2\pi e E}{N h\omega}\right)$$

Solution to b)

- From the expression for temperature,

$$\frac{1}{T} \equiv \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_N \approx \frac{N k_B}{E}$$

we obtain the energy

$$E = N k_B T$$

and the heat capacity

$$C = N k_B$$

Solution to c)

The single particle distribution function is calculated by summing over the undesired coordinates and momenta of the other $N-1$ particles. Keeping track of the units of h used to make phase space dimensionless, gives

$$p\left(p_1, q_1\right) dp_1 dq_1 = \frac{\int\limits_{(\mathcal{H} \le E_{N-1})} \frac{1}{h^{N-1}} dq_2 \cdots dq_N dp_2 \cdots dp_N}{\int\limits_{(\mathcal{H} \le E)} \frac{1}{h^N} dq_1 dq_2 \cdots dq_N dp_1 dp_2 \cdots dp_N} \times \frac{dp_1 dq_1}{h},$$

where $E_{N-1} = E - p_1^2/2m - m\omega^2 q_1^2/2$. Using the results from part (a),

$$p\left(p_1, q_1\right) = \frac{\Omega\left(N-1, E_{N-1}\right)}{h\Omega(N,E)} = \frac{\left(\frac{2}{\hbar\omega}\right)^{N-1} \frac{\pi^{N-1}}{(N-1)!} \left(E - \frac{p_1^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{2} q_1^2\right)^{N-1}}{h \left(\frac{2}{\hbar\omega}\right)^N \frac{\pi^N}{N!} E^N} = \frac{\omega}{2\pi} \frac{N}{E} \left(1 - \frac{\frac{p_1^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q_1^2}{E}\right)^{N-1}.$$

Using the approximation $(N-1) \sim N$, for $N \gg 1$, and setting $E = N k_B T$, we have

$$p\left(p_1, q_1\right) = \frac{\omega}{2\pi} \frac{N}{N k_B T} \left(1 - \frac{\frac{p_1^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q_1^2}{N k_B T}\right)^N \approx \frac{\omega}{2\pi k_B T} \exp\left(-\frac{\frac{p_1^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q_1^2}{k_B T}\right).$$

Let us denote (p_1, q_1) by (p, q), then

$$p(p,q) = \frac{\omega}{2\pi k_B T} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T} - \frac{m\omega^2 q^2}{2 k_B T}\right),$$

is a properly normalized product of two Gaussians. The mean kinetic energy is

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \int p(p,q) \frac{p^2}{2m} dq dp = \frac{k_B T}{2},$$

while the mean potential energy is also

$$\left\langle \frac{m\omega^2 q^2}{2} \right\rangle = \int p(p,q) \frac{m\omega^2 q^2}{2} dq dp = \frac{k_B T}{2}.$$

Kardar.prt-4.2 Quantum harmonic oscillators

Consider N independent quantum oscillators subject to a Hamiltonian

$$\mathcal{H}\left(\{n_i\}\right) = \sum_{i=1}^{N} \hbar\omega \left(n_i + \frac{1}{2}\right)$$

where $n_i = 0, 1, 2, \cdots$, is the quantum occupation number for the i^{th} oscillator.
(a) Calculate the entropy S, as a function of the total energy E.
(Hint: $\Omega(E)$ can be regarded as the number of ways of rearranging $M = \sum\limits_i n_i$ balls, and $N-1$ partitions along a line.)
The total energy of the set of oscillators is

$$E = \hbar\omega \left(\sum_{i=1}^{N} n_i + \frac{N}{2} \right)$$

Let us set the sum over the individual quantum numbers to

$$M \equiv \sum_{i=1}^{N} n_i = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}$$

The number of configurations $\{n_i\}$ for a given energy (thus for a given value of M) is equal to the possible number of ways of distributing M energy units into N slots, or of partitioning M particles using $N-1$ walls. This argument gives to the number of states as

$$\Omega = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$$

and a corresponding entropy

$$S = k_B \ln \Omega \approx k_B \left[(M+N-1) \ln \left(\frac{M+N-1}{e} \right) - M \ln \frac{M}{e} - (N-1) \ln \left(\frac{N-1}{e} \right) \right].$$

(b) Calculate the energy E, and heat capacity C, as functions of temperature T, and N.
The temperature is calculated by

$$\frac{1}{T} \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_N \approx \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \left(\frac{M+N-1}{M} \right) = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \left(\frac{\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1}{\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}} \right) \approx \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \left(\frac{E + \frac{N}{2}\hbar\omega}{E - \frac{N}{2}\hbar\omega} \right).$$

By inverting this equation, we get the energy

$$E = \frac{N}{2}\hbar\omega \frac{\exp\left(\hbar\omega/k_B T\right) + 1}{\exp\left(\hbar\omega/k_B T\right) - 1} = N\hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\hbar\omega/k_B T\right) - 1} \right],$$

and a corresponding heat capacity

$$C \equiv \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_N = N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\hbar\omega/k_B T\right)}{\left[\exp\left(\hbar\omega/k_B T\right) - 1\right]^2}$$

(c) Find the probability $p(n)$ that a particular oscillator is in its n^{th} quantum level.
The probability that a particular oscillator is in its nth quantum level is given by summing the joint probability over states for all the other oscillators, i.e.

$$\begin{aligned}
p(n) = \sum_{\{n_i \neq 1\}} p\left(n_i\right) &= \frac{\sum\limits_{(E-(n+1/2)\hbar\omega)} 1}{\sum\limits_{(E)} 1} = \frac{\Omega\left(N-1, E-\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right)}{\Omega(N,E)} \\
&= \frac{[(M-n)+N-2]!}{(M-n)!\cdot(N-2)!} \cdot \frac{M!\cdot(N-1)!}{(M+N-1)!} \\
&\approx \frac{M(M-1)\cdots(M-n+1)\cdot N}{(M+N-1)(M+N-2)\cdots(M+N-n-1)} \\
&\approx N(M+N)^{-n-1} M^n,
\end{aligned}$$

where the approximations used are of the from $(I-1) \approx I$, for $I \gg 1$. Hence,

$$\begin{aligned}
p(n) &= N \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2} + N \right)^{-n-1} \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2} \right)^n \\
&= \frac{N}{\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2}} \left(\frac{\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}}{\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2}} \right)^n,
\end{aligned}$$

which using

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \left(\frac{E + \frac{N\hbar\omega}{2}}{E - \frac{N\hbar\omega}{2}} \right), \quad \Longrightarrow \left(\frac{\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2}}{\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}} \right)^n = \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T} \right)$$

leads to the probability

$$p(n) = \exp\left(-n \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right]$$

(d) Comment on the difference between heat capacities for classical and quantum oscillators.
As found in part (b),

$$C_{\text{quantum}} = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2}$$

In the high temperature limit, $\hbar\omega/(k_B T) \ll 1$, using the approximation $e^x \approx 1 + x$ for $x \ll 1$, gives

$$C_{\text{quantum}} = Nk_B = C_{\text{classical}}$$

At low temperatures, the quantized nature of the energy levels of the quantum oscillators becomes noticeable. In the limit $T \to 0$, there is an energy gap between the ground state and the first excited state. This results in a heat capacity that goes to zero exponentially, as can be seen from the limit $\hbar\omega/(k_B T) \gg 1$,

$$C_{\text{quantum}} = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right).$$

Kardar.prt-4.3 Relativistic particles

N indistinguishable relativistic particles move in one dimension subject to a Hamiltonian

$$\mathcal{H}\left(\{p_i, q_i\}\right) = \sum_{i=1}^{N} \left[c\,|p_i| + U\left(q_i\right)\right]$$

with $U(q_i) = 0$ for $0 \le q_i \le L$, and $U(q_i) = \infty$ otherwise. Consider a microcanonical ensemble of total energy E.
(a) Compute the contribution of the coordinates q_i to the available volume in phase space $\Omega(E, L, N)$.
Each of N coordinates explores a length L, for an overall contribution of L^N/N !. Division by N !ensures no over-counting of phase space for indistinguishable particles.
(b) Compute the contribution of the momenta p_i to $\Omega(E, L, N)$.
(Hint: The volume of the hyper-pyramid defined by $\sum_{i=1}^{d} x_i \le R$, and $x_i \ge 0$, in d dimensions is R^d/d !.)
The N momenta satisfy the constraint $\sum_{i=1}^{N} |p_i| = E/c$. For a particular choice of the signs of $\{p_i\}$, this constraint describes the surface of a hyper-pyramid in N dimensions. If we ignore the difference between the surface area and volume in the large N limit, we can calculate the volume in momentum space from the expression given in the hint as

$$\Omega_{\mathbf{p}} = 2^N \cdot \frac{1}{N!} \cdot \left(\frac{E}{c}\right)^N.$$

The factor of 2^N takes into account the two possible signs for each p_i. The surface area of the pyramid is given by $\sqrt{d}R^{d-1}/(d-1)$!; the additional factor of $\sqrt{d}$ with respect to d volume/dR is the ratio of the normal to the base to the side of the pyramid. Thus, the volume of a shell of energy uncertainly Δ_E, is

$$\Omega'_{\mathbf{p}} = 2^N \cdot \frac{\sqrt{N}}{(N-1)!} \cdot \left(\frac{E}{c}\right)^{N-1} \cdot \frac{\Delta_E}{c}.$$

We can use the two expressions interchangeably, as their difference is subleading in N.
(c) Compute the entropy $S(E, L, N)$.
Taking into account quantum modifications due to anisotropy, and phase space measure, we have

$$\Omega(E, L, N) = \frac{1}{h^N} \cdot \frac{L^N}{N!} \cdot 2^N \cdot \frac{\sqrt{N}}{(N-1)!} \cdot \left(\frac{E}{c}\right)^{N-1} \cdot \frac{\Delta_E}{c}.$$

Ignoring subleading terms in the large N limit, the entropy is given by

$$S(E, L, N) = Nk_B \ln\left(\frac{2e^2}{hc} \cdot \frac{L}{N} \cdot \frac{E}{N}\right).$$

(d) Calculate the one dimensional pressure P.
From $dE = TdS - PdV + \mu dN$, the pressure is given by

$$P = T\frac{\partial S}{\partial L}\bigg|_{E,N} = \frac{Nk_B T}{L}.$$

(e) Obtain the heat capacities C_L and C_P.

Temperature and energy are related by

$$\frac{1}{T}=\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{L,N}=\frac{Nk_B}{E},\quad\Longrightarrow E=Nk_BT,\quad\Longrightarrow\quad C_L=\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{L,N}=Nk_B$$

Including the work done against external pressure, and using the equation of state,

$$C_P=\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{P,N}+P\left.\frac{\partial L}{\partial T}\right|_{P,N}=2Nk_B$$

(f) What is the probability $p\left(p_1\right)$ of finding a particle with momentum p_1? - Having fixed p_1 for the first particle, the remaining $N-1$ particles are left to share an energy of $(E-c\left|p_1\right|)$. Since we are not interested in the coordinates, we can get the probability from the ratio of phase spaces for the momenta, i.e.

$$\begin{aligned}p\left(p_1\right)&=\frac{\Omega_{\mathbf{p}}\left(E-c\left|p_1\right|,N-1\right)}{\Omega_{\mathbf{p}}(E,N)}\\&=\left[\frac{2^{N-1}}{(N-1)!}\cdot\left(\frac{E-c\left|p_1\right|}{c}\right)^{N-1}\right]\times\left[\frac{N!}{2^N}\cdot\left(\frac{c}{E}\right)^N\right]\\&\approx\frac{cN}{2E}\cdot\left(1-\frac{c\left|p_1\right|}{E}\right)^N\approx\frac{cN}{2E}\cdot\exp\left(-\frac{cN\left|p_1\right|}{E}\right).\end{aligned}$$

Substituting $E=Nk_BT$, we obtain the (property normalized) Boltzmann weight

$$p\left(p_1\right)=\frac{c}{2k_BT}\cdot\exp\left(-\frac{c\left|p_1\right|}{k_BT}\right).$$

Kardar.prt-4.4 Hard sphere gas

Consider a gas of N hard spheres in a box. A single sphere occupies volume ω, while its center of mass can explore a volume V (if the box is otherwise empty). There are no other interactions between the spheres, except for the constraints of hard-core exclusion.

(a) Calculate the entropy S, as a function of the total energy E.

(Hint: $(V-a\omega)(V-(N-a)\omega)\approx(V-N\omega/2)^2$.)

The available phase space for N identical particles is given by

$$\Omega=\frac{1}{N!h^{3N}}\int\limits_{H=E}d^3\vec{q}_1\cdots d^3\vec{q}_Nd^3\vec{p}_1\cdots d^3\vec{p}_N,$$

where the integration is carried out under the condition,

$$E=\mathcal{H}\left(\vec{q}_i,\vec{p}_i\right)=\sum_{i=1}^N\frac{p_i^2}{2m},\quad\text{ or }\quad\sum_{i=1}^Np_i^2=2mE$$

The momentum integrals are now performed as in an ideal gas, yielding

$$\Omega=\frac{(2mE)^{3N/2-1}}{N!h^{3N}}\cdot\frac{2\pi^{3N}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}\cdot\int d^3\vec{q}_1\cdots d^3\vec{q}_N.$$

The joint integral over the spacial coordinates with excluded volume constraints is best performed by introducing particles one at a time. The first particle can explore a volume V, the second $V-\omega$, the third $V-2\omega$, etc., resulting in

$$\int d^3\vec{q}_1\cdots d^3\vec{q}_N=V(V-\omega)(V-2\omega)\cdots(V-(N-1)\omega).$$

Using the approximation $(V-a\omega)(V-(N-a)\omega)\approx(V-N\omega/2)^2$, we obtain

$$\int d^3\vec{q}_1\cdots d^3\vec{q}_N\approx\left(V-\frac{N\omega}{2}\right)^N.$$

Thus the entropy of the system is

$$S=k_B\ln\Omega\approx Nk_B\ln\left[\frac{e}{N}\left(V-\frac{N\omega}{2}\right)\left(\frac{4\pi mEe}{3Nh^2}\right)^{3/2}\right].$$

(b) Calculate the equation of state of this gas.

We can obtain the equation of state by calculating the expression for the pressure of the gas,

$$\frac{P}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{E,N} \approx \frac{Nk_B}{V - \frac{N\omega}{2}},$$

which is easily re-arranged to,

$$P\left(V - \frac{N\omega}{2}\right) = Nk_BT$$

Note that the joint effective excluded volume that appears in the above expressions is one half of the total volume excluded by N particles.

(c) Show that the isothermal compressibility, $\kappa_T = -V^{-1}\partial V/\,\partial P|_T$, is always positive.

The isothermal compressibility is calculated from

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N} = \frac{Nk_BT}{P^2V} > 0,$$

and is explicitly positive, as required by stability constraints. 5. Non-harmonic gas: Let us reexamine the generalized ideal gas introduced in the previous section, using statistical mechanics rather than kinetic theory. Consider a gas of N non-interacting atoms in a d-dimensional box of "volume" V, with a kinetic energy

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} A\,|\vec{p}_i|^s$$

where $\vec{p}_i$ is the momentum of the i^{th} particle.

(a) Calculate the classical partition function $Z(N,T)$ at a temperature T. (You don't have to keep track of numerical constants in the integration.)

The partition function is given by

$$\begin{aligned} Z(N,T,V) &= \frac{1}{N!h^{dN}} \int \cdots \int d^d\vec{q}_1 \cdots d^d\vec{q}_N d^d\vec{p}_1 \cdots d^d\vec{p}_N \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} A\,|\vec{p}_i|^s\right] \\ &= \frac{1}{N!h^{dN}} \left[\iint d^d\vec{q}d^d\vec{p}\exp\left(-\beta A|\vec{p}|^s\right)\right]^N. \end{aligned}$$

Ignoring hard core exclusion, each atom contributes a d-dimensional volume V to the integral over the spatial degrees of freedom, and

$$Z(N,T,V) = \frac{V^N}{N!h^{dN}} \left[\int d^d\vec{p}\exp\left(-\beta A|\vec{p}|^s\right)\right]^N.$$

Observing that the integrand depends only on the magnitude $|\vec{p}| = p$, we can evaluate the integral in spherical coordinates using $\int d^d\vec{p} = S_d \int dpp^{d-1}$, where S_d denotes the surface area of a unit sphere in d-dimensions, as

$$Z(N,T,V) = \frac{V^N}{N!h^{dN}} \left[S_d \int_0^\infty dpp^{d-1}\exp\left(-\beta Ap^s\right)\right]^N.$$

Introducing the variable $x \equiv (\beta A)^{1/s}p$, we have

$$\begin{aligned} Z(N,T,V) &= \frac{V^N S_d^N}{N!h^{dN}} \left(\frac{A}{k_BT}\right)^{-dN/s} \left[\int_0^\infty dxx^{d-1}\exp\left(-x^s\right)\right]^N \\ &= C^N(d,s)\frac{1}{N!}\left(\frac{VS_d}{h^d}\right)^N \left(\frac{A}{k_BT}\right)^{-dN/s}, \end{aligned}$$

where C denotes the numerical value of the integral. (We assume that A and s are both real and positive. These conditions ensure that energy increases with increasing $|\vec{p}|$.) The integral is in fact equal to

$$C(d,s) = \int_0^\infty dxx^{d-1}\exp\left(-x^s\right)dx = \frac{1}{s}\Gamma\left(\frac{d}{s}\right)$$

and the partition function is

$$Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{VS_d}{h^d s}\right)^N \left(\frac{A}{k_BT}\right)^{-dN/s} \left[\Gamma\left(\frac{d}{s}\right)\right]^N$$

(b) Calculate the pressure and the internal energy of this gas. (Note how the usual equipartition theorem is modified for non-quadratic degrees of freedom.)

To calculate the pressure and internal energy, note that the Helmholtz free energy is

$$F = E - TS = -k_B T \ln Z$$

and that

$$P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T, \quad \text{while} \quad E = -\left.\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right|_V.$$

First calculating the pressure:

$$P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T = k_B T \left.\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right|_T = \frac{N k_B T}{V}$$

Now calculating the internal energy:

$$E = -\left.\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right|_V = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left[-\frac{dN}{s}\ln\left(\frac{A}{k_B T}\right)\right] = \frac{d}{s} N k_B T$$

Note that for each degree of freedom with energy $A\left|\vec{p}_i\right|^s$, we have the average value, $\left\langle A\left|\vec{p}_i\right|^s\right\rangle = \frac{d}{s}k_B T$. This evaluates to $\frac{3}{2}k_B T$ for the 3 -dimensional ideal gas.

(c) Now consider a diatomic gas of N molecules, each with energy

$$\mathcal{H}_i = A\left(\left|\vec{p}_i^{(1)}\right|^s + \left|\vec{p}_i^{(2)}\right|^s\right) + K\left|\vec{q}_i^{(1)} - \vec{q}_i^{(2)}\right|^t$$

where the superscripts refer to the two particles in the molecule. (Note that this unrealistic potential allows the two atoms to occupy the same point.) Calculate the expectation value $\left\langle\left|\vec{q}_i^{(1)} - \vec{q}_i^{(2)}\right|^t\right\rangle$, at temperature T.

Now consider N diatomic molecules, with

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N}\mathcal{H}_i, \quad \text{where} \quad \mathcal{H}_i = A\left(\left|\vec{p}_i^{(1)}\right|^s + \left|\vec{p}_i^{(2)}\right|^s\right) + K\left|\vec{q}_i^{(1)} - \vec{q}_i^{(2)}\right|^t$$

The expectation value

$$\left\langle\left|\vec{q}_i^{(1)} - \vec{q}_i^{(2)}\right|^t\right\rangle = \frac{\frac{1}{N!}\int\prod_{i=1}^{N} d^d\vec{q}_i^{(1)} d^d\vec{q}_i^{(2)} d^d\vec{p}_i^{(1)} d^d\vec{p}_i^{(2)}\left|\vec{q}_i^{(1)} - \vec{q}_i^{(2)}\right|^t \exp\left[-\beta\sum_i \mathcal{H}_i\right]}{\frac{1}{N!}\int\prod_{i=1}^{N} d^d\vec{q}_i^{(1)} d^d\vec{q}_i^{(2)} d^d\vec{p}_i^{(1)} d^d\vec{p}_i^{(2)} \exp\left[-\beta\sum_i \mathcal{H}_i\right]}$$

is easily calculated by changing variables to

$$\vec{x} \equiv \vec{q}^{(1)} - \vec{q}^{(2)}, \quad \text{and} \quad \vec{y} \equiv \frac{\vec{q}^{(1)} + \vec{q}^{(2)}}{2}$$

as (note that the Jacobian of the transformation is unity)

$$\begin{aligned}\left\langle\left|\vec{q}^{(1)} - \vec{q}^{(2)}\right|^t\right\rangle &= \frac{\int d^d\vec{x} d^d\vec{y}\cdot|\vec{x}|^t\cdot\exp\left[-\beta K|\vec{x}|^t\right]}{\int d^d\vec{x} d^d\vec{y}\cdot\exp\left[-\beta K|\vec{x}|^t\right]} \\ &= \frac{\int d^d\vec{x}\cdot|\vec{x}|^t\cdot\exp\left[-\beta K|\vec{x}|^t\right]}{\int d^d\vec{x}\cdot\exp\left[-\beta K|\vec{x}|^t\right]}\end{aligned}$$

Further simplifying the algebra by introducing the variable $\vec{z} \equiv (\beta K)^{1/t}\vec{x}$, leads to

$$\left\langle\left|\vec{q}^{(1)} - \vec{q}^{(2)}\right|^t\right\rangle = \frac{(\beta K)^{-t/t}\int d^d\vec{z}\cdot|\vec{z}|^t\cdot\exp\left[-|\vec{z}|^t\right]}{\int d^d\vec{z}\cdot\exp\left[-|\vec{z}|^t\right]} = \frac{d}{t}\cdot\frac{k_B T}{K}.$$

Here we have assumed that the volume is large enough, so that the range of integration over the relative coordinate can be extended from 0 to ∞.

Alternatively, note that for the degree of freedom $\vec{x} = \vec{q}^{(1)} - \vec{q}^{(2)}$, the energy is $K|\vec{x}|^t$. Thus, from part **(b)** we know that

$$\left\langle K|\vec{x}|^t\right\rangle = \frac{d}{t}\cdot\frac{k_B T}{K}$$

i.e.

$$\langle |\vec{x}|^t \rangle = \left\langle \left| \vec{q}^{(1)} - \vec{q}^{(2)} \right|^t \right\rangle = \frac{d}{t} \cdot \frac{k_B T}{K}.$$

And yet another way of calculating the expectation value is from

$$\sum_{i=1}^{N} \left\langle \left| \vec{q}_i^{(1)} - \vec{q}_i^{(2)} \right|^t \right\rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial K} = \frac{Nd}{t} \cdot \frac{k_B T}{K}$$

(note that the relevant part of Z is calculated in part
(d) below).
(d) Calculate the heat capacity ratio ratio $\gamma = C_P/C_V$, for the above diatomic gas. - For the ideal gas, the internal energy depends only on temperature T. The gas in part
(c) is ideal in the sense that there are no molecule-molecule interactions. Therefore,

$$C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = \left. \frac{dE + PdV}{dT} \right|_V = \frac{dE(T)}{dT}$$

and

$$C_P = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = \left. \frac{dE + PdV}{dT} \right|_P = \frac{dE(T)}{dT} + P \left. \frac{\partial V(T)}{\partial T} \right|_P.$$

Since $PV = Nk_BT$,

$$C_P = \frac{dE(T)}{dT} + Nk_B.$$

We now calculate the partition function

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{dN}} \int \prod_{i=1}^{N} d^d \vec{q}_i^{(1)} d^d \vec{q}_i^{(2)} d^d \vec{p}_i^{(1)} d^d \vec{p}_i^{(2)} \exp\left[-\beta \sum_i \mathcal{H}_i \right] \\ &= \frac{1}{N! h^{dN}} z_1^N \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned} z_1 &= \int d^d \vec{q}^{(1)} d^d \vec{q}^{(2)} d^d \vec{p}^{(1)} d^d \vec{p}^{(2)} \exp\left[-\beta \cdot \left(A \left| \vec{p}^{(1)} \right|^s + A \left| \vec{p}^{(2)} \right|^s + K \left| \vec{q}^{(1)} - \vec{q}^{(2)} \right|^t \right) \right] \\ &= \left[\int d^d \vec{q}^{(1)} d^d \vec{q}^{(2)} \exp\left(-\beta K \left| \vec{q}^{(1)} - \vec{q}^{(2)} \right|^t \right) \right] \cdot \left[\int d^d \vec{p}^{(1)} \exp\left(-\beta A \left| \vec{p}^{(1)} \right|^s \right) \right]^2. \end{aligned}$$

Introducing the variables, $\vec{x}, \vec{y}$, and $\vec{z}$, as in part (c),

$$\begin{aligned} Z &\propto \frac{V^N}{N!} \left[(\beta K)^{-d/t} \int_0^\infty z^{d-1} \exp\left(-z^t\right) dz \right]^N \cdot \left[\int_0^\infty p^{d-1} \exp\left(-\beta A p^s\right) dp \right]^{2N} \\ &= \frac{V^N}{N!} \left[(\beta K)^{-d/t} \frac{1}{t} \Gamma\left(\frac{d}{t}\right) \right]^N \cdot \left[\frac{1}{s} (\beta A)^{-d/s} \Gamma\left(\frac{d}{s}\right) \right]^{2N} \\ &\propto \frac{V^N}{N!} (\beta K)^{-dN/t} (\beta A)^{-2Nd/s}. \end{aligned}$$

Now we can calculate the internal energy as

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{d}{t} N k_B T + \frac{2d}{s} N k_B T = dN k_B T \left(\frac{1}{t} + \frac{2}{s} \right).$$

From this result, the heat capacities are obtained as

$$\begin{aligned} C_P &= \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = N k_B \left(\frac{2d}{s} + \frac{d}{t} + 1 \right), \\ C_V &= \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = dN k_B \left(\frac{2}{s} + \frac{1}{t} \right). \end{aligned}$$

resulting in the ratio

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{2d/s + d/t + 1}{2d/s + d/t} = 1 + \frac{st}{d(2t + s)}$$

13.1.4 Problems about models of classical statistical mechanics 2

Kardar.prt-4.6 Surfactant adsorption

A dilute solution of surfactants can be regarded as an ideal three dimensional gas. As surfactant molecules can reduce their energy by contact with air, a fraction of them migrate to the surface where they can be treated as a two dimensional ideal gas. Surfactants are similarly adsorbed by other porous media such as polymers and gels with an affinity for them.

(a) Consider an ideal gas of classical particles of mass m in d dimensions, moving in a uniform attractive potential of strength ε_d. By calculating the partition function, or otherwise, show that the chemical potential at a temperature T and particle density n_d, is given by

$$\mu_d = -\varepsilon_d + k_B T \ln\left[n_d \lambda(T)^d\right], \quad \text{where} \quad \lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

The partition function of a d-dimensional ideal gas is given by

$$Z_d = \frac{1}{N_d! h^{dN_d}} \int \cdots \int \prod_{i=1}^{N_d} d^d\vec{q}_i d^d\vec{p}_i \exp\left\{-\beta\left[N_d\varepsilon_d + \sum_{i=1}^{N_d}\left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}\right)\right]\right\} = \frac{1}{N_d!}\left(\frac{V_d}{\lambda^d}\right)^{N_d} e^{-\beta N_d \varepsilon_d},$$

where

$$\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

The chemical potential is calculated from the Helmholtz free energy as

$$\begin{aligned}\mu_d = \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{V,T} &= -k_B T \left.\frac{\partial \ln Z_d}{\partial N_d}\right|_{V,T} \\ &= -\varepsilon_d + k_B T \ln\left(\frac{V_d}{N_d \lambda^d}\right).\end{aligned}$$

(b) If a surfactant lowers its energy by ε_0 in moving from the solution to the surface, calculate the concentration of floating surfactants as a function of the solution concentration $n\,(= n_3)$, at a temperature T.

The density of particles can also be calculated from the grand canonical partition function, which for particles in a d-dimensional space is

$$\begin{aligned}\Xi(\mu, V_d, T) &= \sum_{N_d=0}^{\infty} Z(N_d, V_d, T)\, e^{\beta N_d \mu} \\ &= \sum_{N_d=0}^{\infty} \frac{1}{N_d!}\left(\frac{V_d}{\lambda^d}\right)^{N_d} e^{-\beta N_d \varepsilon_d} e^{\beta N_d \mu} = \exp\left[\left(\frac{V_d}{\lambda^d}\right)\cdot e^{\beta(\mu-\varepsilon_d)}\right]\end{aligned}$$

The average number of particles absorbed in the space is

$$\langle N_d\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Xi = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\left[\left(\frac{V_d}{\lambda^d}\right)\cdot e^{\beta(\mu-\varepsilon_d)}\right] = \left(\frac{V_d}{\lambda^d}\right)\cdot e^{\beta(\mu-\varepsilon_d)}.$$

We are interested in the coexistence of surfactants between a $d = 3$ dimensional solution, and its $d = 2$ dimensional surface. Dividing the expressions for $\langle N_3\rangle$ and $\langle N_2\rangle$, and taking into account $\varepsilon_0 = \varepsilon_3 - \varepsilon_2$, gives

$$\frac{\langle N_2\rangle}{\langle N_3\rangle} = \frac{A\lambda}{V} e^{\beta\varepsilon_0}$$

which implies that

$$n_2 = \frac{\langle N_2\rangle}{A} = n\lambda e^{\beta\varepsilon_0}$$

(c) Gels are formed by cross-linking linear polymers. It has been suggested that the porous gel should be regarded as fractal, and the surfactants adsorbed on its surface treated as a gas in d_f dimensional space, with a non-integer d_f. Can this assertion be tested by comparing the relative adsorption of surfactants to a gel, and to the individual polymers (presumably one dimensional) before cross-linking, as a function of temperature?

Using the result found in part (b), but regarding the gel as a d_f-dimensional container, the adsorbed particle density is

$$\langle n_{\rm gel}\rangle = n\lambda^{3-d_f}\exp\left[\beta\left(\varepsilon_3 - \varepsilon_{\rm gel}\right)\right]$$

Thus by studying the adsorption of particles as a function of temperature one can determine the fractal dimensionality, d_f, of the surface. The largest contribution comes from the difference in energies. If this leading part is accurately determined, there is a subleading dependence via λ^{3-d_f} which depends on d_f.

Kardar.prt-4.7 Molecular adsorption

N diatomic molecules are stuck on a metal surface of square symmetry. Each molecule can either lie flat on the surface in which case it must be aligned to one of two directions, x and y, or it can stand up along the z direction. There is an energy cost of $\varepsilon > 0$ associated with a molecule standing up, and zero energy for molecules lying flat along x or y directions.

(a) How many microstates have the smallest value of energy? What is the largest microstate energy?

The ground state energy of $E = E_{\min} = 0$ is obtained for 2^N configurations. The largest microstate energy is $N\epsilon$ is unique.

(b) For microcanonical macrostates of energy E, calculate the number of states $\Omega(E, N)$, and the entropy $S(E, N)$.

Let $N_z = E/\epsilon$. Expressing Ω as the number of ways to choose the N_g excited molecules, multiplied by the number of possible configurations

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{N_z!\,(N - N_z)!} \cdot 2^{N-N_z}$$

and

$$\begin{aligned} S(E, N) &= S_{\text{two-level system}} + k_b\,(N - N_z)\ln 2 \\ &= -Nk_B \left\{ \frac{E}{N\epsilon} \ln \frac{E}{N\epsilon} + \left(1 - \frac{E}{N\epsilon}\right) \ln\left(1 - \frac{E}{N\epsilon}\right) \right\} + k_b \left(N - \frac{E}{\epsilon}\right) \ln 2. \end{aligned}$$

(c) Calculate the heat capacity $C(T)$ and sketch it.

The temperature dependence of the energy is obtained from the relation

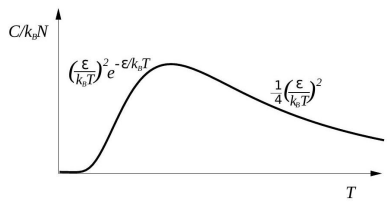
$$\frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_N = -\frac{k_B}{\epsilon} \ln\left(\frac{E}{N\epsilon - E}\right) - \frac{k_B}{\epsilon} \ln 2,$$

whence

$$E = \frac{N\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B}\left(\frac{1}{T} + \frac{k_B}{\epsilon}\ln 2\right)\right) + 1} = \frac{N\epsilon}{2\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) + 1}$$

and

$$C = \frac{dE}{dT} = Nk_B \left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^2 \frac{2\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}{\left(1 + 2\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)\right)^2}$$



(d) What is the probability that a specific molecule is standing up?

The probability that a specific molecule is standing up is

$$\begin{aligned} p\,(\vec{r}_1 = \hat{z}) &= \frac{\Omega(E - \epsilon, N - 1)}{\Omega(E, N)} \\ &= \frac{(N-1)!}{(N_z - 1)!\,((N-1) - (N_z - 1))!} 2^{(N-1)-(N_z-1)} \frac{N_z!\,(N - N_z)!}{N!} \frac{1}{2^{N-N_z}} \\ &= \frac{N_z}{N} = \frac{E}{N\epsilon} \\ &= \frac{1}{2\exp\frac{\epsilon}{k_B T} + 1}. \end{aligned}$$

(e) What is the largest possible value of the internal energy at any positive temperature? - Since $\frac{dE}{dT} > 0$ for all $T > 0$, the energy is largest for $\to \infty$, i.e.

$$E_{\max} = \frac{N\epsilon}{3}$$

Kardar.prt-4.8(KULsph.hw-2.3) Curie susceptibility

Consider N non-interacting quantized spins in a magnetic field $\vec{B} = B\hat{z}$, and at a temperature T. The work done by the field is given by BM_z, with a magnetization $M_z = \mu \sum_{i=1}^{N} m_i$. For each spin, m_i takes only the $2s+1$ values $-s, -s+1, \cdots, s-1, s$.

(a) Calculate the Gibbs partition function $\mathcal{Z}(T, B)$. (Note that the ensemble corresponding to the macrostate (T, B) includes magnetic work.)

The Gibbs partition function is

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{m_i\}} \exp(\beta \vec{B} \cdot \vec{M}) = \sum_{\{m_i\}} \exp\left(\beta B \mu \sum_{i=1}^{N} m_i\right) = \left[\sum_{m_i=-s}^{m_i=s} \exp\left(\beta \mu B \cdot m_i\right)\right]^N .$$

Thus we obtain the series

$$\mathcal{Z} = [\exp(-\beta B \mu s) + \exp(-\beta B \mu (s-1)) + \cdots + \exp(\beta B \mu (s-1)) + \exp(\beta B \mu s)]^N .$$

In general, to evaluate a geometrical series of the form

$$S = x^{-s} + x^{-(s-1)} + \cdots + x^{s-1} + x^s$$

increase the order of the series by one,

$$Sx = x^{-s+1} + \cdots + x^s + x^{s+1},$$

and subtract from the original series:

$$(1-x)S = x^{-s} - x^{s+1}, \quad \Longrightarrow \quad S = \frac{x^{-s} - x^{s+1}}{1-x}$$

(Note that the same result is obtained whether s is an integer or half-integer quantity.) Using this expression, we get

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \left(\frac{\exp(-\beta B \mu s) - \exp(\beta B \mu (s+1))}{1 - \exp(\beta B \mu)}\right)^N \\ &= \left(\frac{\exp(-\beta B \mu (s+1/2)) - \exp(-\beta B \mu (s+1/2))}{\exp(-\beta B \mu/2) - \exp(-\beta B \mu/2)}\right)^N \end{aligned}$$

Substituting in the proper trigonometric identity,

$$\mathcal{Z} = \left[\frac{\mathrm{sh}(\beta \mu B (s+1/2))}{\mathrm{sh}(\beta \mu B/2)}\right]^N .$$

(b) Calculate the Gibbs free energy $G(T, B)$, and show that for small B,

$$G(B) = G(0) - \frac{N \mu^2 s(s+1) B^2}{6 k_B T} + \mathcal{O}\left(B^4\right).$$

The Gibbs free energy is

$$\begin{aligned} G &= E - BM = -k_B T \ln \mathcal{Z} \\ &= -N k_B T \ln[\mathrm{sh}(\beta \mu B (s+1/2))] + N k_B T \ln[\mathrm{sh}(\beta \mu B/2)]. \end{aligned}$$

Using an approximation of $\mathrm{sh}\,\theta$ for small θ,

$$\mathrm{sh}\,\theta = \frac{1}{2}\left(e^{\theta} - e^{-\theta}\right) \approx \frac{1}{2}\left(2\theta + 2\frac{\theta^3}{3!}\right) + \mathcal{O}\left(\theta^5\right), \quad \text{for} \quad \theta \ll 1,$$

we find (setting $\alpha = \beta \mu B$),

$$G \approx -N k_B T \left\{ \ln\left[\alpha\left(s+\frac{1}{2}\right)\left(1 + \frac{\alpha^2}{6}\left(s+\frac{1}{2}\right)^2\right)\right] - \ln\left[\frac{\alpha}{2}\left(1 + \frac{\alpha^2}{24}\right)\right] + \mathcal{O}\left(\alpha^4\right)\right\}$$

Using the expansion $\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 - \cdots$, we find

$$\begin{aligned} G &\approx -N k_B T \left[\ln(2s+1) + \frac{1}{6}(\alpha(s+1/2))^2 - \frac{1}{6}(\alpha/2)^2 + \mathcal{O}\left(\alpha^4\right)\right] \\ &\approx -N k_B T \ln(2s+1) - N k_B T \alpha^2 \frac{\left(s^2+s\right)}{6} \\ &= G_0 - \frac{N \mu^2 B^2 s(s+1)}{6 k_B T} + \mathcal{O}\left(B^4\right). \end{aligned}$$

(c) Calculate the zero field susceptibility $\chi = \partial M_z / \partial B|_{B=0}$, and show that is satisfies Curie's law

$$\chi = c/T$$

The magnetic susceptibility, $\chi = \partial M_z/\partial B$, is obtained by noting that the average magnetization is

$$\langle M_z \rangle = k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial B} = -\frac{\partial G}{\partial B}$$

Thus

$$\chi = \frac{\partial \langle M_z \rangle}{\partial B} = -\frac{\partial}{\partial B}\frac{\partial G}{\partial B} = \frac{N\mu^2 ts(s+1)}{3k_B T}$$

which obeys Curie's law, $\chi = c/T$, with $c = N\mu^2 s(s+1)/3k_B$.
(d) Show that $C_B - C_M = cB^2/T^2$ where C_B and C_M are heat capacities at constant B and M respectively.

Kardar.prt-4.9 Langmuir isotherms

An ideal gas of particles is in contact with the surface of a catalyst.
(a) Show that the chemical potential of the gas particles is related to their temperature and pressure via $\mu = k_B T \left[\ln\left(P/T^{5/2}\right) + A_0\right]$, where A_0 is a constant.
For convenience, we begin by defining the characteristic length,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

in terms of which the free energy of ideal gas is given by,

$$F = -N k_B T \ln\left(\frac{Ve}{N\lambda^3}\right)$$

Then using the equation of state of ideal gas we get,

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \ln\left(\frac{V}{N\lambda^3}\right) = -k_B T \ln\left(\frac{k_B T}{P\lambda^3}\right) = k_B T \left[\ln\left(PT^{-5/2}\right) + \ln\left(\frac{h^3}{k_B^{5/2} 2^{3/2}\pi^{3/2} m^{3/2}}\right)\right].$$

(b) If there are $\mathcal{N}$ distinct adsorption sites on the surface, and each adsorbed particle gains an energy ϵ upon adsorption, calculate the grand partition function for the two dimensional gas with a chemical potential μ.
We have,

$$Q(T,\mu) = \sum_{n=0}^{\mathcal{N}} \left(\begin{array}{c} \mathcal{N} \\ n \end{array} \right) e^{n\beta\mu} e^{-n\beta\epsilon} = \left(1 + e^{\beta(\mu-\epsilon)}\right)^{\mathcal{N}}$$

(c) In equilibrium, the gas and surface particles are at the same temperature and chemical potential. Show that the fraction of occupied surface sites is then given by $f(T,P) = P/\left(P + P_0(T)\right)$. Find $P_0(T)$.
Since the average number of absorption sites occupied is,

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial \ln Q}{\partial \mu} = \mathcal{N} \frac{e^{\beta(\mu-\epsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu-\epsilon)}},$$

and the fraction of occupied sites is given by,

$$f(T,P) = \frac{e^{\beta(\mu-\epsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu-\epsilon)}}.$$

Since the gas and surface particles have the same temperature and chemical potential, the realtion in (a), namely,

$$e^{\beta\mu} = \frac{P\lambda^3}{k_B T}$$

holds. Plugging this into the formula for f we obtain,

$$f(T,P) = \frac{P}{P + P_0(T)}, \quad \text{with} \quad P_0(T) = \frac{k_B T}{\lambda^3} e^{\beta\epsilon}.$$

(d) In the grand canonical ensemble, the particle number N is a random variable. Calculate its characteristic function $\langle \exp(-ikN) \rangle$ in terms of $\mathcal{Q}(\beta\mu)$, and hence show that

$$\langle N^m \rangle_c = -\,(k_B T)^{m-1} \left.\frac{\partial^m \mathcal{G}}{\partial \mu^m}\right|_T ,$$

where $\mathcal{G}$ is the grand potential.

Note that in calculating $\mathcal{Q}(\beta\mu)$ the term for N particles is proportional to $e^{\beta\mu N}$. In calculating the average of e^{-ikN}, we just replace the initial factor with $e^{(\beta\mu - ik)N}$, and hence

$$\left\langle e^{-ikN} \right\rangle = \frac{\mathcal{Q}(\beta\mu - ik)}{\mathcal{Q}(\beta\mu)}.$$

For the cumulant generating function, we get

$$\ln \left\langle e^{-ikN} \right\rangle = \ln \mathcal{Q}(\beta\mu - ik) - \ln \mathcal{Q}(\beta\mu) = -\beta\mathcal{G}(\beta\mu - ik) + \beta\mathcal{G}(\beta\mu)$$

Hence,

$$\begin{aligned}
\langle N^m \rangle_c &= \left.\frac{\partial^m}{\partial(-ik)^m}(-\beta\mathcal{G}(\beta\mu - ik))\right|_T \\
&= -\,\beta \left.\frac{\partial^m \mathcal{G}}{\partial(\beta\mu)^m}\right|_T = -\,\beta^{1-m} \left.\frac{\partial^m \mathcal{G}}{\partial \mu^m}\right|_T \\
&= -\,(k_B T)^{m-1} \left.\frac{\partial^m \mathcal{G}}{\partial \mu^m}\right|_T .
\end{aligned}$$

(e) Using the characteristic function, show that

$$\left\langle N^2 \right\rangle_c = k_B T \left.\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right|_T$$

$$\left\langle N^2 \right\rangle_c = -\,k_B T \left.\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial \mu^2}\right|_T = k_B T \left.\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right|_T$$

(f) Show that fluctuations in the number of adsorbed particles satisfy

$$\frac{\left\langle N^2 \right\rangle_c}{\langle N \rangle_c^2} = \frac{1-f}{\mathcal{N} f}$$

By definition of f,

$$\langle N \rangle_c = -\left.\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \mu}\right|_T = \mathcal{N} f$$

and since,

$$\left.\frac{\partial f}{\partial \mu}\right|_T = \frac{\partial}{\partial \mu} \left.\frac{e^{-\beta\epsilon}}{e^{-\beta\mu} + e^{-\beta\epsilon}}\right|_T = \frac{\beta e^{-\beta\mu} e^{-\beta\epsilon}}{\left(e^{-\beta\mu} + e^{-\beta\epsilon}\right)^2} = \beta f(1-f),$$

we get,

$$\left\langle N^2 \right\rangle_c = \frac{1}{\beta}\frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta}\mathcal{N}\frac{\partial f}{\partial \mu} = \mathcal{N} f(1-f)$$

leading to the equality,

$$\frac{\left\langle N^2 \right\rangle_c}{\langle N \rangle_c^2} = \frac{1-f}{\mathcal{N} f}$$

Kardar.prt-4.10 Molecular oxygen

Molecular oxygen has a net magnetic spin, $\vec{S}$, of unity, i.e. S^z is quantized to $-1, 0$, or $+1$. The Hamiltonian for an ideal gas of N such molecules in a magnetic field $\vec{B} \| \hat{z}$ is

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\overrightarrow{p_i}^2}{2m} - \mu B S_i^z \right]$$

where $\{\vec{p}_i\}$ are the center of mass momenta of the molecules. The corresponding coordinates $\{\vec{q}_i\}$ are confined to a volume V. (Ignore all other degrees of freedom.)

(a) Treating $\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}$ classically, but the spin degrees of freedom as quantized, calculate the partition function, $\tilde{Z}(T, N, V, B)$.

$$Z = \sum_{\mu_s} e^{-\beta \mathcal{H}(\mu_s)} = \sum_{\mu_s} e^{-\beta \sum \left(\vec{p}_i^{\,2}/2m - \mu B S_i^z\right)} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \left(e^{\beta \mu B} + 1 + e^{-\beta \mu B} \right) \right)^N$$

where,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

(b) What are the probabilities for S_i^z of a specific molecule to take on values of $-1, 0, +1$ at a temperature T?

The probabilities for S_i^z of a given molecule to take values $-1, 0, +1$, are,

$$\frac{e^{-\beta \mu B}}{2 \operatorname{ch} \beta \mu B + 1}, \quad \frac{1}{2 \operatorname{ch} \beta \mu B + 1}, \quad \frac{e^{\beta \mu B}}{2 \operatorname{ch} \beta \mu B + 1},$$

respectively.

(c) Find the average magnetic dipole moment, $\langle M \rangle / V$, where $M = \mu \sum_{i=1}^{N} S_i^z$.

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial N \ln(2 \operatorname{ch} \beta \mu B + 1)}{\partial B} \\ &= N \mu \left(\frac{2 \operatorname{sh} \beta \mu B}{2 \operatorname{ch} \beta \mu B + 1} \right). \end{aligned}$$

(d) Calculate the zero field susceptibility $\chi = \partial < M > / \partial B|_{B=0}$.

$$\chi = N \beta \mu^2 \frac{2 \operatorname{ch} \beta \mu B (2 \operatorname{ch} \beta \mu B + 1) - 4 \operatorname{sh} \beta \mu B \operatorname{sh} \beta \mu B}{(2 \operatorname{ch} \beta \mu B + 1)^2} \bigg|_{B=0} = \frac{2}{3} N \beta \mu^2.$$

13.1.5 Problems about models of classical statistical mechanics 3

Kardar.prt-4.11 Molecular oxygen

Molecular oxygen has a net magnetic spin, $\vec{S}$, of unity, i.e. S^z is quantized to $-1, 0$, or $+1$. The Hamiltonian for an ideal gas of N such molecules in a magnetic field $\vec{B} \| \hat{z}$ is

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} - \mu B S_i^z \right]$$

where $\{\vec{p}_i\}$ are the center of mass momenta of the molecules. The corresponding coordinates $\{\vec{q}_i\}$ are confined to a volume V. (Ignore all other degrees of freedom.)

(a) Treating $\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}$ classically, but the spin degrees of freedom as quantized, calculate the partition function, $\tilde{Z}(T, N, V, B)$.

$$Z = \sum_{\mu_s} e^{-\beta \mathcal{H}(\mu_s)} = \sum_{\mu_s} e^{-\beta \sum \left(\vec{p}_i^{\,2}/2m - \mu B S_i^z\right)} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \left(e^{\beta \mu B} + 1 + e^{-\beta \mu B} \right) \right)^N$$

where,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

(b) What are the probabilities for S_i^z of a specific molecule to take on values of $-1, 0, +1$ at a temperature T?

The probabilities for S_i^z of a given molecule to take values $-1, 0, +1$, are,

$$\frac{e^{-\beta \mu B}}{2 \operatorname{ch} \beta \mu B + 1}, \quad \frac{1}{2 \operatorname{ch} \beta \mu B + 1}, \quad \frac{e^{\beta \mu B}}{2 \operatorname{ch} \beta \mu B + 1},$$

respectively.

(c) Find the average magnetic dipole moment, $\langle M \rangle / V$, where $M = \mu \sum_{i=1}^{N} S_i^z$.

$$\langle M\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial N \ln(2\,\mathrm{ch}\,\beta\mu B+1)}{\partial B}$$
$$= N\mu\left(\frac{2\,\mathrm{sh}\,\beta\mu B}{2\,\mathrm{ch}\,\beta\mu B+1}\right).$$

(d) Calculate the zero field susceptibility $\chi = \partial < M > / \partial B|_{B=0}$.

$$\chi = N\beta\mu^2 \frac{2\,\mathrm{ch}\,\beta\mu B(2\,\mathrm{ch}\,\beta\mu B+1) - 4\,\mathrm{sh}\,\beta\mu B\,\mathrm{sh}\,\beta\mu B}{(2\,\mathrm{ch}\,\beta\mu B+1)^2}\bigg|_{B=0} = \frac{2}{3}N\beta\mu^2.$$

Kardar.prt-4.12 Polar rods

Consider rod shaped molecules with moment of inertia I, and a dipole moment μ. The contribution of the rotational degrees of freedom to the Hamiltonian is given by

$$\mathcal{H}_{\mathrm{rot.}} = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right) - \mu E\cos\theta$$

where E is an external electric field. ($\phi \in [0, 2\pi], \theta \in [0, \pi]$ are the azimuthal and polar angles, and p_ϕ, p_θ are their conjugate momenta.)

(a) Calculate the contribution of the rotational degrees of freedom of each dipole to the classical partition function. - The classical partition function is obtained by integrating over the angles θ and ϕ, and the corresponding momenta as

$$Z_{\mathrm{rot}} = \frac{1}{h^2}\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta dp_\phi \exp\left[-\frac{\beta}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right) + \beta\mu\cos\theta\right].$$

The Gaussian integrations over momenta are easily carried out, and after the change of variables to $x = \cos\theta$, we find

$$Z_{\mathrm{rot}} = \left(\frac{2\pi I}{\beta h^2}\right)(2\pi)\int_{-1}^{+1} dx e^{\beta\mu E x} = \left(\frac{8\pi^2 I}{\beta h^2}\right)\frac{\mathrm{sh}(\beta\mu E)}{\beta\mu E}.$$

(b) Obtain the mean polarization $P = \langle \mu\cos\theta\rangle$, of each dipole.
From the form of the partition function, we note that

$$P = \langle\mu\cos\theta\rangle = \frac{\partial \ln Z_{\mathrm{rot}}}{\partial\beta E} = \mu\left[\coth(\beta\mu E) - \frac{1}{\beta\mu E}\right].$$

(c) Find the zero-field polarizability

$$\chi_T = \frac{\partial P}{\partial E}\bigg|_{E=0}$$

The susceptibility is

$$\chi_T = \frac{\partial P}{\partial E} = \beta\mu^2\left[-\frac{1}{\mathrm{sh}^2(\beta\mu E)} + \frac{1}{(\beta\mu E)^2}\right] = \frac{1}{3}\frac{\mu^2}{k_B T} \quad \text{for } E = 0.$$

(d) Calculate the rotational energy per particle (at finite E), and comment on its high and low temperature limits.
The energy stored in this degree of freedom is

$$\langle E_{\mathrm{rot}}\rangle = -\frac{\partial \ln Z_{\mathrm{rot}}}{\partial\beta} = 2k_B T - \mu E\coth(\beta\mu E).$$

At high temperature $\langle E_{\mathrm{rot}}\rangle \approx k_B T$ coming entirely from the kinetic energies. At temperatures $k_B T \ll \mu E$, the polarization is saturated, and $\langle E_{\mathrm{rot}}\rangle \approx -\mu E + 2k_B T$.
(e) Sketch the rotational heat capacity per dipole.
The classical heat capacity is $2k_B$ at low temperatures, and decreases to $1k_B$ at high temperatures, with a 'knee' at $k_B T \approx \mu E$.

Арсеев-2021.1 Теплоемкость двухуровневых или трехуровневых систем

Получить формулу для теплоемкости ансамбля двухуровневых или трехуровневых систем, вычислив статсумму и свободную энергию. Каждая двухуровневая система может находиться только в двух энергетических состояниях, разница энергий между которыми $\Delta\varepsilon$. В трехуровневой системе есть третье состояние, энергия которого также на $\Delta\varepsilon$ больше энергии второго. Задана концентрация таких двухуровневых или трехуровневых систем.

(Примером являются состояния атома со спином 1/2 (два состояния) или 1 (три состояния) в магнитном поле.)

Solution для двухуровненых систем.

По сути это типичная шаблонная задача.

$$\mathcal{Z} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\left(1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}\right)$$

Пусть N – полное число частиц в системе, N_0, N_1 числа заполнения уровней:

$$N_0 = \frac{N}{\mathcal{Z}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = \frac{N}{1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}, \qquad N_1 = \frac{N}{\mathcal{Z}} e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} = \frac{N e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}$$

$$E = N_0\varepsilon_0 + N_1\varepsilon_1 = N\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1 e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}$$

Другой способ:

$$F = -NkT\ln\mathcal{Z} = -NkT\ln\left(e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\left(1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}\right)\right) = N\left(\varepsilon_0 - kT\ln\left(1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}\right)\right)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N\left(k_B\ln\left(1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}\right) + \frac{\Delta\varepsilon e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{T\left(1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}\right)}\right)$$

$$E = F + TS = N\left(\varepsilon_0 + \frac{\Delta\varepsilon e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}\right) = N\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1 e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}$$

Свободную энергию и энтропию в явном виде можно было не находить:

$$E = -NkT\ln\mathcal{Z} + NkT\frac{\partial(T\ln\mathcal{Z})}{\partial T} = NkT^2\frac{\partial\ln\mathcal{Z}}{\partial T} = -N\frac{\partial\ln\mathcal{Z}}{\partial\beta}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{N(\Delta\varepsilon)^2}{4kT^2\cosh^2\left(\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}\right)}$$

Solution для трёхуровневых систем.

$$\mathcal{Z} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\left(1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}\right)$$

$$\begin{aligned}
N_0 &= \frac{N}{\mathcal{Z}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = \frac{N}{1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}}, \\
N_1 &= \frac{N}{\mathcal{Z}} e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} = \frac{N e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}} \\
N_2 &= \frac{N}{\mathcal{Z}} e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} = \frac{N e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}}
\end{aligned}$$

$$E = N_0\varepsilon_0 + N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 = N\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1 e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + \varepsilon_2 e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}}$$

$$\begin{aligned}
F = -NkT\ln\mathcal{Z} &= -NkT\ln\left(e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\left(1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}\right)\right) = \\
&= N\left(\varepsilon_0 - kT\ln\left(1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}\right)\right)
\end{aligned}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N\left(k_B \ln\left(1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}\right) + \frac{\Delta\varepsilon(e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + 2e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}})}{T\left(1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}\right)}\right)$$

$$E = F + TS = N\left(\varepsilon_0 + \frac{\Delta\varepsilon(e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + 2e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}})}{1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}}\right) = N\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1 e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + \varepsilon_2 e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}}}$$

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{2N(\Delta\varepsilon)^2\left(2 + \cosh\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)\right)}{kT^2\left(1 + 2\cosh\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)\right)^2}$$

Сравнение

Графики зависимостей $C(T)$ в приведённых координатах двухуровневой и трёхуровневой систем приведены на рис. ниже.

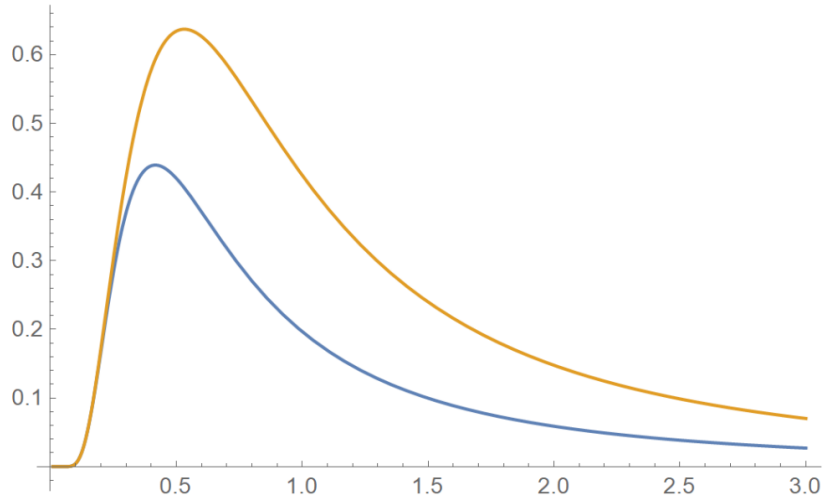


Figure 1: График зависимости $\frac{C}{Nk_B}\left(\frac{kT}{\Delta\varepsilon}\right)$ для двухуровневой (синий) и трёхуровневой (жёлтый) систем

(!!!допишу потом, как качественно увидеть из полученной формулы, что именно такой график!про это давно думал.)

Арсеев-2021.6 Поправки к Ω потенциалу

Из точной формулы для большого термодинамического потенциала Ω для невзаимодействующих ферми и бозе частиц получить первые квантовые поправки к классическому значению Ω и уравнению состояния $PV = ...$ в пределе высоких температур, когда $e^{-\mu/T} \gg 1$.

Solution

$$\Omega = -PV$$

$$\nu(\varepsilon)_{3D} = \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{\varepsilon}$$

$A := \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3}$.

Большой термодинамический потенциал ферми частиц:

$$\Omega_F = -kTV\int\limits_0^\infty \nu(\varepsilon)\ln\left(1+e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\right)d\varepsilon = -kTVA\int\limits_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\ln\left(1+e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\right)d\varepsilon =$$

$$= -\frac{2}{3}kTVA\varepsilon^{\frac{3}{2}}\ln\left(1+e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\right)\Big|_0^\infty - \frac{2}{3}VA\int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}}{1+e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}}d\varepsilon \approx$$

$$\approx -\frac{2}{3}VA\int\limits_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}(1-e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}})d\varepsilon = AV\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{5}{2}}e^{\frac{\mu}{kT}}\left(\frac{\sqrt{2}e^{\frac{\mu}{kT}}}{16}-\frac{1}{2}\right)$$

$$n_F(\varepsilon_p) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p-\mu}{kT}}+1}$$

$$N = V\int\limits_0^\infty \nu(\varepsilon)n_F(\varepsilon)d\varepsilon = AV\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} = AV\int\limits_0^\infty \sqrt{\varepsilon}e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}(1-e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}})d\varepsilon =$$

$$= AV\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}e^{\frac{\mu}{kT}}\left(\frac{1}{2}-\frac{\sqrt{2}e^{\frac{\mu}{kT}}}{8}\right)$$

$$\frac{PV}{N} = -\frac{\Omega}{N} = kT\frac{1-\frac{\sqrt{2}e^{\frac{\mu}{kT}}}{8}}{1-\frac{\sqrt{2}e^{\frac{\mu}{kT}}}{4}}$$

$$PV = NkT\left(1+\frac{\sqrt{2}}{8}e^{\frac{\mu}{kT}}\right)$$

Выразим $e^{\frac{\mu}{kT}}$ из (**??**), учитывая, что это малая величина:

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{2N}{AV\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}} = \frac{N(2\pi\hbar)^3}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} = \frac{N\hbar^3}{V}\left(\frac{2\pi}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$PV = NkT\left(1+\frac{N\hbar^3}{2V}\left(\frac{\pi}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right)$$

Большой термодинамический потенциал бозе частиц:

$$\Omega_B = kTV\int\limits_0^\infty \nu(\varepsilon)\ln\left(1-e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\right)d\varepsilon = kTVA\int\limits_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\ln\left(1-e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\right)d\varepsilon =$$

$$= \frac{2}{3}kTVA\varepsilon^{\frac{3}{2}}\ln\left(1-e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\right)\Big|_0^\infty - \frac{2}{3}VA\int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}}{1-e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}}d\varepsilon \approx$$

$$\approx -\frac{2}{3}VA\int\limits_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}(1+e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}})d\varepsilon = -AV\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{5}{2}}e^{\frac{\mu}{kT}}\left(\frac{\sqrt{2}e^{\frac{\mu}{kT}}}{16}+\frac{1}{2}\right)$$

Распределение Бозе-Эйнштейна:

$$n_B(\varepsilon_p) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p-\mu}{kT}}-1}$$

Число частиц:

$$N = V\int\limits_0^\infty \nu(\varepsilon)n_F(\varepsilon)d\varepsilon = AV\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}-1} = AV\int\limits_0^\infty \sqrt{\varepsilon}e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}(1+e^{-\frac{\varepsilon-\mu}{kT}})d\varepsilon =$$

$$= AV\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}e^{\frac{\mu}{kT}}\left(\frac{1}{2}+\frac{\sqrt{2}e^{\frac{\mu}{kT}}}{8}\right)$$

$$\frac{PV}{N} = -\frac{\Omega}{N} = kT\frac{1+\frac{\sqrt{2}e^{\frac{\mu}{kT}}}{8}}{1+\frac{\sqrt{2}e^{\frac{\mu}{kT}}}{4}}$$

$$PV = NkT\left(1-\frac{\sqrt{2}}{8}e^{\frac{\mu}{kT}}\right)$$

Выразим $e^{\frac{\mu}{kT}}$ из (13.1.17), учитывая, что это малая величина:

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{2N}{AV\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}} = \frac{N(2\pi\hbar)^3}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} = \frac{N\hbar^3}{V}\left(\frac{2\pi}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$PV = NkT\left(1-\frac{N\hbar^3}{2V}\left(\frac{\pi}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}}\right)$$

Пухов.кр. N невзаимодействующих осцилляторов

Вычислите теплоемкость системы N невзаимодействующих осцилляторов при $T \ll \hbar\omega$. Воспользуйтесь распределением Гиббса и сообразительностью.

13.1.6 Problems about interacting particles 1

(чего нумерация кривая - не знаю)

Kardar.prt-5.1 Debye-Hückel theory and ring diagrams

The virial expansion gives the gas pressure as an analytic expansion in the density $n = N/V$. Long range interactions can result in non-analytic corrections to the ideal gas equation of state. A classic example is the Coulomb interaction in plasmas, whose treatment by Debye-Hückel theory is equivalent to summing all the ring diagrams in a cumulant expansion.

For simplicity consider a gas of N electrons moving in a uniform background of positive charge density Ne/V to ensure overall charge neutrality. The Coulomb interaction takes the form

$$\mathcal{U}_Q = \sum_{i<j}\mathcal{V}\left(\vec{q}_i-\vec{q}_j\right), \quad \text{with} \quad \mathcal{V}(\vec{q}) = \frac{e^2}{4\pi|\vec{q}|} - c$$

The constant c results from the background and ensures that the first order correction vanishes, i.e. $\int d^3\vec{q}\mathcal{V}(\vec{q}) = 0$.

(a) Show that the Fourier transform of $\mathcal{V}(\vec{q})$ takes the form

$$\tilde{\mathcal{V}}(\vec{\omega}) = \begin{cases} e^2/\omega^2 & \text{for } \vec{\omega}\neq 0 \\ 0 & \text{for } \vec{\omega} = 0 \end{cases}.$$

(b) In the cumulant expansion for $\left\langle \mathcal{U}_Q^\ell \right\rangle_c^0$, we shall retain only the diagrams forming a ring; which are proportional to

$$R_\ell = \int \frac{d^3\vec{q}_1}{V}\cdots\frac{d^3\vec{q}_\ell}{V}\mathcal{V}\left(\vec{q}_1-\vec{q}_2\right)\mathcal{V}\left(\vec{q}_2-\vec{q}_3\right)\cdots\mathcal{V}\left(\vec{q}_\ell-\vec{q}_1\right)$$

Use properties of Fourier transforms to show that

$$R_\ell = \frac{1}{V^{\ell-1}}\int\frac{d^3\vec{\omega}}{(2\pi)^3}\tilde{\mathcal{V}}(\vec{\omega})^\ell$$

(c) Show that the number of ring graphs generated in $\left\langle \mathcal{U}_Q^\ell \right\rangle_c^0$ is

$$S_\ell = \frac{N!}{(N-\ell)!}\times\frac{(\ell-1)!}{2} \approx \frac{(\ell-1)!}{2}N^\ell$$

(d) Show that the contribution of the ring diagrams can be summed as

$$\begin{aligned}\ln Z_{\text{rings}} &= \ln Z_0 + \sum_{\ell=2}^{\infty} \frac{(-\beta)^\ell}{\ell!} S_\ell R_\ell \\ &\approx \ln Z_0 + \frac{V}{2} \int_0^\infty \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi)^3} \left[\left(\frac{\kappa}{\omega}\right)^2 - \ln\left(1 + \frac{\kappa^2}{\omega^2}\right) \right]\end{aligned}$$

where $\kappa = \sqrt{\beta e^2 N/V}$ is the inverse Debye screening length. (Hint: Use $\ln(1+x) = -\sum_{\ell=1}^{\infty} (-x)^\ell/\ell$.)

(e) The integral in the previous part can be simplified by changing variables to $x = \kappa/\omega$, and performing integration by parts. Show that the final result is

$$\ln Z_{\text{rings}} = \ln Z_0 + \frac{V}{12\pi}\kappa^3.$$

(f) Calculate the correction to pressure from the above ring diagrams.

(g) We can introduce an effective potential $\bar{V}(\vec{q} - \vec{q}')$ between two particles by integrating over the coordinates of all the other particles. This is equivalent to an expectation value that can be calculated perturbatively in a cumulant expansion. If we include only the loop-less diagrams (the analog of the rings) between the particles, we have

$$\bar{V}(\vec{q} - \vec{q}') = V(\vec{q} - \vec{q}') + \sum_{\ell=1}^{\infty} (-\beta N)^\ell \int \frac{d^3\vec{q}_1}{V} \cdots \frac{d^3\overrightarrow{q_\ell}}{V} \mathcal{V}(\vec{q} - \vec{q}_1)\mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)\cdots\mathcal{V}(\vec{q}_\ell - \vec{q}')$$

Show that this sum leads to the screened Coulomb interaction $\bar{V}(\vec{q}) = \exp(-\kappa|\vec{q}|)/(4\pi|\vec{q}|)$.

title

The Fourier transform of $\mathcal{V}(\vec{q})$ is singular at the origin, and can be defined explicitly as

$$\tilde{\mathcal{V}}(\vec{\omega}) = \lim_{\varepsilon\to 0} \int d^3\vec{q}\mathcal{V}(\vec{q}) e^{i\vec{\omega}\cdot\vec{q} - \varepsilon q}$$

The result at $\vec{\omega} = 0$ follows immediately from the definition of c. For $\vec{\omega} \neq 0$,

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{V}}(\vec{\omega}) &= \lim_{\varepsilon\to 0} \int d^3\vec{q} \left(\frac{e^2}{4\pi q} - c\right) e^{i\vec{\omega}\cdot\vec{q} - \varepsilon q} = \lim_{\varepsilon\to 0} \int d^3\vec{q} \left(\frac{e^2}{4\pi q}\right) e^{i\vec{\omega}\cdot\vec{q} - \varepsilon q} \\ &= \lim_{\varepsilon\to 0} \left[2\pi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^\infty q^2 dq \left(\frac{e^2}{4\pi q}\right) e^{i\omega q\cos\theta - \varepsilon q} \right] \\ &= -\frac{e^2}{2} \int_0^\infty \frac{e^{i\omega q - \varepsilon q} - e^{-i\omega q - \varepsilon q}}{i\omega} dq \\ &= \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{e^2}{2i\omega} \left(\frac{1}{i\omega - \varepsilon} + \frac{1}{i\omega + \varepsilon} \right) = \lim_{\varepsilon\to 0} \left(\frac{e^2}{\omega^2 + \varepsilon^2} \right) = \frac{e^2}{\omega^2}.\end{aligned}$$

title

In the cumulant expansion for $\left\langle \mathcal{U}_Q^\ell \right\rangle_c^0$, we retain only the diagrams forming a ring. The contribution of these diagrams to the partition function is

$$\begin{aligned}R_\ell &= \int \frac{d^3\vec{q}_1}{V} \frac{d^3\vec{q}_2}{V} \cdots \frac{d^3\vec{q}_\ell}{V} \mathcal{V}(\vec{q}_1 - \vec{q}_2)\mathcal{V}(\vec{q}_2 - \vec{q}_3)\cdots\mathcal{V}(\vec{q}_\ell - \vec{q}_1) \\ &= \frac{1}{V^\ell} \int\cdots\int d^3\vec{x}_1 d^3\vec{x}_2 \cdots d^3\vec{x}_{\ell-1} d^3\vec{q}_\ell \mathcal{V}(\vec{x}_1)\mathcal{V}(\vec{x}_2)\cdots\mathcal{V}(\vec{x}_{\ell-1})\mathcal{V}\left(-\sum_{i=1}^{\ell-1}\vec{x}_i\right),\end{aligned}$$

where we introduced the new set of variables $\{\vec{x}_i \equiv \vec{q}_i - \vec{q}_{i+1}\}$, for $i = 1, 2, \cdots, \ell - 1$. Note that since the integrand is independent of $\vec{q}_\ell$,

$$R_\ell = \frac{1}{V^{\ell-1}} \int\cdots\int d^3\vec{x}_1 d^3\vec{x}_2 \cdots d^3\vec{x}_{\ell-1} \mathcal{V}(\vec{x}_1)\mathcal{V}(\vec{x}_2)\cdots\mathcal{V}\left(-\sum_{i=1}^{\ell-1}\vec{x}_i\right)$$

Using the inverse Fourier transform

$$\mathcal{V}(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3\vec{\omega}\cdot\tilde{\mathcal{V}}(\vec{\omega})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{\omega}}$$

the integral becomes

$$R_\ell = \frac{1}{(2\pi)^{3\ell}V^{\ell-1}}\int\cdots\int d^3\vec{x}_1\cdots d^3\vec{x}_{\ell-1}\tilde{\mathcal{V}}\left(\vec{\omega}_1\right)e^{-i\vec{\omega}_1\cdot\vec{x}_1}\tilde{\mathcal{V}}\left(\vec{\omega}_2\right)e^{-i\vec{\omega}_2\cdot\vec{x}_2}$$
$$\cdots\tilde{\mathcal{V}}\left(\vec{\omega}_\ell\right)\exp\left(-i\sum_{k=1}^{\ell-1}\vec{\omega}_\ell\cdot\vec{x}_k\right)d^3\vec{\omega}_1\cdots d^3\vec{\omega}_\ell.$$

Since

$$\int\frac{d^3\vec{q}}{(2\pi)^3}e^{-i\vec{\omega}\cdot\vec{q}} = \delta^3(\vec{\omega})$$

we have

$$R_\ell = \frac{1}{(2\pi)^3V^{\ell-1}}\int\cdots\int\left(\prod_{k=1}^{\ell-1}\delta\left(\vec{\omega}_k-\vec{\omega}_\ell\right)\tilde{\mathcal{V}}\left(\vec{\omega}_k\right)d^3\vec{\omega}_k\right)d^3\vec{\omega}_\ell$$

resulting finally in

$$R_\ell = \frac{1}{V^{\ell-1}}\int\frac{d^3\vec{\omega}}{(2\pi)^3}\tilde{\mathcal{V}}(\vec{\omega})^\ell$$

title

The number of rings graphs generated in $\left\langle\mathcal{U}_Q^\ell\right\rangle_c^0$ is given by the product of the number of ways to choose ℓ particles out of a total of N,

$$\frac{N!}{(N-\ell)!}$$

multiplied by the number of ways to arrange the ℓ particles in a ring

$$\frac{\ell!}{2\ell}$$

The numerator is the number of ways of distributing the ℓ labels on the ℓ points of the ring. This overcounts by the number of equivalent arrangements that appear in the denominator. The factor of $1/2$ comes from the equivalence of clockwise and counterclockwise arrangements (reflection), and there are ℓ equivalent choices for the starting point of the ring (rotations). Hence

$$S_\ell = \frac{N!}{(N-\ell)!}\times\frac{\ell!}{2\ell} = \frac{N!}{(N-\ell)!}\times\frac{(\ell-1)!}{2}.$$

For $N\gg\ell$, we can approximate $N(N-1)\cdots(N-\ell+1)\approx N^\ell$, and

$$S_\ell \approx \frac{(\ell-1)!}{2}N^\ell$$

Another way to justify this result is by induction: A ring of length $\ell+1$ can be created from a ring of ℓ links by inserting an additional point in between any of the existing ℓ nodes. Hence $S_{\ell+1} = S_\ell\times(N-\ell-1)\times\ell$, leading to the above result, when starting with $S_2 = N(N-1)/2$.

title

The contribution of the ring diagrams is summed as

$$\begin{aligned}
\ln Z_{\text{rings}} &= \ln Z_0 + \sum_{\ell=2}^{\infty} \frac{(-\beta)^\ell}{\ell!} S_\ell R_\ell \\
&= \ln Z_0 + \sum_{\ell=2}^{\infty} \frac{(-\beta)^\ell}{\ell!} \frac{(\ell-1)!}{2} N^\ell \frac{1}{V^{\ell-1}} \int \frac{d^3\vec{\omega}}{(2\pi)^3} \tilde{\mathcal{V}}(\vec{\omega})^\ell \\
&= \ln Z_0 + \frac{V}{2} \int_0^\infty \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi)^3} \sum_{\ell=2}^{\infty} \frac{1}{\ell} \left(-\frac{\beta N}{V} \tilde{\mathcal{V}}(\omega) \right)^\ell \\
&= \ln Z_0 + \frac{V}{2} \int_0^\infty \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi)^3} \sum_{\ell=2}^{\infty} \frac{1}{\ell} \left(-\frac{\beta N e^2}{V\omega^2} \right)^\ell \\
&= \ln Z_0 + \frac{V}{2} \int_0^\infty \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi)^3} \left[\frac{\beta N e^2}{V\omega^2} - \ln\left(1 + \frac{\beta N e^2}{V\omega^2} \right) \right]
\end{aligned}$$

where we have used $\ln(1+x) = -\sum_{\ell=1}^{\infty} (-x)^\ell/\ell$. Finally, substituting $\kappa = \sqrt{\beta e^2 N/V}$, leads to

$$\ln Z_{\text{rings}} = \ln Z_0 + \frac{V}{2} \int_0^\infty \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi)^3} \left[\left(\frac{\kappa}{\omega}\right)^2 - \ln\left(1 + \frac{\kappa^2}{\omega^2} \right) \right].$$

title

Changing variables to $x = \kappa/\omega$, and integrating the integrand by parts, gives

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \omega^2 d\omega \left[\left(\frac{\kappa}{\omega}\right)^2 - \ln\left(1 + \frac{\kappa^2}{\omega^2} \right) \right] &= \kappa^3 \int_0^\infty \frac{dx}{x^4} \left[x^2 - \ln\left(1+x^2\right) \right] \\
&= \frac{\kappa^3}{3} \int_0^\infty \frac{dx}{x^3} \left[2x - \frac{2x}{1+x^2} \right] = \frac{2\kappa^3}{3} \int_0^\infty \frac{dx}{1+x^2} = \frac{\pi\kappa^3}{3}
\end{aligned}$$

resulting in

$$\ln Z_{\text{rings}} = \ln Z_0 + \frac{V}{4\pi^2} \cdot \frac{\pi\kappa^3}{3} = \ln Z_0 + \frac{V}{12\pi}\kappa^3$$

title

- The correction to the ideal gas pressure due to the Debye-Hückel approximation is

$$\begin{aligned}
P &= k_B T \left(\left. \frac{\partial \ln Z_{\text{rings}}}{\partial V} \right|_{T,N} \right) \\
&= P_0 + k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{V\kappa^3}{12\pi} \right) \Big|_{T,N} = P_0 - \frac{k_B T}{24\pi}\kappa^3 \\
&= P_0 - \frac{k_B T}{24\pi} \left(\frac{e^2 N}{k_B T V} \right)^{3/2}.
\end{aligned}$$

Note that the correction to the ideal gas behavior is non-analytic, and cannot be expressed by a virial series. This is due to the long range nature of the Coulomb interaction.

title

Introducing the effective potential $\overline{\mathcal{V}}(\vec{q} - \vec{q}')$, and summing over the loop-less diagrams gives

$$\begin{aligned}\overline{\mathcal{V}}\left(\vec{q}-\vec{q}'\right) =& \mathcal{V}\left(\vec{q}-\vec{q}'\right)+\sum_{\ell=1}^{\infty}(-\beta N)^{\ell}\int\frac{d^3\vec{q}_1}{V}\cdots\frac{d^3\vec{q}_\ell}{V}\mathcal{V}\left(\vec{q}-\vec{q}_1\right)\mathcal{V}\left(\vec{q}_1-\vec{q}_2\right)\cdots\mathcal{V}\left(\vec{q}_\ell-\vec{q}'\right)\\ =& \mathcal{V}\left(\vec{q}-\vec{q}'\right)-\beta N\int\frac{d^3\vec{q}_1}{V}\mathcal{V}\left(\vec{q}-\vec{q}_1\right)\mathcal{V}\left(\vec{q}_1-\vec{q}'\right)\\ &+(\beta N)^2\int\frac{d^3\vec{q}_1}{V}\frac{d^3\vec{q}_2}{V}\mathcal{V}\left(\vec{q}-\vec{q}_1\right)\mathcal{V}\left(\vec{q}_1-\vec{q}_2\right)\mathcal{V}\left(\vec{q}_2-\vec{q}'\right)-\cdots\end{aligned}$$

Using the changes of notation

$$\begin{aligned}&\vec{x}_1\equiv\vec{q},\quad \vec{x}_2\equiv\vec{q}',\quad \vec{x}_3\equiv\vec{q}_1,\quad \vec{x}_4\equiv\vec{q}_2,\quad \cdots\quad \vec{x}_\ell\equiv\vec{q}_\ell,\\ &\mathcal{V}_{12}\equiv\mathcal{V}\left(\vec{x}_1-\vec{x}_2\right),\quad \text{and}\quad n\equiv N/V,\end{aligned}$$

we can write

$$\overline{\mathcal{V}}_{12}=\mathcal{V}_{12}-\beta n\int d^3\vec{x}_3\mathcal{V}_{13}\mathcal{V}_{32}+(\beta n)^2\int d^3\vec{x}_3d^3\vec{x}_4\mathcal{V}_{13}\mathcal{V}_{34}\mathcal{V}_{42}-\cdots$$

Using the inverse Fourier transform (as in part (a)), and the notation $\vec{x}_{ij}\equiv\vec{x}_i-\vec{x}_j$,

$$\overline{\mathcal{V}}_{12}=\mathcal{V}_{12}-\beta n\int\frac{d^3\vec{x}_3}{(2\pi)^6}\tilde{\mathcal{V}}\left(\vec{\omega}_{13}\right)\tilde{\mathcal{V}}\left(\vec{\omega}_{32}\right)e^{-i(\vec{x}_{13}\cdot\vec{\omega}_{13}+\vec{x}_{32}\cdot\vec{\omega}_{32})}d^3\vec{\omega}_{13}d^3\vec{\omega}_{32}+\cdots,$$

and employing the delta function, as in part (a)

$$\begin{aligned}\overline{\mathcal{V}}_{12}&=\mathcal{V}_{12}-\beta n\int\frac{d^3\vec{\omega}_{13}d^3\vec{\omega}_{32}}{(2\pi)^3}\delta^3\left(\vec{\omega}_{13}-\vec{\omega}_{32}\right)\tilde{\mathcal{V}}\left(\vec{\omega}_{13}\right)\tilde{\mathcal{V}}\left(\vec{\omega}_{32}\right)\exp\left[\vec{x}_1\cdot\vec{\omega}_{13}-\vec{x}_2\cdot\vec{\omega}_{32}\right]+\cdots\\ &=\mathcal{V}_{12}-\beta n\int\frac{d^3\vec{\omega}}{(2\pi)^3}[\tilde{\mathcal{V}}(\vec{\omega})]^2\exp\left[\vec{\omega}\cdot\vec{x}_{12}\right]+\cdots\end{aligned}$$

Generalizing this result and dropping the subscript such that $\vec{x}\equiv\vec{x}_{12}$,

$$\overline{\mathcal{V}}_{12}=\mathcal{V}_{12}+\sum_{\ell=1}^{\infty}\frac{(-\beta n)^{\ell}}{(2\pi)^3}\int[\tilde{\mathcal{V}}(\vec{\omega})]^{\ell+1}e^{i\vec{x}\cdot\vec{\omega}}d^3\vec{\omega}$$

Finally, including the Fourier transform of the direct potential (first term), gives

$$\begin{aligned}\overline{\mathcal{V}}_{12}&=\sum_{\ell=0}^{\infty}\int\frac{d^3\vec{\omega}}{(2\pi)^3}(-\beta n)^{\ell}\frac{e^{2\ell+2}}{\omega^{2\ell+2}}e^{i\vec{x}\cdot\vec{\omega}}=\sum_{\ell=0}^{\infty}\int\frac{d^3\vec{\omega}}{(2\pi)^3}\frac{(-1)^{\ell}e^2\kappa^{2\ell}}{\omega^{2\ell+2}}e^{ix\omega\cos\theta}\\ &=\int_0^{\infty}d\omega\sum_{\ell=0}^{\infty}\frac{(-1)^{\ell}e^2}{2\pi^2}\left(\frac{\kappa}{\omega}\right)^{2\ell}\int_{-1}^{1}e^{ix\omega\cos\theta}d\cos\theta\\ &=\int_0^{\infty}d\omega\frac{e^2}{2\pi^2}\frac{2\sin x\omega}{x\omega}\sum_{\ell=0}^{\infty}(-1)^{\ell}\left(\frac{\kappa}{\omega}\right)^{2\ell}.\end{aligned}$$

Setting $y\equiv\omega/\kappa$, gives

$$\overline{\mathcal{V}}_{12}=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^2}{2\pi^2}\kappa\frac{e^{ix\kappa y}-e^{-ix\kappa y}}{2ix\kappa y}\frac{-1}{y^2+1}dy$$

Intergrating in the complex plane, via the residue theorem, gives

$$\overline{\mathcal{V}}_{12}=\frac{e^2}{4\pi^2}\left(\frac{e^{-\kappa x}}{2x}+\frac{e^{-\kappa x}}{2x}\right)\cdot\pi=\frac{e^2e^{-\kappa x}}{4\pi x}$$

Recalling our original notation, $x=|\vec{q}-\vec{q}'|\equiv|\vec{q}|$, we obtain the screened Coulomb potential

$$\overline{\mathcal{V}}(\vec{q})=\frac{e^2}{4\pi}\frac{e^{-\kappa|\vec{q}|}}{|\vec{q}|}$$

Kardar.prt-5.2 Virial coefficients

Consider a gas of particles in d-dimensional space interacting through a pair-wise central potential, $\mathcal{V}(r)$, where

$$\mathcal{V}(r) = \begin{cases} +\infty & \text{for } 0 < r < a \\ -\varepsilon & \text{for } a < r < b \\ 0 & \text{for } b < r < \infty \end{cases}$$

(a) Calculate the second virial coefficient $B_2(T)$, and comment on its high and low temperature behaviors. The second virial coefficient is obtained from

$$B_2 \equiv -\frac{1}{2}\int d^d r_{12}\left\{\exp\left[-\beta\mathcal{V}\left(r_{12}\right)\right]-1\right\}$$

where $r_{12} \equiv |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, as

$$\begin{aligned} B_2 &= -\frac{1}{2}\left[\int_0^a d^d r_{12}(-1) + \int_a^b d^d r_{12}\left(e^{\beta\varepsilon}-1\right)\right] \\ &= -\frac{1}{2}\left\{V_d(a)(-1) + \left[V_d(b)-V_d(a)\right]\cdot\left[\exp(\beta\varepsilon)-1\right]\right\}, \end{aligned}$$

where

$$V_d(r) = \frac{S_d}{d}r^d = \frac{2\pi^{d/2}}{d(d/2-1)!}r^d$$

is the volume of a d-dimensional sphere of radius r. Thus,

$$B_2(T) = \frac{1}{2}V_d(b) - \frac{1}{2}\exp(\beta\varepsilon)\left[V_d(b)-V_d(a)\right]$$

For high temperatures $\exp(\beta\varepsilon) \approx 1+\beta\varepsilon$, and

$$B_2(T) \approx \frac{1}{2}V_d(a) - \frac{\beta\varepsilon}{2}\left[V_d(b)-V_d(a)\right]$$

At the highest temperatures, $\beta\varepsilon \ll 1$, the hard-core part of the potential is dominant, and

$$B_2(T) \approx \frac{1}{2}V_d(a)$$

For low temperatures $\beta \gg 1$, the attractive component takes over, and

$$\begin{aligned} B_2 &= -\frac{1}{2}\left\{V_d(a)(-1) + \left[V_d(b)-V_d(a)\right]\cdot\left[\exp(\beta\varepsilon)-1\right]\right\} \\ &\approx -\frac{1}{2}\left[V_d(b)-V_d(a)\right]\exp(\beta\varepsilon) \end{aligned}$$

resulting in $B_2 < 0$.
(b) Calculate the first correction to isothermal compressibility

$$\kappa_T = -\left.\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N}$$

The isothermal compressibility is defined by

$$\kappa_T \equiv -\left.\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N}$$

From the expansion

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{N}{V} + \frac{N^2}{V^2}B_2,$$

for constant temperature and particle number, we get

$$\frac{1}{k_B T}dP = -\frac{N}{V^2}dV - 2B_2\frac{N^2}{V^3}dV$$

Thus

$$\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N} = -\frac{1}{k_B T}\frac{1}{N/V^2 + 2B_2N^2/V^3} = -\frac{V^2}{Nk_BT}\left(\frac{1}{1+2B_2N/V}\right),$$

and

$$\kappa_T = \frac{V}{Nk_BT}\left(\frac{1}{1+2B_2N/V}\right) \approx \frac{V}{Nk_BT}\left(1-2B_2\frac{N}{V}\right).$$

(c) In the high temperature limit, reorganize the equation of state into the van der Waals form, and identify the van der Waals parameters.
Including the correction introduced by the second virial coefficient, the equation of state becomes

$$\frac{PV}{Nk_BT} = 1 + \frac{N}{V}B_2(T)$$

Using the expression for B_2 in the high temperature limit,

$$\frac{PV}{Nk_BT} = 1 + \frac{N}{2V}\left\{V_d(a) - \beta\varepsilon\left[V_d(b) - V_d(a)\right]\right\}$$

and

$$P + \frac{N^2}{2V^2}\varepsilon\left[V_d(b) - V_d(a)\right] = k_BT\frac{N}{V}\left(1 + \frac{N}{2V}V_d(a)\right).$$

Using the variable $n = N/V$, and noting that for low concentrations

$$1 + \frac{n}{2}V_d(a) \approx \left(1 - \frac{n}{2}V_d(a)\right)^{-1} = V\left(V - \frac{N}{2}V_d(a)\right)^{-1}$$

the equation of state becomes

$$\left(P + \frac{n^2\varepsilon}{2}\left[V_d(b) - V_d(a)\right]\right)\cdot\left(V - \frac{N}{2}V_d(a)\right) = Nk_BT.$$

This can be recast in the usual van der Waals form

$$\left(P - an^2\right)\cdot(V - Nb) = Nk_BT$$

with

$$a = \frac{\varepsilon}{2}\left[V_d(b) - V_d(a)\right], \quad \text{and} \quad b = \frac{1}{2}V_d(a)$$

(d) For $b = a$ (a hard sphere), and $d = 1$, calculate the third virial coefficient $B_3(T)$.
By definition, the third virial coefficient is

$$B_3 = -\frac{1}{3}\int d^dr d^dr' f(r) f\left(r'\right) f\left(r - r'\right),$$

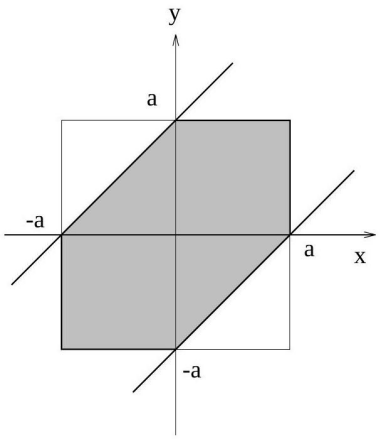
where, for a hard core gas

$$f(r) \equiv \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(r)}{k_BT}\right) - 1 = \begin{cases} -1 & \text{for} \quad 0 < r < a \\ 0 & \text{for} \quad a < r < \infty \end{cases}.$$

In one-dimension, the only contributions come from $0 < r$, and $r' < a$, where $f(r) = f\left(r'\right) = -1$. Using the notations $|x| \equiv r, |y| \equiv r'$ (i.e. $-a < x$, and $y < a$),

$$B_3 = -\frac{1}{3}\int_{-a}^{a} dx \int_{-a}^{a} dy \cdot f(x-y) = \frac{1}{3}\iint_{-a<x,y<a,-a<x-y<a} (-1) = \frac{1}{3}\frac{6}{8}(2a)^2 = a^2,$$

where the relevant integration area is plotted below.



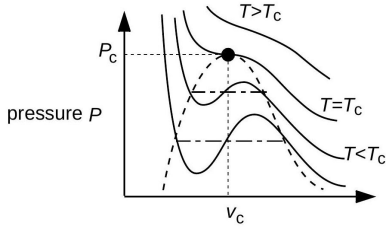
Kardar.prt-5.3 Dieterici's equation*

A gas obeys Dieterici's equation of state:

$$P(v-b) = k_B T \exp\left(-\frac{a}{k_B T v}\right),$$

where $v = V/N$.
(a) Find the ratio Pv/k_BT at the critical point.
The critical point is the point of inflection, described by

$$\left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_{T_c,N} = 0, \quad \text{and} \quad \left.\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right|_{T_c,N} = 0$$



specific volume v
The first derivative of P is

$$\left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_{T_c,N} = \frac{\partial}{\partial v}\left[\frac{k_B T}{v-b}\exp\left(-\frac{a}{k_B T v}\right)\right] = \frac{k_B T}{v-b}\exp\left(-\frac{a}{k_B T v}\right)\left(\frac{a}{k_B T v^2} - \frac{1}{v-b}\right)$$
$$= P\left(\frac{a}{k_B T v^2} - \frac{1}{v-b}\right),$$

while a second derivative gives

$$\left.\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right|_{T_c,N} = \frac{\partial}{\partial v}\left[P\left(\frac{a}{k_B T v^2} - \frac{1}{v-b}\right)\right]$$
$$= \frac{\partial P}{\partial v}\left(\frac{a}{k_B T v^2} - \frac{1}{v-b}\right) - P\left(\frac{2a}{k_B T v^3} - \frac{1}{(v-b)^2}\right).$$

Therefore v_c and T_c are determined by

$$\frac{a}{k_B T_c v_c^2} - \frac{1}{v_c - b} = 0, \quad \text{and} \quad \frac{2a}{k_B T_c v_c^3} - \frac{1}{(v_c-b)^2} = 0,$$

with the solutions

$$v_c = 2b, \quad \text{and} \quad k_B T_c = \frac{a}{4b}.$$

The critical pressure is

$$P_c = \frac{k_B T_c}{v_c - b}\exp\left(-\frac{a}{k_B T_c v_c}\right) = \frac{a}{4b^2}e^{-2}$$

resulting in the ratio

$$\frac{P_c v_c}{k_B T_c} = 2e^{-2} \approx 0.27$$

Note that for the van der Waals gas

$$\frac{P_c v_c}{k_B T_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

while for some actual gases

$$\left(\frac{P_c v_c}{k_B T_c}\right)_{\text{water}} = 0.230, \quad \text{and} \quad \left(\frac{P_c v_c}{k_B T_c}\right)_{\text{Argon}} = 0.291$$

(b) Calculate the isothermal compressibility κ_T for $v = v_c$ as a function of $T - T_c$.
The isothermal compressibility is defined by

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial P}\bigg|_{T,N}$$

and from part (a), given by

$$\frac{\partial P}{\partial v}\bigg|_{T_c,N} = P\left(\frac{a}{k_B T v^2} - \frac{1}{v-b}\right).$$

Expanding this expression, at $v = v_c$, in terms of $t \equiv k_B T - k_B T_c$ (for $T > T_c$), yields

$$\frac{\partial P}{\partial v}\bigg|_{T_c,N} \approx P_c\left(\frac{a}{(a/4b+t)4b^2} - \frac{1}{b}\right) \approx -\frac{P_c}{b}\frac{4bt}{a} = -\frac{2P_c}{v_c k_B T_c}t$$

and thus

$$\kappa_T = \frac{k_B T_c}{2P_c}\frac{1}{t} = \frac{be^2}{2k_B\left(T - T_c\right)}.$$

Note that expanding any analytic equation of state will yield the same simple pole for the divergence of the compressibility.
(c) On the critical isotherm expand the pressure to the lowest non-zero order in $(v - v_c)$.
Perform a Taylor-series expansion along the critical isotherm $T = T_c$, as

$$P\left(v, T_c\right) = P_c + \frac{\partial P}{\partial v}\bigg|_{T_c,v_c}(v - v_c) + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\bigg|_{T_c,v_c}(v - v_c)^2 + \frac{1}{3!}\frac{\partial^3 P}{\partial v^3}\bigg|_{T_c,v_c}(v - v_c)^3 + \cdots$$

The first two terms are zero at the critical point, and

$$\begin{aligned}\frac{\partial^3 P}{\partial v^3}\bigg|_{T_c,v_c} &= -P_c\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{2a}{k_B T_c v^3} - \frac{1}{(v-b)^2}\right)\\ &= -P_c\left(\frac{6a}{k_B T_c v_c^4} - \frac{2}{\left(v_c - b\right)^3}\right)\\ &= -\frac{P_c}{2b^3}.\end{aligned}$$

Substituting this into the Taylor expansion for $P\left(v, T_c\right)$, results in

$$P\left(v, T_c\right) = P_c\left(1 - \frac{\left(v - v_c\right)^3}{12b^3}\right)$$

which is equivalent to

$$\frac{P}{P_c} - 1 = -\frac{2}{3}\left(\frac{v}{v_c} - 1\right)^3$$

Kardar.prt-5.5 Exact solutions for a one dimensional gas

In statistical mechanics, there are very few systems of interacting particles that can be solved exactly. Such exact solutions are very important as they provide a check for the reliability of various approximations. A one dimensional gas with short-range interactions is one such solvable case.

(a) Show that for a potential with a hard core that screens the interactions from further neighbors, the Hamiltonian for N particles can be written as

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=2}^{N} \mathcal{V}\left(x_i - x_{i-1}\right).$$

The (indistinguishable) particles are labelled with coordinates $\{x_i\}$ such that

$$0 \le x_1 \le x_2 \le \cdots \le x_N \le L,$$

where L is the length of the box confining the particles.

- Each particle i interacts only with adjacent particles $i-1$ and $i+1$, as the hard cores from these nearest neighbors screen the interactions with any other particle. Thus we need only consider nearest neighbor interactions, and, included the kinetic energies, the Hamiltonian is given by

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=2}^{N} \mathcal{V}\left(x_i - x_{i-1}\right), \quad \text{for} \quad 0 \le x_1 \le x_2 \le \cdots x_N \le L$$

(b) Write the expression for the partition function $Z(T, N, L)$. Change variables to $\delta_1 = x_1, \delta_2 = x_2 - x_1, \cdots, \delta_N = x_N - x_{N-1}$, and carefully indicate the allowed ranges of integration and the constraints.

The partition function is

$$\begin{aligned} Z(T,N,L) =& \frac{1}{h^N} \int_0^L dx_1 \int_{x_1}^L dx_2 \cdots \int_{x_{N-1}}^L dx_N \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^{N} \mathcal{V}\left(x_i - x_{i-1}\right)\right] \\ & \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_N \exp\left[-\beta \sum_{i=1} N \frac{p_i^2}{2m}\right] \\ =& \frac{1}{\lambda^N} \int_0^L dx_1 \int_{x_1}^L dx_2 \cdots \int_{x_{N-1}}^L dx_N \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^{N} \mathcal{V}\left(x_i - x_{i-1}\right)\right] \end{aligned}$$

where $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$. (Note that there is no N !factor, as the ordering of the particles is specified.) Introducing a new set of variables

$$\delta_1 = x_1, \quad \delta_2 = x_2 - x_1, \quad \cdots \quad \delta_n = x_N - x_{N-1},$$

or equivalently

$$x_1 = \delta_1, \quad x_2 = \delta_1 + \delta_2, \quad \cdots \quad x_N = \sum_{i=1}^{N} \delta_i$$

the integration becomes

$$Z(T,N,L) = \frac{1}{\lambda^N} \int_0^L d\delta_1 \int_0^{L-\delta_1} d\delta_2 \int_0^{L-(\delta_1+\delta_2)} d\delta_3 \cdots \int_0^{L-\sum_{i=1}^{N} \delta_i} d\delta_N e^{-\beta \sum_{i=2}^{N} \mathcal{V}(\delta_i)}$$

This integration can also be expressed as

$$Z(T,N,L) = \frac{1}{\lambda^N} \left[\int d\delta_1 d\delta_2 \cdots d\delta_N\right]' \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^{N} \mathcal{V}\left(\delta_i\right)\right]$$

with the constraint

$$0 \le \sum_{i=1}^{N} \delta_i \le L$$

This constraint can be put into the equation explicitly with the use of the step function

$$\Theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{for} \quad x < 0 \\ 1 & \text{for} \quad x \geq 0 \end{cases},$$

as

$$Z(T,N,L) = \frac{1}{\lambda^N} \int_0^\infty d\delta_1 \int_0^\infty d\delta_2 \cdots \int_0^\infty d\delta_N \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^N \mathcal{V}(\delta_i)\right] \Theta\left(L - \sum_{i=1}^N \delta_i\right)$$

(c) Consider the Gibbs partition function obtained from the Laplace transformation

$$\mathcal{Z}(T,N,P) = \int_0^\infty dL \exp(-\beta PL) Z(T,N,L)$$

and by extremizing the integrand find the standard formula for P in the canonical ensemble.
The Gibbs partition function is

$$\mathcal{Z}(T,N,P) = \int_0^\infty dL \exp(-\beta PL) Z(T,N,L)$$

The saddle point is obtained by extremizing the integrand with respect to L,

$$\frac{\partial}{\partial L} \exp(-\beta PL) Z(T,N,L)\Big|_{T,N} = 0$$

which implies that

$$\beta P = \frac{\partial}{\partial L} \ln Z(T,N,L)\Big|_{T,N}, \quad \Longrightarrow \quad P = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial L}\Big|_{T,N}$$

From thermodynamics, for a one-dimensional gas we have

$$dF = -SdT - PdL, \quad \Longrightarrow P = -\frac{\partial F}{\partial L}\Big|_{T,N}$$

Further noting that

$$F = -k_B T \ln Z$$

again results in

$$P_{\text{canonical}} = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial L}\Big|_{T,N}$$

(d) Change variables from L to $\delta_{N+1} = L - \sum_{i=1}^N \delta_i$, and find the expression for $\mathcal{Z}(T,N,P)$ as a product over one-dimensional integrals over each δ_i.
The expression for the partition function given above is

$$Z(T,N,L) = \frac{1}{\lambda^N} \int_0^\infty d\delta_1 \int_0^\infty d\delta_2 \cdots \int_0^\infty d\delta_N \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^N \mathcal{V}(\delta_i)\right] \Theta\left(L - \sum_{i=1}^N \delta_i\right)$$

The Laplace transform of this equation is

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(T,N,P) &= \frac{1}{\lambda^N} \int_0^\infty dL \exp(-\beta PL) \int_0^\infty d\delta_1 \int_0^\infty d\delta_2 \cdots \int_0^\infty d\delta_N \\ &\quad \cdot \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^N \mathcal{V}(\delta_i)\right] \Theta\left(L - \sum_{i=1}^N \delta_i\right) \\ &= \frac{1}{\lambda^N \beta P} \int_0^\infty d\delta_1 \int_0^\infty d\delta_2 \cdots \int_0^\infty d\delta_N \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^N \mathcal{V}(\delta_i)\right] \exp\left[-\beta P \left(\sum_{i=1}^N \delta_1\right)\right] \\ &= \frac{1}{\lambda^N (\beta P)^2} \int_0^\infty d\delta_2 \cdots \int_0^\infty d\delta_N \exp\left\{-\sum_{i=2}^N \left[\beta \mathcal{V}(\delta_i) + \beta P \delta_i\right]\right\}. \end{aligned}$$

Since the integrals for different $\delta_i's$ are equivalent, we obtain

$$\mathcal{Z}(T,N,P)=\frac{1}{\lambda^N(\beta P)^2}\left\{\int_0^\infty d\delta\exp[-\beta(\mathcal{V}(\delta)+P\delta)]\right\}^{N-1}.$$

This expression can also be obtained directly, without use of the step function as follows.

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(T,N,P)=&\frac{1}{\lambda^N}\int_0^L d\delta_1\int_0^{L-\delta_1}d\delta_2\int_0^{L-(\delta_1+\delta_2)}d\delta_3\cdots\int_0^{L-\sum_{i=1}^N\delta_i}d\delta_N\\&\cdot\int_0^\infty dL\exp\left[-\beta PL-\beta\left(\sum_{i=2}^N\mathcal{V}(\delta)\right)\right]\\=&\frac{1}{\lambda^N}\int_0^L d\delta_1\int_0^{L-\delta_1}d\delta_2\cdots\int_0^{L-\sum_{i=1}^N\delta_i}d\delta_N\int_{-\sum_{i=1}^N\delta_i}^\infty d\left(L-\sum_{i=1}^N\delta_i\right)\\&\cdot\exp\left\{-\beta P\left[\sum_{i=1}^N\delta_i+\left(L-\sum_{i=1}^N\delta_i\right)\right]-\beta\left(\sum_{i=2}^N\mathcal{V}(\delta_i)\right)\right\}.\end{aligned}$$

Change variables to $\delta_{N+1}\equiv L-\sum_{i=1}^N\delta_i$, and note that each of the $\delta's$ indicates the distance between neighboring particles. The size of the gas L, has been extended to any value, hence each δ can be varied independently from 0 to ∞. Thus the Gibbs partition function is

$$\begin{aligned}&\mathcal{Z}(T,N,P)=\frac{1}{\lambda^N}\int_0^\infty d\delta_1\int_0^\infty d\delta_2\cdots\int_0^\infty d\delta_N\int_0^\infty d\delta_{N+1}\\&\cdot\exp\left[-\beta P\left(\sum_{i=1}^{N+1}\delta_i\right)-\beta\left(\sum_{i=2}^N\mathcal{V}(\delta_i)\right)\right]\\&=\frac{1}{\lambda^N}\left(\int_0^\infty d\delta\cdot\exp[-\beta\mathcal{V}(\delta)-\beta P\delta]\right)^{N-1}\int_0^\infty d\delta_1\exp(-\beta P\delta_1)\\&\cdot\int_0^\infty d\delta_{N+1}\exp(-\beta P\delta_{N+1})\\&=\frac{1}{\lambda^N(\beta P)^2}\left\{\int_0^\infty d\delta\exp[-\beta(\mathcal{V}(\delta)+P\delta)]\right\}^{N-1}.\end{aligned}$$

(e) At a fixed pressure P, find expressions for the mean length $L(T,N,P)$, and the density $n=N/L(T,N,P)$ (involving ratios of integrals which should be easy to interpret).

The mean length is

$$\begin{aligned}L(T,N,P)=&-k_BT\frac{\partial}{\partial(\beta P)}\ln\mathcal{Z}(T,N,P)\Big|_{T,N}\\&=\frac{2}{\beta P}+(N-1)\frac{\int_0^\infty d\delta\cdot\delta\cdot\exp[-\beta\mathcal{V}(\delta)-\beta P\delta]}{\int_0^\infty d\delta\cdot\exp[-\beta\mathcal{V}(\delta)-\beta P\delta]}\end{aligned}$$

and the density n is given by

$$n=\frac{N}{L(T,N,P)}=N\left\{\frac{2k_BT}{P}+(N-1)\frac{\int_0^\infty d\delta\cdot\delta\cdot\exp[-\beta(\mathcal{V}(\delta)-P\delta)]}{\int_0^\infty d\delta\cdot\exp[-\beta(\mathcal{V}(\delta)-P\delta)]}\right\}^{-1}$$

Note that for an ideal gas $\mathcal{V}_{\text{i.g.}}\ (\delta) = 0$, and

$$L_{\text{i.g.}}\ (T, N, P) = \frac{(N+1)k_BT}{P},$$

leading to

$$n(p)_{\text{i.g.}}\ = \frac{N}{N+1}\frac{P}{k_BT}.$$

Since the expression for $n(T, P)$ in part
(e) is continuous and non-singular for any choice of potential, there is in fact no condensation transition for the one-dimensional gas. By contrast, the approximate van der Waals equation (or the mean-field treatment) incorrectly predicts such a transition.
(f) For a hard sphere gas, with minimum separation a between particles, calculate the equation of state $P(T, n)$. Compare the excluded volume factor with the approximate result obtained in earlier problems, and also obtain the general virial coefficient $B_\ell(T)$.
For a hard sphere gas

$$\delta_i \geq a, \quad \text{for} \quad i = 2, 3, \cdots, N,$$

the Gibbs partition function is

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(T, N, P) &= \frac{1}{\lambda^N(\beta P)^2}\left[\int_a^\infty d\delta \exp(-\beta\mathcal{V}(\delta) - \beta P\delta)\right]^{N-1} \\ &= \frac{1}{\lambda^N(\beta P)^2}\left[\int_a^\infty d\delta \exp(-\beta P\delta)\right]^{N-1} \\ &= \frac{1}{\lambda^N}\left(\frac{1}{\beta P}\right)^{N+1}\exp(-\beta P a)^{N-1}\end{aligned}$$

From the partition function, we can calculate the mean length

$$L = -\,k_BT\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial P}\bigg|_{T,N} = \frac{(N+1)k_BT}{P} + (N-1)a$$

which after rearrangement yields

$$\beta P = \frac{(N+1)}{L-(N-1)a} = \frac{n+1/L}{1-(n-1/L)a} \approx (n+1/l)\left(1 + (n-1/L)a + (n-1/L)^2a^2 + \cdots\right).$$

For $N \gg 1, n \gg 1/L$, and

$$\beta P \approx n\left(1 + na + n^2a^2 + \cdots\right) = n + an^2 + a^2n^3 + \cdots,$$

which gives the virial coefficients

$$B_\ell(T) = a^{\ell-1}$$

The value of $B_3 = a^2$ agrees with the result obtained in an earlier problem. Also note that the exact 'excluded volume' is $(N-1)a$, as opposed to the estimate of $Na/2$ used in deriving the van der Waals equation.

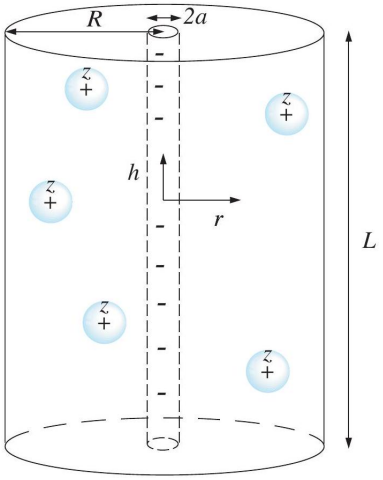
13.1.7 Problems about interacting particles 2

Kardar.prt-5.6. The Manning transition

When ionic polymers (polyelectrolytes) such as DNA are immersed in water, the negatively charged counter-ions go into solution, leaving behind a positively charged polymer. Because of the electrostatic repulsion of the charges left behind, the polymer stretches out into a cylinder of radius a, as illustrated in the figure. While thermal fluctuations tend to make the ions wander about in the solvent, electrostatic attractions favor their return and condensation on the polymer. If the number of counterions is N, they interact with the N positive charges left behind on the rod through the potential $\phi(r) = -2(Ne/L)\ln(r/L)$, where r is the radial coordinate in a cylindrical geometry. If we ignore the Coulomb repulsion between counter-ions, they can be described by the classical Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{p_i^2}{2m} + 2e^2n\ln\left(\frac{r}{L}\right)\right],$$

where $n = N/L$.



(a) For a cylindrical container of radius R, calculate the canonical partition function Z in terms of temperature T, density n, and radii R and a. - The canonical partition function is

$$\begin{aligned} Z &= \int \frac{\prod_i d^3p_i d^3q_i}{N!h^{3N}} \exp\left\{-\beta \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{p_i^2}{2m} + 2e^2 n \ln\left(\frac{r}{L}\right)\right]\right\} \\ &= \left(\frac{2\pi L e}{N\lambda^3}\right)^N L^{N\cdot\beta 2e^2 n}\left[\int_a^R r dr \cdot r^{-2e^2 n/k_{\mathrm{B}}T}\right]^N \\ &= \left(\frac{2\pi e}{n\lambda^3}\right)^N L^{2Ne^2 n\beta}\left[\frac{R^{2\left(1-e^2 n/k_{\mathrm{B}}T\right)} - a^{2\left(1-e^2 n/k_{\mathrm{B}}T\right)}}{2\left(1-e^2 n/k_{\mathrm{B}}T\right)}\right]^N . \end{aligned}$$

(b) Calculate the probability distribution function $p(r)$ for the radial position of a counterion, and its first moment $\langle r\rangle$, the average radial position of a counter-ion.

Integrating out the unspecified N momenta and $N-1$ positions from the canonical distribution, one obtains the distribution function

$$p(r) = \frac{r e^{-\left(2e^2 n/k_{\mathrm{B}}T\right)\ln(r/L)}}{\int_a^R dr r e^{-(2e^2 n/k_{\mathrm{B}}T)\ln(r/L)}} = 2\left(1-\frac{e^2 n}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\frac{r^{1-2e^2 n/k_{\mathrm{B}}T}}{R^{2(1-e^2 n/k_{\mathrm{B}}T)} - a^{2(1-e^2 n/k_{\mathrm{B}}T)}}.$$

(Note the normalization condition $\int_a^R dr p(r) = 1$.) The average position is then

$$\langle r\rangle = \int_a^R r p(r) dr = \left(\frac{2k_{\mathrm{B}}T - 2e^2 n}{3k_{\mathrm{B}}T - 2e^2 n}\right)\left(\frac{R^{3-2e^2 n/k_{\mathrm{B}}T} - a^{3-2e^2 n/k_{\mathrm{B}}T}}{R^{2-2e^2 n/k_{\mathrm{B}}T} - a^{2-2e^2 n/k_{\mathrm{B}}T}}\right).$$

(c) The behavior of the results calculated above in the limit $R \gg a$ is very different at high and low temperatures. Identify the transition temperature, and characterize the nature of the two phases. In particular, how does $\langle r\rangle$ depend on R and a in each case?

Consider first low temperatures, such that $e^2 n/k_{\mathrm{B}}T > 1$. In the $R \gg a$ limit, the distribution function becomes

$$p(r) = 2\left(1-\frac{e^2 n}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\frac{r^{1-2e^2 n/k_{\mathrm{B}}T}}{a^{2(1-e^2 n/k_{\mathrm{B}}T)}},$$

and $\langle r\rangle \propto a$. To see this, either examine the above calculated average $\langle r\rangle$ in the $R \gg a$ limit, or notice that

$$p(r)dr = 2\left(1-\frac{e^2 n}{k_{\mathrm{B}}T}\right)x^{1-2e^2 n/k_{\mathrm{B}}T}dx$$

where $x = r/a$, immediately implying $\langle r\rangle \propto a$ (as $\int_1^\infty dx x^{1-2e^2 n/k_{\mathrm{B}}T} < \infty$ if $e^2 n/k_{\mathrm{B}}T > 1$). On the other hand, at high temperatures $\left(e^2 n/k_{\mathrm{B}}T < 1\right)$, the distribution function reduces to

$$p(r) = 2\left(1-\frac{e^2 n}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\frac{r^{1-2e^2 n/k_{\mathrm{B}}T}}{R^{2(1-e^2 n/k_{\mathrm{B}}T)}}$$

and $\langle r \rangle \propto R$, from similar arguments. Thus, at temperature $T_c = e^2 n/k_B$ there is a transition from a "condensed" phase, in which the counter-ions are stuck on the polymer, to a "gas" phase, in which the counter-ions fluctuate in water at typical distances from the polymer which are determined by the container size.

(d) Calculate the pressure exerted by the counter-ions on the wall of the container, at $r = R$, in the limit $R \gg a$, at all temperatures.

The work done by the counter-ions to expand the container from a radius R to a radius $R + dR$ is

$$dW = dF = (\text{ force })dR = -P(2\pi RL)dR$$

leading to

$$P = -\frac{1}{2\pi RL}\frac{\partial F}{\partial R} = \frac{k_B T}{2\pi RL}\frac{\partial \ln Z}{\partial R}.$$

At low temperatures, $T < T_c$, the pressure vanishes, since the partition function is independent of R in the limit $R \gg a$. At $T > T_c$, the above expression results in

$$P = \frac{k_B T}{2\pi RL} 2N \left(1 - \frac{e^2 n}{k_B T}\right) \frac{1}{R},$$

i.e.

$$PV = N k_B T \left(1 - \frac{e^2 n}{k_B T}\right).$$

(e) The character of the transition examined in part
(d) is modified if the Coulomb interactions between counter-ions are taken into account. An approximate approach to the interacting problem is to allow a fraction N_1 of counter-ions to condense along the polymer rod, while the remaining $N_2 = N - N_1$ fluctuate in the solvent. The free counter-ions are again treated as non-interacting particles, governed by the Hamiltonian

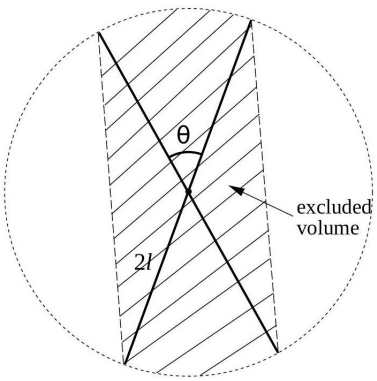
$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{p_i^2}{2m} + 2e^2 n_2 \ln\left(\frac{r}{L}\right)\right],$$

where $n_2 = N_2/$ L. Guess the equilibrium number of non-interacting ions, N_2^*, and justify your guess by discussing the response of the system to slight deviations from N_2^*. (This is a qualitative question for which no new calculations are needed.)

Consider a deviation (n_2) from $n_2^* \equiv N_2^*/V \equiv k_B T/e^2$, occuring at a temperature lower than T_c (i.e. $e^2 n/k_B T > 1$). If $n_2 > n_2^*$, the counter-ions have a tendency to condensate (since $e^2 n/k_B T > 1$), thus decreasing n_2. On the other hand, if $n_2 > n_2^*$, the counter-ions tend to "evaporate" (since $e^2 n/k_B T < 1$). In both cases, the system drives the density n_2 to the (equilibrium) value of $n_2^* = k_B T/e^2$. If the temperature is higher than T_c, clearly $n_2^* = n$ and there is no condensation.

Kardar.prt-5.7 Hard rods

A collection of N asymmetric molecules in two dimensions may be modeled as a gas of rods, each of length $2l$ and lying in a plane. A rod can move by translation of its center of mass and rotation about latter, as long as it does not encounter another rod. Without treating the hard-core interaction exactly, we can incorporate it approximately by assuming that the rotational motion of each rod is restricted (by the other rods) to an angle θ, which in turn introduces an excluded volume $\Omega(\theta)$ (associated with each rod). The value of θ is then calculated self consistently by maximizing the entropy at a given density $n = N/V$, where V is the total accessible area.



(a) Write down the entropy of such a collection of rods in terms of N, n, Ω, and $A(\theta)$, the phase space volume associated to the rotational freedom of a single rod. (You may ignore the momentum contributions throughout, and consider the large N limit.)

Including both forms of entropy, translational and rotational, leads to

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln \left[\frac{1}{N!} \left(V - \frac{N\Omega(\theta)}{2} \right)^N A(\theta)^N \right] \approx N k_{\mathrm{B}} \left[\ln \left(n^{-1} - \frac{\Omega(\theta)}{2} \right) + 1 + \ln A(\theta) \right].$$

(b) Extremizing the entropy as a function of θ, relate the density to Ω, A, and their derivatives Ω', A'; express your result in the form $n = f(\Omega, A, \Omega', A')$. - The extremum condition $\partial S/\partial\theta = 0$ is equivalent to

$$\frac{\Omega'}{2n^{-1} - \Omega} = \frac{A'}{A},$$

where primes indicate derivatives with respect to θ. Solving for the density gives

$$n = \frac{2A'}{\Omega A' + \Omega' A}.$$

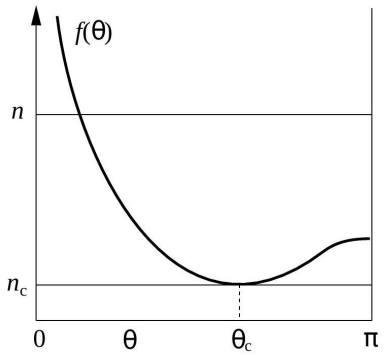
(c) Express the excluded volume Ω in terms of θ and sketch f as a function of $\theta \in [0, \pi]$, assuming $A \propto \theta$. Elementary geometry yields

$$\Omega = l^2(\theta + \sin\theta),$$

so that the equilibrium condition becomes

$$n = f(\theta) = \frac{2}{l^2}[\theta(2 + \cos\theta) + \sin\theta]^{-1},$$

with the function $f(\theta)$ plotted below:



(d) Describe the equilibrium state at high densities. Can you identify a phase transition as the density is decreased? Draw the corresponding critical density n_{c} on your sketch. What is the critical angle θ_{c} at the transition? You don't need to calculate θ_{c} explicitly, but give an (implicit) relation defining it. What value does θ adopt at $n < n_{\mathrm{c}}$?

At high densities, $\theta \ll 1$ and the equilibrium condition reduces to

$$N \approx \frac{V}{2\theta l^2}$$

the angle θ is as open as allowed by the close packing. The equilibrium value of θ increases as the density is decreased, up to its "optimal" value θ_{c} at n_{c}, and $\theta\,(n < n_{\mathrm{c}}) = \theta_{\mathrm{c}}$. The transition occurs at the minimum of $f(\theta)$, whence θ_{c} satisfies

$$\frac{d}{d\theta}[\theta(2 + \cos\theta) + \sin\theta] = 0$$

i.e.

$$2\,(1 + \cos\theta_{\mathrm{c}}) = \theta_{\mathrm{c}} \sin\theta_{\mathrm{c}}$$

Actually, the above argument tracks the stability of a local maximum in entropy (as density is varied) which becomes unstable at θ_c. There is another entropy maximum at $\theta = \pi$, corresponding to freely rotating rods, which becomes more advantageous (i.e. the global equilibrium state) at a density slightly below θ_c.

Kardar.prt-5.8 Surfactant condensation

N surfactant molecules are added to the surface of water over an area A. They are subject to a Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\overrightarrow{p_i}^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i,j} \mathcal{V}\left(\vec{r}_i - \vec{r}_j\right)$$

where $\vec{r}_i$ and $\vec{p}_i$ are two dimensional vectors indicating the position and momentum of particle i. (This simple form ignores the couplings to the fluid itself. The actual kientic and potential energies are more complicated.)

(a) Write down the expression for the partition function $Z(N,T,A)$ in terms of integrals over $\vec{r}_i$ and $\vec{p}_i$, and perform the integrals over the momenta.

The partition function is obtained by integrating the Boltzmann weight over phase space, as

$$Z(N,T,A) = \int \frac{\prod_{i=1}^{N} d^2\vec{p}_i d^2\vec{q}_i}{N! h^{2N}} \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} - \beta \sum_{i<j} \mathcal{V}\left(\vec{q}_i - \vec{q}_j\right)\right]$$

with $\beta = 1/\left(k_B T\right)$. The integrals over momenta are simple Gaussians, yielding

$$Z(N,T,A) = \frac{1}{N!}\frac{1}{\lambda^{2N}} \int \prod_{i=1}^{N} d^2\vec{q}_i \exp\left[-\beta \sum_{i<j} \mathcal{V}\left(\vec{q}_i - \vec{q}_j\right)\right]$$

where as usual $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ denotes the thermal wavelength. The inter-particle potential $\mathcal{V}(\vec{r})$ is infinite for separations $|\vec{r}| < a$, and attractive for $|\vec{r}| > a$ such that $\int_a^\infty 2\pi r dr \mathcal{V}(r) = -u_0$.

(b) Estimate the total non-excluded area available in the positional phase space of the system of N particles.

To estimate the joint phase space of particles with excluded areas, add them to the system one by one. The first one can occupy the whole area A, while the second can explore only $A - 2\Omega$, where $\Omega = \pi a^2$. Neglecting three body effects (i.e. in the dilute limit), the area available to the third particle is $(A - 2\Omega)$, and similarly $(A - n\Omega)$ for the n-th particle. Hence the joint excluded volume in this dilute limit is

$$A(A-\Omega)(A-2\Omega)\cdots(A-(N-1)\Omega) \approx (A - N\Omega/2)^N$$

where the last approximation is obtained by pairing terms m and $(N-m)$, and ignoring order of Ω^2 contributions to their product.

(c) Estimate the total potential energy of the system, within a uniform density approximation $n = N/A$. Using this potential energy for all configurations allowed in the previous part, write down an approximation for Z.

Assuming a uniform density $n = N/A$, an average attractive potential energy, $\bar{U}$, is estimated as

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \frac{1}{2}\sum_{i,j} \mathcal{V}_{\text{attr.}}\left(\vec{q}_i - \vec{q}_j\right) = \frac{1}{2}\int d^2\vec{r}_1 d^2\vec{r}_2 n\left(\vec{r}_1\right) n\left(\vec{r}_2\right) \mathcal{V}_{\text{attr.}}\left(\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right) \\ &\approx \frac{n^2}{2} A \int d^2\vec{r}\, \mathcal{V}_{\text{attr.}}\left(\vec{r}\right) \equiv -\frac{N^2}{2A} u_0.\end{aligned}$$

Combining the previous results gives

$$Z(N,T,A) \approx \frac{1}{N!}\frac{1}{\lambda^{2N}} (A - N\Omega/2)^N \exp\left[\frac{\beta u_0 N^2}{2A}\right]$$

(d) The surface tension of water without surfactants is σ_0, approximately independent of temperature. Calculate the surface tension $\sigma(n,T)$ in the presence of surfactants.

Since the work done is changing the surface area is $dW = \sigma dA$, we have $dF = -TdS + \sigma dA + \mu dN$, where $F = -k_B T \ln Z$ is the free energy. Hence, the contribution of the surfactants to the surface tension of the film is

$$\sigma_s = -\left.\frac{\partial \ln Z}{\partial A}\right|_{T,N} = -\frac{N k_B T}{A - N\Omega/2} + \frac{u_0 N^2}{2A^2}$$

which is a two-dimensional variant of the familiar van der Waals equation. Adding the (constant) contribution in the absence of surfactants gives

$$\sigma(n,T) = \sigma_0 - \left.\frac{\partial \ln Z}{\partial A}\right|_{T,N} = -\frac{N k_B T}{A - N\Omega/2} + \frac{u_0 N^2}{2A^2}.$$

(e) Show that below a certain temperature, T_c, the expression for σ is manifestly incorrect. What do you think happens at low temperatures?

Thermodynamic stability requires $\delta\sigma\delta A \geq 0$, i.e. σ must be a monotonically increasing function of A at any temperature. This is the case at high temperatures where the first term in the equation for σ_s dominates,

but breaks down at low temperatures when the term from the attractive interactions becomes significant. The critical temperature is obtained by the usual conditions of $\partial\sigma_s/\partial A = \partial^2\sigma_s/\partial A^2 = 0$, i.e. from

$$\begin{cases} \frac{\partial\sigma_s}{\partial A}\big|_T = \frac{Nk_BT}{(A-N\Omega/2)^2} - \frac{u_0N^2}{A^3} = 0 \\ \left.\frac{\partial^2\sigma_s}{\partial A^2}\right|_T = -\frac{2Nk_BT}{(A-N\Omega/2)^3} + \frac{3u_0N^2}{A^4} = 0 \end{cases}$$

The two equations are simultaneously satisfied for $A_c = 3N\Omega/2$, at a temperature

$$T_c = \frac{8u_0}{27k_B\Omega}.$$

As in the van der Waals gas, at temperatures below T_c, the surfactants separate into a high density (liquid) and a low density (gas) phase.

(f) Compute the heat capacities, C_A and write down an expression for C_σ without explicit evaluation, due to the surfactants.

The contribution of the surfactants to the energy of the film is given by

$$E_s = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = 2N \times \frac{k_BT}{2} - \frac{u_0N^2}{2A}.$$

The first term is due to the kinetic energy of the surfactants, while the second arises from their (mean-field) attraction. The heat capacities are then calculated as

$$C_A = \left.\frac{dQ}{dT}\right|_A = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_A = Nk_B$$

and

$$C_\sigma = \left.\frac{dQ}{dT}\right|_\sigma = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_\sigma - \sigma\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_\sigma$$

Kardar.prt-5.9 Critical point behavior

The pressure P of a gas is related to its density $n = N/V$, and temperature T by the truncated expansion

$$P = k_BTn - \frac{b}{2}n^2 + \frac{c}{6}n^3$$

where b and c are assumed to be positive temperature independent constants.

(a) Locate the critical temperature T_c below which this equation must be invalid, and the corresponding density n_c and pressure P_c of the critical point. Hence find the ratio $k_BT_cn_c/P_c$.

Mechanical stability of the gas requires that any spontaneous change in volume should be opposed by a compensating change in pressure. This corresponds to $\delta P\delta V < 0$, and since $\delta n = -\left(N/V^2\right)\delta V$, any equation of state must have a pressure that is an increasing function of density. The transition point between pressure isotherms that are monotonically increasing functions of n, and those that are not (hence manifestly incorrect) is obtained by the usual conditions of $dP/dn = 0$ and $d^2P/dn^2 = 0$. Starting from the cubic equation of state, we thus obtain

$$\frac{dP}{dn} = k_BT_c - bn_c + \frac{c}{2}n_c^2 = 0$$
$$\frac{d^2P}{dn^2} = -b + cn_c = 0$$

From the second equation we obtain $n_c = b/c$, which substituted in the first equation gives $k_BT_c = b^2/(2c)$. From the equation of state we then find $P_c = b^3/\left(6c^2\right)$, and the dimensionless ratio of

$$\frac{k_BT_cn_c}{P_c} = 3$$

(b) Calculate the isothermal compressibility $\kappa_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\big|_T$, and sketch its behavior as a function of T for $n = n_c$.

Using $V = N/n$, we get

$$\kappa_T(n) = -\left.\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T = \left.\frac{1}{n}\frac{\partial P}{\partial n}\right|_T^{-1} = \left[n\left(k_BT - bn + cn^2/2\right)\right]^{-1}.$$

For $n = n_c, \kappa_T(n_c) \propto (T - T_c)^{-1}$, and diverges at T_c.

(c) On the critical isotherm give an expression for $(P - P_c)$ as a function of $(n - n_c)$.

Using the coordinates of the critical point computed above, we find

$$\begin{aligned} P - P_c &= -\frac{b^3}{6c^2} + \frac{b^2}{2c}n - \frac{b}{2}n^2 + \frac{c}{6}n^3 \\ &= \frac{c}{6}\left(n^3 - 3\frac{b}{c}n^2 + 3\frac{b^2}{c^2}n - \frac{b^3}{c^3}\right) \\ &= \frac{c}{6}\left(n - n_c\right)^3 . \end{aligned}$$

(d) The instability in the isotherms for $T < T_c$ is avoided by phase separation into a liquid of density $n_+$and gas of density n_-. For temperatures close to T_c, these densities behave as $n_\pm \approx n_c(1 \pm \delta)$. Using a Maxwell construction, or otherwise, find an implicit equation for $\delta(T)$, and indicate its behavior for $(T_c - T) \to 0$. (Hint: Along an isotherm, variations of chemical potential obey $d\mu = dP/n$.)

According to the Gibbs-Duhem relation, the variations of the intensive variables are related by $SdT - VdP + Nd\mu = 0$, and thus along an isotherm $(dT = 0) d\mu = dP/n = \partial P/\,\partial n|_T\, dn/n$. Since the liquid and gas states are in coexistence they should have the same chemical potential. Integrating the above expression for $d\mu$ from $n_-$to n_+leads to the so-called Maxwell construction, which reads

$$0 = \mu\left(n_+\right) - \mu\left(n_-\right) = \int_{n_-}^{n_+} \frac{dP}{n} = \int_{n_c(1-\delta)}^{n_c(1+\delta)} dn \left(\frac{k_B T - bn + cn^2/2}{n}\right).$$

Performing the integrals gives the equation

$$0 = k_B T \ln\left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right) - bn_c(2\delta) + \frac{c}{4}n_c^2\left[(1+\delta)^2 - (1-\delta)^2\right] = k_B T \ln\left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right) - 2k_B T_c \delta,$$

where for the find expression, we have used $n_c = b/c$ and $k_B T_c = b^2/(2c)$. The implicit equation for δ is thus

$$\delta = \frac{T}{2T_c}\ln\left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right) \approx \frac{T}{T_c}\left(\delta - \delta^3 + \cdots\right)$$

The leading behavior as $(T_c - T) \to 0$ is obtained by keeping up to the cubic term, and given by

$$\delta \approx \sqrt{1 - \frac{T_c}{T}}$$

13.1.8 Problems on quantum statistical mechanics 1

Kardar.prt-6.1. One dimensional chain

A chain of $N + 1$ particles of mass m is connected by N massless springs of spring constant K and relaxed length a. The first and last particles are held fixed at the equilibrium separation of Na. Let us denote the longitudinal displacements of the particles from their equilibrium positions by $\{u_i\}$, with $u_0 = u_N = 0$ since the end particles are fixed. The Hamiltonian governing $\{u_i\}$, and the conjugate momenta $\{p_i\}$, is

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{K}{2}\left[u_1^2 + \sum_{i=1}^{N-2}\left(u_{i+1} - u_i\right)^2 + u_{N-1}^2\right].$$

(a) Using the appropriate (sine) Fourier transforms, find the normal modes $\{\tilde{u}_k\}$, and the corresponding frequencies $\{\omega_k\}$. - From the Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{K}{2}\left[u_1^2 + \sum_{i=2}^{N-1}\left(u_i - u_{i-1}\right)^2 + u_{N-1}^2\right],$$

the classical equations of motion are obtained as

$$m\frac{d^2 u_j}{dt^2} = -K\left(u_j - u_{j-1}\right) - K\left(u_j - u_{j+1}\right) = K\left(u_{j-1} - 2u_j + u_{j+1}\right),$$

for $j = 1, 2, \cdots, N-1$, and with $u_0 = u_N = 0$. In a normal mode, the particles oscillate in phase. The usual procedure is to obtain the modes, and corresponding frequencies, by diagonalizing the matrix of coefficeints coupling the displacements on the right hand side of the equation of motion. For any linear system, we have $md^2u_i/dt^2 = \mathcal{K}_{ij}u_j$, and we must diagonalize $\mathcal{K}_{ij}$. In the above example, $\mathcal{K}_{ij}$ is only a function of the difference $i - j$. This is a consequence of translational symmetry, and allows us to diagonalize the matrix using Fourier

modes. Due to the boundary conditions in this case, the appropriate transformation involves the sine, and the motion of the j-th particle in a normal mode is given by

$$\tilde{u}_{k(n)}(j) = \sqrt{\frac{2}{N}} e^{\pm i\omega_n t} \sin(k(n) \cdot j).$$

The origin of time is arbitrary, but to ensure that $u_N = 0$, we must set

$$k(n) \equiv \frac{n\pi}{N}, \quad \text{for} \quad n = 1, 2, \cdots, N-1.$$

Larger values of n give wave-vectors that are simply shifted by a multiple of π, and hence coincide with one of the above normal modes. The number of normal modes thus equals the number of original displacement variables, as required. Furthermore, the amplitudes are chosen such that the normal modes are also orthonormal, i.e.

$$\sum_{j=1}^{N-1} \tilde{u}_{k(n)}(j) \cdot \tilde{u}_{k(m)}(j) = \delta_{n,m}$$

By substituting the normal modes into the equations of motion we obtain the dispersion relation

$$\omega_n^2 = 2\omega_0^2 \left[1 - \cos\left(\frac{n\pi}{N}\right)\right] = \omega_0^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{2N}\right)$$

where $\omega_0 \equiv \sqrt{K/m}$.
The potential energy for each normal mode is given by

$$\begin{aligned} U_n &= \frac{K}{2} \sum_{i=1}^{N} |u_i - u_{i-1}|^2 = \frac{K}{N} \sum_{i=1}^{N} \left\{ \sin\left(\frac{n\pi}{N} i\right) - \sin\left[\frac{n\pi}{N}(i-1)\right] \right\}^2 \\ &= \frac{4K}{N} \sin^2\left(\frac{n\pi}{2N}\right) \sum_{i=1}^{N} \cos^2\left[\frac{n\pi}{N}\left(i - \frac{1}{2}\right)\right] \end{aligned}$$

Noting that

$$\sum_{i=1}^{N} \cos^2\left[\frac{n\pi}{N}\left(i - \frac{1}{2}\right)\right] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \left\{1 + \cos\left[\frac{n\pi}{N}(2i-1)\right]\right\} = \frac{N}{2}$$

we have

$$U_{k(n)} = 2K \sin^2\left(\frac{n\pi}{2N}\right)$$

(b) Express the Hamiltonian in terms of the amplitudes of normal modes $\{\tilde{u}_k\}$, and evaluate the classical partition function. (You may integrate the $\{u_i\}$ from $-\infty$ to $+\infty$).
Before evaluating the classical partition function, lets evaluate the potential energy by first expanding the displacement using the basis of normal modes, as

$$u_j = \sum_{n=1}^{N-1} a_n \cdot \tilde{u}_{k(n)}(j).$$

The expression for the total potential energy is

$$U = \frac{K}{2} \sum_{i=1}^{N} (u_i - u_{i-1})^2 = \frac{K}{2} \sum_{i=1}^{N} \left\{ \sum_{n=1}^{N-1} a_n \left[\tilde{u}_{k(n)}(j) - \tilde{u}_{k(n)}(j-1)\right] \right\}^2 .$$

Since

$$\sum_{j=1}^{N-1} \tilde{u}_{k(n)}(j) \cdot \tilde{u}_{k(m)}(j-1) = \frac{1}{N} \delta_{n,m} \sum_{j=1}^{N-1} \{-\cos[k(n)(2j-1)] + \cos k(n)\} = \delta_{n,m} \cos k(n),$$

the total potential energy has the equivalent forms

$$\begin{aligned} U &= \frac{K}{2} \sum_{i=1}^{N} (u_i - u_{i-1})^2 = K \sum_{n=1}^{N-1} a_n^2 (1 - \cos k(n)) \\ &= \sum_{i=1}^{N-1} a_{k(n)}^2 \varepsilon_{k(n)}^2 = 2K \sum_{i=1}^{N-1} a_{k(n)}^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{2N}\right). \end{aligned}$$

The next step is to change the coordinates of phase space from u_j to a_n. The Jacobian associated with this change of variables is unity, and the classical partition function is now obtained from

$$Z = \frac{1}{\lambda^{N-1}} \int_{-\infty}^{\infty} da_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} da_{N-1} \exp\left[-2\beta K \sum_{n=1}^{N-1} a_n^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{2N}\right)\right]$$

where $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ corresponds to the contribution to the partition function from each momentum coordinate. Performing the Gaussian integrals, we obtain

$$Z = \frac{1}{\lambda^{N-1}} \prod_{n=1}^{N-1} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} da_n \exp\left[-2\beta K a_n^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{2N}\right)\right] \right\}, = \frac{1}{\lambda^{N-1}} \left(\frac{\pi k_B T}{2K}\right)^{\frac{N-1}{2}} \prod_{n=1}^{N-1} \left[\sin\left(\frac{n\pi}{2N}\right)\right]^{-1}.$$

(c) First evaluate $\left\langle |\tilde{u}_k|^2 \right\rangle$, and use the result to calculate $\langle u_i^2 \rangle$. Plot the resulting squared displacement of each particle as a function of its equilibrium position.

The average squared amplitude of each normal mode is

$$\langle a_n^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} da_n \left(a_n^2\right) \exp\left[-2\beta K a_n^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{2N}\right)\right]}{\int_{-\infty}^{\infty} da_n \exp\left[-2\beta K a_n^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{2N}\right)\right]} = \left[4\beta K \sin^2\left(\frac{n\pi}{2N}\right)\right]^{-1} = \frac{k_B T}{4K} \frac{1}{\sin^2\left(\frac{n\pi}{2N}\right)}$$

The variation of the displacement is then given by

$$\langle u_j^2 \rangle = \left\langle \left[\sum_{n=1}^{N-1} a_n \tilde{u}_n(j)\right]^2 \right\rangle = \sum_{n=1}^{N-1} \langle a_n^2 \rangle \tilde{u}_n^2(j) = \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} \langle a_n^2 \rangle \sin^2\left(\frac{n\pi}{N} j\right) = \frac{k_B T}{2KN} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{\sin^2\left(\frac{n\pi}{N} j\right)}{\sin^2\left(\frac{n\pi}{2N}\right)}.$$

The evaluation of the above sum is considerably simplified by considering the combination

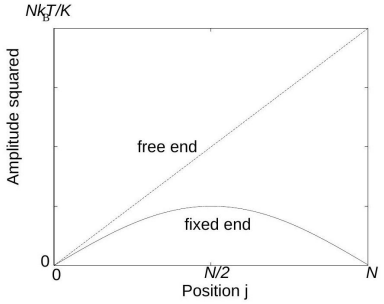
$$\begin{aligned} \langle u_{j+1}^2 \rangle + \langle u_{j-1}^2 \rangle - 2\langle u_j^2 \rangle &= \frac{k_B T}{2KN} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{2\cos\left[\frac{2n\pi}{N} j\right] - \cos\left[\frac{2n\pi}{N}(j+1)\right] - \cos\left[\frac{2n\pi}{N}(j-1)\right]}{1-\cos\left(\frac{n\pi}{N}\right)} \\ &= \frac{k_B T}{2KN} \sum_{n=1}^{N-1} \frac{2\cos\left(\frac{2n\pi}{N} j\right)\left[1-\cos\left(\frac{n\pi}{N}\right)\right]}{1-\cos\left(\frac{n\pi}{N}\right)} = -\frac{k_B T}{KN}, \end{aligned}$$

where we have used $\sum_{n=1}^{N-1} \cos(\pi n/N) = -1$. It is easy to check that subject to the boundary conditions of $\langle u_0^2 \rangle = \langle u_N^2 \rangle = 0$, the solution to the above recursion relation is

$$\langle u_j^2 \rangle = \frac{k_B T}{K} \frac{j(N-j)}{N}$$

(d) How are the results modified if only the first particle is fixed ($u_0 = 0$), while the other end is free ($u_N \neq 0$)? (Note that this is a much simpler problem as the partition function can be evaluated by changing variables to the $N-1$ spring extensions.)

When the last particle is free, the overall potential energy is the sum of the contributions of each spring, i.e. $U = K \sum_{j=1}^{N-1} (u_j - u_{j-1})^2/2$. Thus each extension can be treated independently, and we introduce a new set of independent variables $\Delta u_j \equiv u_j - u_{j-1}$. (In



the previous case, where the two ends are fixed, these variables were not independent.) The partition function can be calculated separately for each spring as

$$Z = \frac{1}{\lambda^{N-1}} \int_{-\infty}^{\infty} du_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} du_{N-1} \exp\left[-\frac{K}{2k_BT}\sum_{j=1}^{N-1}(u_j - u_{j-1})^2\right]$$
$$= \frac{1}{\lambda^{N-1}} \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta u_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta u_{N-1} \exp\left[-\frac{K}{2k_BT}\sum_{j=1}^{N-1}\Delta u_j^2\right] = \left(\frac{2\pi k_BT}{\lambda^2 K}\right)^{(N-1)/2}.$$

For each spring extension, we have

$$\left\langle \Delta u_j^2 \right\rangle = \left\langle (u_j - u_{j-1})^2 \right\rangle = \frac{k_BT}{K}.$$

The displacement

$$u_j = \sum_{i=1}^{j} \Delta u_i$$

is a sum of independent random variables, leading to the variance

$$\left\langle u_j^2 \right\rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^{j} \Delta u_i\right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{j} (\Delta u_i)^2 = \frac{k_BT}{K} j.$$

The results for displacements of open and closed chains are compared in the above figure.

Kardar.prt-6.2 Black hole thermodynamics

According to Bekenstein and Hawking, the entropy of a black hole is proportional to its area A, and given by

$$S = \frac{k_Bc^3}{4G\hbar} A$$

(a) Calculate the escape velocity at a radius R from a mass M using classical mechanics. Find the relationship between the radius and mass of a black hole by setting this escape velocity to the speed of light c. (Relativistic calculations do not modify this result which was originally obtained by Laplace.)

The classical escape velocity is obtained by equating the gravitational energy and the kinetic energy on the surface as,

$$G\frac{Mm}{R} = \frac{mv_E^2}{2}$$

leading to

$$v_E = \sqrt{\frac{2GM}{r}}.$$

Setting the escape velocity to the speed of light, we find

$$R = \frac{2G}{c^2} M$$

For a mass larger than given by this ratio (i.e. $M > c^2R/2G$), nothing will escape from distances closer than R.

(b) Does entropy increase or decrease when two black holes collapse into one? What is the entropy change for the universe (in equivalent number of bits of information), when two solar mass black holes $\left(M_\odot \approx 2 \times 10^{30} \text{ kg}\right)$ coalesce?

When two black holes of mass M collapse into one, the entropy change is

$$\Delta S = S_2 - 2S_1 = \frac{k_Bc^3}{4G\hbar}(A_2 - 2A_1) = \frac{k_Bc^3}{4G\hbar} 4\pi \left(R_2^2 - 2R_1^2\right)$$
$$= \frac{\pi k_Bc^3}{G\hbar}\left[\left(\frac{2G}{c^2}2M\right)^2 - 2\left(\frac{2G}{c^2}M\right)^2\right] = \frac{8\pi G k_B M^2}{c\hbar} > 0.$$

Thus the merging of black holes increases the entropy of the universe.

Consider the coalescence of two solar mass black holes. The entropy change is

$$\Delta S = \frac{8\pi G k_B M_\odot^2}{c\hbar} \approx \frac{8\pi \cdot 6.7\times 10^{-11}\left(\text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{kg}g^2\right)\cdot 1.38\times 10^{-23}(\text{ J/K})\cdot\left(2\times 10^{30}\right)^2\text{ kg}^2}{3\times 10^8(\text{ m/s})\cdot 1.05\times 10^{-34}(\text{ J}\cdot\text{s})} \approx 3\times 10^{54}(\text{ J/K}).$$

In units of bits, the information lost is

$$N_I = \frac{\Delta S \ln 2}{k_B} = 1.5\times 10^{77}$$

(c) The internal energy of the black hole is given by the Einstein relation, $E = Mc^2$. Find the temperature of the black hole in terms of its mass.

Using the thermodynamic definition of temperature $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$, and the Einstein relation $E = Mc^2$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial M}\left[\frac{k_B c^3}{4G\hbar}4\pi\left(\frac{2G}{c^2}M\right)^2\right] = \frac{8\pi k_B G}{\hbar c^3}M, \quad \Longrightarrow \quad T = \frac{\hbar c^3}{8\pi k_B G}\frac{1}{M}.$$

(d) A "black hole" actually emits thermal radiation due to pair creation processes on its event horizon. Find the rate of energy loss due to such radiation.

The (quantum) vacuum undergoes fluctuations in which particle-antiparticle pairs are constantly created and destroyed. Near the boundary of a black hole, sometimes one member of a pair falls into the black hole while the other escapes. This is a hand-waving explanation for the emission of radiation from black holes. The decrease in energy E of a black body of area A at temperature T is given by the Stefan-Boltzmann law,

$$\frac{1}{A}\frac{\partial E}{\partial t} = -\sigma T^4, \quad \text{where} \quad \sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2}$$

(e) Find the amount of time it takes an isolated black hole to evaporate. How long is this time for a black hole of solar mass?

Using the result in part

(d) we can calculate the time it takes a black hole to evaporate. For a black hole

$$A = 4\pi R^2 = 4\pi\left(\frac{2G}{c^2}M\right)^2 = \frac{16\pi G^2}{c^4}M^2, \quad E = Mc^2, \quad \text{and} \quad T = \frac{\hbar c^3}{8\pi k_B G}\frac{1}{M}.$$

Hence

$$\frac{d}{dt}\left(Mc^2\right) = -\frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2}\left(\frac{16\pi G^2}{c^4}M^2\right)\left(\frac{\hbar c^3}{8\pi k_B G}\frac{1}{M}\right)^4$$

which implies that

$$M^2\frac{dM}{dt} = -\frac{\hbar c^4}{15360G^2} \equiv -b$$

This can be solved to give

$$M(t) = \left(M_0^3 - 3bt\right)^{1/3}.$$

The mass goes to zero, and the black hole evaporates after a time

$$\tau = \frac{M_0^3}{3b} = \frac{5120G^2 M\odot^3}{\hbar c^4} \approx 2.2\times 10^{74}s,$$

which is considerably longer than the current age of the universe (approximately $\times 10^{18}s$).

(f) What is the mass of a black hole that is in thermal equilibrium with the current cosmic background radiation at $T = 2.7$ K?

The temperature and mass of a black hole are related by $M = \hbar c^3/(8\pi k_B G T)$. For a black hole in thermal equilibrium with the current cosmic background radiation at $T = 2.7°$K,

$$M \approx \frac{1.05\times 10^{-34}(\text{ J}\cdot\text{s})\left(3\times 10^8\right)^3(\text{ m/s})^3}{8\pi\cdot 1.38\times 10^{-23}(\text{ J/K})\cdot 6.7\times 10^{-11}\left(\text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{kg}^2\right)\cdot 2.7°\text{K}} \approx 4.5\times 10^{22}\text{ kg}.$$

(g) Consider a spherical volume of space of radius R. According to the recently formulated Holographic Principle there is a maximum to the amount of entropy that this volume of space can have, independent of its contents!What is this maximal entropy?

The mass inside the spherical volume of radius R must be less than the mass that would make a black hole that fills this volume. Bring in additional mass (from infinity) inside the volume, so as to make a volume-filling balck hole. Clearly the entropy of the system will increase in the process, and the final entropy, which is the entropy of the black hole is larger than the initial entropy in the volume, leading to the inequality

$$S \leq S_{BH} = \frac{k_B c^3}{4G\hbar} A,$$

where $A = 4\pi R^2$ is the area enclosing the volume. The surprising observation is that the upper bound on the entropy is proportional to area, whereas for any system of particles we expect the entropy to be proportional to N. This should remain valid even at very high temperatures when interactions are unimportant. The 'holographic principle' is an allusion to the observation that it appears as if the degrees of freedom are living on the surface of the system, rather than its volume. It was formulated in the context of string theory which attempts to construct a consistent theory of quantum gravity, which replaces particles as degrees of freedom, with strings.

Kardar.prt-6.3. Quantum harmonic oscillator

Consider a single harmonic oscillator with the Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}, \quad \text{with} \quad p = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dq}$$

(a) Find the partition function Z, at a temperature T, and calculate the energy $\langle \mathcal{H} \rangle$.
The partition function Z, at a temperature T, is given by

$$Z = \operatorname{tr} \rho = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

As the energy levels for a harmonic oscillator are given by

$$\epsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

the partition function is

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n \exp\left[-\beta\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = e^{-\beta\hbar\omega/2} + e^{-3\beta\hbar\omega/2} + \cdots \\ &= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} = \frac{1}{2\,\mathrm{sh}(\beta\hbar\omega/2)}. \end{aligned}$$

The expectation value of the energy is

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \left(\frac{\hbar\omega}{2} \right) \frac{\mathrm{ch}(\beta\hbar\omega/2)}{\mathrm{sh}(\beta\hbar\omega/2)} = \left(\frac{\hbar\omega}{2} \right) \frac{1}{\mathrm{th}(\beta\hbar\omega/2)}$$

(b) Write down the formal expression for the canonical density matrix ρ in terms of the eigenstates ($\{|n\rangle\}$), and energy levels ($\{\epsilon_n\}$) of $\mathcal{H}$.
Using the formal representation of the energy eigenstates, the density matrix ρ is

$$\rho = 2\,\mathrm{sh}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) \left(\sum_n \left| n > \exp\left[-\beta\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] < n \right| \right).$$

In the coordinate representation, the eigenfunctions are in fact given by

$$\langle n|q\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{H_n(\xi)}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2} \right)$$

where

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q$$

with

$$H_n(\xi) = (-1)^n \exp\left(\xi^2\right) \left(\frac{d}{d\xi} \right)^n \exp\left(-\xi^2\right) = \frac{\exp\left(\xi^2\right)}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (-2iu)^n \exp\left(-u^2 + 2i\xi u\right) du$$

For example,

$$H_0(\xi) = 1, \quad \text{and} \quad H_1(\xi) = -\exp\left(\xi^2\right) \frac{d}{d\xi} \exp\left(-\xi^2\right) = 2\xi$$

result in the eigenstates

$$\langle 0|q\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}q^2\right)$$

and

$$\langle 1|q\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}q \cdot \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}q^2\right).$$

Using the above expressions, the matrix elements are obtained as

$$\langle q'|\rho|q\rangle = \sum_{n,n'} \langle q'|n'\rangle \langle n'|\rho|n\rangle \langle n|q\rangle = \frac{\sum\limits_n \exp\left[-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\right] \cdot \langle q'|n\rangle \langle n|q\rangle}{\sum\limits_n \exp\left[-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]}$$
$$= 2\,\mathrm{sh}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cdot \sum_n \exp\left[-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\right] \cdot \langle q'|n\rangle \langle n|q\rangle.$$

(c) Show that for a general operator $A(x)$,

$$\frac{\partial}{\partial x}\exp[A(x)] \neq \frac{\partial A}{\partial x}\exp[A(x)], \quad \text{unless} \quad \left[A, \frac{\partial A}{\partial x}\right] = 0$$

while in all cases

$$\frac{\partial}{\partial x}\,\mathrm{tr}\{\exp[A(x)]\} = \mathrm{tr}\left\{\frac{\partial A}{\partial x}\exp[A(x)]\right\}$$

By definition

$$e^A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}A^n$$

and

$$\frac{\partial e^A}{\partial x} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\frac{\partial A^n}{\partial x}$$

But for a product of n operators,

$$\frac{\partial}{\partial x}(A \cdot A \cdots A) = \frac{\partial A}{\partial x} \cdot A \cdots A + A \cdot \frac{\partial A}{\partial x} \cdots A + \cdots + A \cdot A \cdots \frac{\partial A}{\partial x}.$$

The $\frac{\partial A}{\partial x}$ can be moved through the $A's$ surrounding it only if $\left[A, \frac{\partial A}{\partial x}\right] = 0$, in which case

$$\frac{\partial A}{\partial x} = n\frac{\partial A}{\partial x}A^{n-1}, \quad \text{and} \quad \frac{\partial e^A}{\partial x} = \frac{\partial A}{\partial x}e^A.$$

However, as we can always reorder operators inside a trace, i.e. $\mathrm{tr}(BC) = \mathrm{tr}(CB)$, and

$$\mathrm{tr}\left(A \cdots A \cdots \frac{\partial A}{\partial x} \cdots A\right) = \mathrm{tr}\left(\frac{\partial A}{\partial x} \cdot A^{n-1}\right)$$

and the identity

$$\frac{\partial}{\partial x}\,\mathrm{tr}\left(e^A\right) = \mathrm{tr}\left(\frac{\partial A}{\partial x} \cdot e^A\right)$$

can always be satisfied, independent of any constraint on $\left[A, \frac{\partial A}{\partial x}\right]$.

(d) Note that the partition function calculated in part **(a)** does not depend on the mass m, i.e. $\partial Z/\partial m = 0$. Use this information, along with the result in part (c), to show that

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{m\omega^2 q^2}{2} \right\rangle$$

The expectation values of the kinetic and potential energy are given by

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \mathrm{tr}\left(\frac{p^2}{2m}\rho\right), \quad \text{and} \quad \left\langle \frac{m\omega^2 q^2}{2} \right\rangle = \mathrm{tr}\left(\frac{m\omega^2 q^2}{2}\rho\right).$$

Noting that the expression for the partition function derived in part

(a) is independent of mass, we know that $\partial Z/\partial m = 0$. Starting with $Z = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta\mathcal{H}}\right)$, and differentiating

$$\frac{\partial Z}{\partial m} = \frac{\partial}{\partial m}\,\mathrm{tr}\left(e^{-\beta\mathcal{H}}\right) = \mathrm{tr}\left[\frac{\partial}{\partial m}(-\beta\mathcal{H})e^{-\beta\mathcal{H}}\right] = 0$$

where we have used the result in part (c). Differentiating the Hamiltonian, we find that

$$\mathrm{tr}\left[\beta\frac{p^2}{2m^2}e^{-\beta\mathcal{H}}\right] + \mathrm{tr}\left[-\beta\frac{m\omega^2q^2}{2}e^{-\beta\mathcal{H}}\right] = 0$$

Equivalently,

$$\mathrm{tr}\left[\frac{p^2}{2m}e^{-\beta\mathcal{H}}\right] = \mathrm{tr}\left[\frac{m\omega^2q^2}{2}e^{-\beta\mathcal{H}}\right]$$

which shows that the expectation values of kinetic and potential energies are equal.

(e) Using the results in parts

(d) and (a), or otherwise, calculate $\langle q^2\rangle$. How are the results in Problem #1 modified at low temperatures by inclusion of quantum mechanical effects.

In part

(a) it was found that $\langle\mathcal{H}\rangle = (\hbar\omega/2)(\mathrm{th}(\beta\hbar\omega/2))^{-1}$. Note that $\langle\mathcal{H}\rangle = \langle p^2/2m\rangle + \langle m\omega^2q^2/2\rangle$, and that in part

(d) it was determined that the contribution from the kinetic and potential energy terms are equal. Hence,

$$\langle m\omega^2q^2/2\rangle = \frac{1}{2}(\hbar\omega/2)(\mathrm{th}(\beta\hbar\omega/2))^{-1}$$

Solving for $\langle q^2\rangle$,

$$\langle q^2\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(\mathrm{th}(\beta\hbar\omega/2))^{-1} = \frac{\hbar}{2m\omega}\coth(\beta\hbar\omega/2).$$

While the classical result $\langle q^2\rangle = k_BT/m\omega^2$, vanishes as $T \to 0$, the quantum result saturates at $T = 0$ to a constant value of $\langle q^2\rangle = \hbar/(2m\omega)$. The amplitude of the displacement curves in Problem #1 are effected by exactly the same saturation factors.

(f) In a coordinate representation, calculate $\langle q'|\rho|q\rangle$ in the high temperature limit. One approach is to use the result

$$\exp(\beta A)\exp(\beta B) = \exp\left[\beta(A+B) + \beta^2[A,B]/2 + \mathcal{O}\left(\beta^3\right)\right]$$

Using the general operator identity

$$\exp(\beta A)\exp(\beta B) = \exp\left[\beta(A+B) + \beta^2[A,B]/2 + \mathcal{O}\left(\beta^3\right)\right]$$

the Boltzmann operator can be decomposed in the high temperature limit into those for kinetic and potential energy; to the lowest order as

$$\exp\left(-\beta\frac{p^2}{2m} - \beta\frac{m\omega^2q^2}{2}\right) \approx \exp\left(-\beta p^2/2m\right)\cdot\exp\left(-\beta m\omega^2q^2/2\right).$$

The first term is the Boltzmann operator for an ideal gas. The second term contains an operator diagonalized by $|q>$. The density matrix element

$$\begin{aligned}
< q'|\rho|q > &=< q'\left|\exp\left(-\beta p^2/2m\right)\exp\left(-\beta m\omega^2q^2/2\right)\right|q > \\
&= \int dp' < q'\left|\exp\left(-\beta p^2/2m\right)\right|p' >< p'\left|\exp\left(-\beta m\omega^2q^2/2\right)\right|q > \\
&= \int dp' < q'|p' >< p'|\,q > \exp\left(-\beta p^2/2m\right)\exp\left(-\beta q^2m\omega^2/2\right)
\end{aligned}$$

Using the free particle basis $< q'|p' >= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-iq\cdot p/\hbar}$

$$< q'|\rho|q >= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dp' e^{ip'(q-q')/\hbar}e^{-\beta p'^2/2m}e^{-\beta q^2m\omega^2/2}$$

$$= e^{-\beta q^2m\omega^2/2}\frac{1}{2\pi\hbar}\int dp'\exp\left[-\left(p'\sqrt{\frac{\beta}{2m}} + \frac{i}{2\hbar}\sqrt{\frac{2m}{\beta}}\,(q-q')\right)^2\right]\exp\left(-\frac{1}{4}\frac{2m}{\beta\hbar^2}\,(q-q')^2\right),$$

where we completed the square. Hence

$$< q'|\rho|q >= \frac{1}{2\pi\hbar}e^{-\beta q^2m\omega^2/2}\sqrt{2\pi mk_BT}\exp\left[-\frac{mk_BT}{2\hbar^2}\,(q-q')^2\right].$$

The proper normalization in the high temperature limit is

$$\begin{aligned} Z &= \int dq < q \left| e^{-\beta p^2/2m} \cdot e^{-\beta m\omega^2 q^2/2} \right| q > \\ &= \int dq \int dp' < q \left| e^{-\beta p^2/2m} \right| p' >< p' \left| e^{-\beta m\omega^2 q^2/2} \right| q > \\ &= \int dq \int dp | < q|p > |^2 e^{-\beta p'^2/2m} e^{-\beta m\omega^2 q^2/2} = \frac{k_B T}{\hbar\omega}. \end{aligned}$$

Hence the properly normalized matrix element in the high temperature limit is

$$< q'|\rho|q >_{\lim T\to\infty} = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m\omega^2}{2k_B T} q^2\right) \exp\left[-\frac{mk_B T}{2\hbar^2}\left(q-q'\right)^2\right]$$

(g) At low temperatures, ρ is dominated by low energy states. Use the ground state wave-function to evaluate the limiting behavior of $\langle q'|\rho|q\rangle$ as $T \to 0$.

In the low temperature limit, we retain only the first terms in the summation

$$\rho_{\lim T\to 0} \approx \frac{\left|0 > e^{-\beta\hbar\omega/2} < 0\right| + \left|1 > e^{-3\beta\hbar\omega/2} < 1\right| + \cdots}{e^{-\beta\hbar\omega/2} + e^{-3\beta\hbar\omega/2}}.$$

Retaining only the term for the ground state in the numerator, but evaluating the geometric series in the denominator,

$$< q'|\rho|q >_{\lim T\to 0} \approx < q'|0 >< 0|q > e^{-\beta\hbar\omega/2} \cdot \left(e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}\right)$$

Using the expression for $< q|0 >$ given in part (b),

$$< q'|\rho|q >_{\lim T\to 0} \approx \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}\left(q^2+q^2\right)\right]\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

(h) Calculate the exact expression for $\langle q'|\rho|q\rangle$.

Kardar.prt-6.4 Relativistic Coulomb gas

Consider a quantum system of N positive, and N negative charged relativistic particles in box of volume $V = L^3$. The Hamiltonian is

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{2N} c\,|\vec{p}_i| + \sum_{i<j}^{2N} \frac{e_i e_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

where $e_i = +e_0$ for $i = 1, \cdots N$, and $e_i = -e_0$ for $i = N+1, \cdots 2N$, denote the charges of the particles; $\{\vec{r}_i\}$ and $\{\vec{p}_i\}$ their coordinates and momenta respectively. While this is too complicated a system to solve, we can nonetheless obtain some exact results.

(a) Write down the Schrödinger equation for the eigenvalues $\varepsilon_n(L)$, and (in coordinate space) eigenfunctions $\Psi_n\left(\{\vec{r}_i\}\right)$. State the constraints imposed on $\Psi_n\left(\{\vec{r}_i\}\right)$ if the particles are bosons or fermions?

In the coordinate representation $\vec{p}_i$ is replaced by $-i\hbar\nabla_i$, leading to the Schrödinger equation

$$\left[\sum_{i=1}^{2N} c\,|-i\hbar\nabla_i| + \sum_{i<j}^{2N} \frac{e_i e_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\right] \Psi_n\left(\{\vec{r}_i\}\right) = \varepsilon_n(L)\Psi_n\left(\{\vec{r}_i\}\right).$$

There are N identical particles of charge $+e_0$, and N identical particles of charge $-e_0$. We can examine the effect of permutation operators $P_+$and P_-on these two sets. The symmetry constraints can be written compactly as

$$P_+ P_- \Psi_n\left(\{\vec{r}_i\}\right) = \eta_+^{P_+} \cdot \eta_-^{P_-} \Psi_n\left(\{\vec{r}_i\}\right),$$

where $\eta = +1$ for bosons, $\eta = -1$ for fermions, and $(-1)^P$ denotes the parity of the permutation. Note that there is no constraint associated with exchange of particles with opposite charge.

(b) By a change of scale $\vec{r}_i' = \vec{r}_i/L$, show that the eigenvalues satisfy a scaling relation $\varepsilon_n(L) = \varepsilon_n(1)/L$.

After the change of scale $\vec{r}_i{}' = \vec{r}_i/L$ (and corresponding change in the derivative $\nabla_i{}' = L\nabla_i$), the above Schrödinger equation becomes

$$\left[\sum_{i=1}^{2N} c\left|-i\hbar\frac{\nabla_i'}{L}\right| + \sum_{i<j}^{2N} \frac{e_i e_j}{L\left|\vec{r}_i{}' - \vec{r}_j'\right|}\right] \Psi_n\left(\left\{\frac{\vec{r}_i{}'}{L}\right\}\right) = \varepsilon_n(L)\Psi_n\left(\left\{\frac{\vec{r}_i'}{L}\right\}\right).$$

The coordinates in the above equation are confined to a box of unit size. We can regard it as the Schrödinger equation in such a box, with wave-functions $\Psi_n'\left(\{\vec{r}_i\}\right) = \Psi_n\left(\{\vec{r}_i'/L\}\right)$. The corresponding eigenvalues are

$\varepsilon_n(1) = L\varepsilon_n(L)$ (obtained after multiplying both sides of the above equation by L We thus obtain the scaling relation

$$\varepsilon_n(L) = \frac{\varepsilon_n(1)}{L}$$

(c) Using the formal expression for the partition function $Z(N,V,T)$, in terms of the eigenvalues $\{\varepsilon_n(L)\}$, show that Z does not depend on T and V separately, but only on a specific scaling combination of them.

The formal expression for the partition function is

$$Z(N,V,T) = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta\mathcal{H}}\right) = \sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n(L)}{k_BT}\right)$$
$$= \sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n(1)}{k_BTL}\right),$$

where we have used the scaling form of the energy levels. Clearly, in the above sum T and L always occur in the combination TL. Since $V = L^3$, the appropriate scaling variable is VT^3, and

$$Z(N,V,T) = \mathcal{Z}\left(N, VT^3\right)$$

(d) Relate the energy E, and pressure P of the gas to variations of the partition function. Prove the exact result $E = 3PV$. - The average energy in the canonical ensemble is given by

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = k_BT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = k_BT^2\left(3VT^2\right)\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial\left(VT^3\right)} = 3k_BVT^4\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial\left(VT^3\right)}.$$

The free energy is $F = -k_BT\ln Z$, and its variations are $dF = -SdT - PdV + \mu dN$. Hence the gas pressure is given by

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_BT\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = k_BT^4\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial\left(VT^3\right)}.$$

The ratio of the above expressions gives the exact identity $E = 3PV$.

(e) The Coulomb interaction between charges in in d-dimensional space falls off with separation as $e_ie_j/\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|^{d-2}$. (In $d = 2$ there is a logarithmic interaction.) In what dimension d can you construct an exact relation between E and P for non-relativistic particles (kinetic energy $\sum_i \vec{p}_i^{\,2}/2m$)? What is the corresponding exact relation between energy and pressure?

The above exact result is a consequence of the simple scaling law relating the energy eigenvalues $\varepsilon_n(L)$ to the system size. We could obtain the scaling form in part

(b) since the kinetic and potential energies scaled in the same way. The kinetic energy for nonrelativistic particles $\sum_i \vec{p}_i^{\,2}/2m = -\sum_i \hbar^2\nabla_i^2/2m$, scales as $1/L^2$ under the change of scale $\vec{r}_i{}' = \vec{r}_i/L$, while the interaction energy $\sum_{i<j}^{2N} e_ie_j/\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|^{d-2}$ in d space dimensions scales as $1/L^{d-2}$. The two forms will scale the same way in $d = 4$ dimensions, leading to

$$\varepsilon_n(L) = \frac{\varepsilon_n(1)}{L^2}.$$

The partition function now has the scaling form

$$Z\left(N, V = L^4, T\right) = \mathcal{Z}\left(N, \left(TL^2\right)^2\right) = \mathcal{Z}\left(N, VT^2\right).$$

Following steps in the previous part, we obtain the exact relationship $E = 2PV$.

(f) Why are the above 'exact' scaling laws not expected to hold in dense (liquid or solid) Coulomb mixtures?

The scaling results were obtained based on the assumption of the existence of a single scaling length L, relevant to the statistical mechanics of the problem. This is a good approximation in a gas phase. In a dense (liquid or solid) phase, the short-range repulsion between particles is expected to be important, and the particle size a is another relevant length scale which will enter in the solution to the Schrödinger equation, and invalidate the scaling results.

Kardar.prt-6.5 The virial theorem

The virial theorem is a consequence of the invariance of the phase space for a system of N (classical or quantum) particles under canonical transformations, such as a change of scale. In the following, consider N particles with coordinates $\{\vec{q}_i\}$, and conjugate momenta $\{\vec{p}_i\}$ (with $i = 1, \cdots, N$), and subject to a Hamiltonian $\mathcal{H}\left(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{q}_i\}\right)$.

(a) Classical version: Write down the expression for the classical partition function, $Z \equiv Z[\mathcal{H}]$. Show that it is invariant under the rescaling $\vec{q}_1 \to \lambda\vec{q}_1, \vec{p}_1 \to \vec{p}_1/\lambda$ of a pair of conjugate variables, i.e. $Z[\mathcal{H}_\lambda]$ is independent of λ, where $\mathcal{H}_\lambda$ is the Hamiltonian obtained after the above rescaling.

The classical partition function is obtained by appropriate integrations over phase space as

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \left(\prod_i d^3p_i d^3q_i \right) e^{-\beta\mathcal{H}}$$

The rescaled Hamiltonian $\mathcal{H}_\lambda = \mathcal{H}\left(\vec{p}_1/\lambda, \{\vec{p}_{i\neq 1}\}, \lambda\vec{q}_1, \{\vec{q}_{i\neq 1}\}\right)$ leads to a rescaled partition function

$$Z[\mathcal{H}_\lambda] = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \left(\prod_i d^3p_i d^3q_i \right) e^{-\beta\mathcal{H}_\lambda}$$

which reduces to

$$Z[\mathcal{H}_\lambda] = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \left(\lambda^3 d^3p_1'\right)\left(\lambda^{-3} d^3q_1'\right) \left(\prod_i d^3p_i d^3q_i \right) e^{-\beta\mathcal{H}} = Z,$$

under the change of variables $\vec{q}_1' = \lambda\vec{q}_1, \vec{p}_1' = \vec{p}_1/\lambda$.

(b) Quantum mechanical version: Write down the expression for the quantum partition function. Show that it is also invariant under the rescalings $\vec{q}_1 \to \lambda\vec{q}_1, \vec{p}_1 \to \vec{p}_1/\lambda$, where $\vec{p}_i$ and $\vec{q}_i$ are now quantum mechanical operators. (Hint: start with the time-independent Schrödinger equation.)

Using the energy basis

$$Z = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta\mathcal{H}}\right) = \sum_n e^{-\beta E_n},$$

where E_n are the energy eigenstates of the system, obtained from the Schrödinger equation

$$\mathcal{H}\left(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{q}_i\}\right)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle,$$

where $|\psi_n\rangle$ are the eigenstates. After the rescaling transformation, the corresponding equation is

$$\mathcal{H}\left(\vec{p}_1/\lambda, \{\vec{p}_{i\neq 1}\}, \lambda\vec{q}_1, \{\vec{q}_{i\neq 1}\}\right)\left|\psi_n^{(\lambda)}\right\rangle = E_n^{(\lambda)}\left|\psi_n^{(\lambda)}\right\rangle.$$

In the coordinate representation, the momentum operator is $\vec{p}_i = -i\hbar\partial/\partial\vec{q}_i$, and therefore $\psi_\lambda\left(\{\vec{q}_i\}\right) = \psi\left(\{\lambda\vec{q}_i\}\right)$ is a solution of the rescaled equation with eigenvalue $E_n^{(\lambda)} = E_n$. Since the eigen-energies are invariant under the transformation, so is the partition function which is simply the sum of corresponding exponentials.

(c) Now assume a Hamiltonian of the form

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\overrightarrow{p_i}^2}{2m} + V\left(\{\vec{q}_i\}\right)$$

Use the result that $Z[\mathcal{H}_\lambda]$ is independent of λ to prove the virial relation

$$\left\langle \frac{\vec{p}_1^2}{m} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V}{\partial\vec{q}_1} \cdot \overrightarrow{q_1} \right\rangle$$

where the brackets denote thermal averages.

Differentiating the free energy with respect to λ at $\lambda = 1$, we obtain

$$0 = \left.\frac{\partial \ln Z_\lambda}{\partial\lambda}\right|_{\lambda=1} = -\beta\left\langle \left.\frac{\partial H_\lambda}{\partial\lambda}\right|_{\lambda=1} \right\rangle = -\beta\left\langle -\frac{\vec{p}_1^2}{m} + \frac{\partial V}{\partial\vec{q}_1}\cdot\vec{q}_1 \right\rangle,$$

i.e.,

$$\left\langle \frac{\vec{p}_1^2}{m} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V}{\partial\vec{q}_1}\cdot\vec{q}_1 \right\rangle$$

(d) The above relation is sometimes used to estimate the mass of distant galaxies. The stars on the outer boundary of the G-8.333 galaxy have been measured to move with velocity $v \approx 200$ km/s. Give a numerical estimate of the ratio of the G-8.333's mass to its size.

The virial relation applied to a gravitational system gives

$$\langle mv^2 \rangle = \left\langle \frac{GMm}{R} \right\rangle$$

Assuming that the kinetic and potential energies of the starts in the galaxy have reached some form of equilibrium gives

$$\frac{M}{R} \approx \frac{v^2}{G} \approx 6 \times 10^{20} \text{ kg/m}.$$

Feigelman.TestExam.th.2024-5/8 Quantum corrections

Single quantum particle with a mass m is bound between walls with a distance L between them. Temperature T is high in the sense that $T \gg \hbar^2/mL^2$. Find quantum corrections to the "equation of state" which determine dependence of pressure on temperature $P(T)$.

13.1.9 Problems on quantum statistical mechanics 2

Kardar.prt-6.6 Electron spin

The Hamiltonian for an electron in a magnetic field $\vec{B}$ is $\mathcal{H} = -\mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}$, where $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, and $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, are the Pauli spin operators, and μ_B is the Bohr magneton.

(a) In the quantum canonical ensemble evaluate the density matrix if $\vec{B}$ is along the z direction.
By definition,

$$\rho = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H})}{\operatorname{tr}\exp(-\beta\mathcal{H})}$$

Noting that for any $i = 1, 2, 3, \sigma_i^2 = I$, we get,

$$\exp(a\sigma_i) = \left(1 + \frac{1}{2!}a^2 + \frac{1}{4!}a^4 + \cdots\right) I + \left(a + \frac{1}{3!}a^3 + \frac{1}{5!}a^5 + \cdots\right)\sigma_i = \operatorname{ch} a I + \operatorname{sh} a\sigma_i,$$

and thus

$$\operatorname{tr}\exp(a\sigma_i) = \operatorname{tr}(\operatorname{ch} a I + \operatorname{sh} a\sigma_i) = 2\operatorname{ch} a,$$

as the Pauli matrices are traceless. Hence in the case $\vec{B} = B\hat{z}$,

$$\rho = \frac{\exp(\beta\mu_B\sigma_z B)}{2\operatorname{ch}(\beta\mu_B B)} = \frac{\operatorname{ch}(\beta\mu_B B)\, I + \operatorname{sh}(\beta\mu_B B)\,\sigma_z}{2\operatorname{ch}(\beta\mu_B B)} = \frac{1}{2\operatorname{ch}(\beta\mu_B B)} \begin{pmatrix} e^{\beta\mu_B B} & 0 \\ 0 & e^{-\beta\mu_B B} \end{pmatrix}.$$

(b) Repeat the calculation assuming that $\vec{B}$ points along the x-direction.
For $\vec{B} = B\hat{x}$,

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\exp(-\beta\mathcal{H})}{\operatorname{tr}\exp(-\beta\mathcal{H})} = \frac{\exp(\beta\mu_B\sigma_x B)}{2\operatorname{ch}(\beta\mu_B B)} \\ &= \frac{\operatorname{ch}(\beta\mu_B B)\, I + \operatorname{sh}(\beta\mu_B B)\,\sigma_x}{2\operatorname{ch}(\beta\mu_B B)} = \begin{pmatrix} 1/2 & \operatorname{th}(\beta\mu_B B)/2 \\ \operatorname{th}(\beta\mu_B B)/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

(c) Calculate the average energy in each of the above cases.
Note that

$$\operatorname{tr}\sigma_i \exp(a\sigma_i) = \operatorname{tr}(\operatorname{ch} a\sigma_i + \operatorname{sh} a I) = 2\operatorname{sh} a,$$

so that for $\mathcal{H} = -\mu_B B\sigma_i$,

$$\frac{\operatorname{tr}\mathcal{H}\rho}{\operatorname{tr}\rho} = \frac{\operatorname{tr}[-\mu_B B\sigma_i \exp(\beta\mu_B\sigma_i B)]}{\operatorname{tr}[\exp(\beta\mu_B\sigma_i B)]} = \frac{-2\mu_B B\operatorname{sh}(\beta\mu_B B)}{2\operatorname{ch}(\beta\mu_B B)} = -\mu_B B\operatorname{th}(\beta\mu_B B),$$

independent of the direction of $\vec{B}$.

Kardar.prt-6.7 Quantum rotor

Consider a rotor in two dimensions with

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2}{d\theta^2}, \quad \text{and} \quad 0 \le \theta < 2\pi$$

(a) Find the eigenstates and energy levels of the system.
Solving,

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2}{d\theta^2}\psi(\theta) = E\psi(\theta)$$

we get,

$$\psi(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\pm i\sqrt{\frac{2IE}{\hbar^2}}\theta\right)$$

Imposing $\psi(\theta) = \psi(\theta + 2\pi)$, we finally obtain,

$$\psi_n(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(in\theta), \quad E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2I}, \quad n\text{: integer.}$$

(b) Write the expression for the density matrix $\langle\theta'|\rho|\theta\rangle$ in a canonical ensemble of temperature T, and evaluate its low and high temperature limits.

Defining, $Z = \operatorname{tr} e^{-\beta\mathcal{H}}$,

$$\rho = \frac{1}{Z}\sum_n |n\rangle e^{-\beta\hbar^2 n^2/2I}\langle n|$$

and,

$$\langle\theta'|\rho|\theta\rangle = \frac{1}{2\pi}\frac{\sum_n e^{in\left(\theta-\theta'\right)}e^{-\beta\hbar^2 n^2/2I}}{\sum_n e^{-\beta\hbar^2 n^2/2I}}.$$

In the low temperature limit $\left(\hbar^2\beta/2I \gg 1\right)$ the ground state dominates. In other words, since $e^{-\beta\hbar^2/2I} \ll 1$, to leading order the contributions come from the states with $n = 0$ and $n = \pm 1$, resulting in

$$\langle\theta'|\rho|\theta\rangle \approx \frac{1}{2\pi}\frac{\left[1 + 2e^{-2\hbar^2/2I}\cos\left(\theta - \theta'\right) + \cdots\right]}{\left[1 + 2e^{-2\hbar^2/2I} + \cdots\right]} \approx \frac{1}{2\pi}\left[1 - 4e^{-2\hbar^2/2I}\sin^2\frac{\theta - \theta'}{2} + \cdots\right].$$

In the high temperature limit $\left(\hbar^2\beta/2I \ll 1\right)$, by taking $x = n\sqrt{\hbar^2\beta/2I}$ we may write,

$$\begin{aligned}
\sum_n e^{-\beta\hbar^2 n^2/2I} &\to \sqrt{\frac{2I}{\hbar^2\beta}}\int dx e^{-x^2} \\
\sum_n e^{in\left(\theta-\theta'\right)}e^{-\beta\hbar^2 n^2/2I} &\to \sqrt{\frac{2I}{\hbar^2\beta}}\int dx e^{-x^2}e^{i\sqrt{\frac{2I}{\hbar^2\beta}}\left(\theta-\theta'\right)x} \\
&= \sqrt{\frac{2I}{\hbar^2\beta}}e^{-I\left(\theta-\theta'\right)^2/2\beta\hbar^2}\int dx e^{-x^2},
\end{aligned}$$

and,

$$\langle\theta'|\rho|\theta\rangle \approx \frac{1}{2\pi}e^{-\frac{I\left(\theta-\theta'\right)^2}{2\beta\hbar^2}}$$

Note that this expression is valid as long as $(\theta - \theta') \sim \sqrt{\hbar^2\beta/2I} \ll 1$, since this is our scale of coarse graining. That's why the ρ matrix element for $\theta - \theta' = 2\pi$ is different from that for $\theta - \theta' = 0$ in this approximation; it simply doesn't apply for $\Delta\theta \sim 1$.

Kardar.prt-6.8 Quantum mechanical entropy

A quantum mechanical system (defined by a Hamiltonian $\mathcal{H}$), at temperature T, is described by a density matrix $\rho(t)$, which has an associated entropy $S(t) = -\operatorname{tr}\rho(t)\ln\rho(t)$.

(a) Write down the time evolution equation for the density matrix, and calculate dS/dt.

The time evolution of the density operator is given by the Heisenberg equation

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = i\hbar[\rho, \mathcal{H}]$$

leading to

$$\frac{dS}{dt} = i\hbar\operatorname{tr}\{(1 + \rho)[\rho, \mathcal{H}]\} = i\hbar\{\operatorname{tr}(\rho\mathcal{H}) - \operatorname{tr}(\mathcal{H}\rho) + \operatorname{tr}(\rho \in \mathcal{H}) - \operatorname{tr}(\rho\mathcal{H}\rho)\} = 0$$

since the trace of a product is invariant under cyclic permutations.

(b) Using the method of Lagrange multipliers, find the density operator $\rho_{\max}$ which maximizes the functional $S[\rho]$, subject to the constraint of fixed average energy $\langle\mathcal{H}\rangle = \operatorname{tr}\rho\mathcal{H} = E$.

In order to satisfy the two constraints, normalization and constant average energy, written respectively as

$$\operatorname{tr}\rho = 1 \quad \text{and} \quad \langle \mathcal{H} \rangle = \operatorname{tr}\rho\mathcal{H} = E$$

we construct the functional

$$S(t) = \operatorname{tr}\rho[-\ln\rho - \alpha - \beta\mathcal{H}] + \alpha + \beta E,$$

where α and β are Lagrange multipliers. Extremizing the above expression with respect to ρ results in

$$\left.\frac{\partial S}{\partial \rho}\right|_{\rho=\rho_{\max}} = -\ln\rho_{\max} - \alpha - \beta\mathcal{H} - 1 = 0.$$

The solution to this equation is

$$\ln\rho_{\max} = -(\alpha+1) - \beta\mathcal{H}$$

which can be rewritten as

$$\rho_{\max} = C\exp(-\beta\mathcal{H}), \quad \text{where} \quad C = e^{-(\alpha+1)}.$$

(c) Show that the solution to part
(b) is stationary, i.e. $\partial\rho_{\max}/\partial t = 0$.
The density obtained in part
(b) is stationary, as the commutator of $\mathcal{H}$ with any function of $\mathcal{H}$ vanishes, implying, in particular,

$$\frac{\partial\rho_{\max}}{\partial t} = 0$$

Kardar.prt-6.9 Ortho/para-hydrogen

Hydrogen molecules can exist in ortho and para states.
(a) The two electrons of H_2 in para-hydrogen form a singlet (antisymmetric) state. The orbital angular momentum can thus only take even values; i.e.

$$\mathcal{H}_p = \frac{\hbar^2}{2I}\ell(\ell+1)$$

where $\ell = 0, 2, 4, \cdots$. Calculate the rotational partition function of para-hydrogen, and evaluate its low and high temperature limits.
Since there are $2\ell+1$ states for each ℓ,

$$Z_p = \sum_{\ell:\text{ even}} (2\ell+1)e^{-\beta\hbar^2\ell(\ell+1)/2I} = \sum_{n=0}^{\infty}(4n+1)e^{-\beta\hbar^2 n(2n+1)/I}$$

In the low temperature limit, only the first few terms matter, and to leading order

$$Z_p \approx 1 + 5e^{-3\beta\hbar^2/I}$$

In the high temperature limit,

$$\begin{aligned} Z_p = \sum_{n=0}^{\infty}(4n+1)e^{-\beta\hbar^2 n(2n+1)/I} &\approx \frac{I}{\beta\hbar^2}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-2\left(\sqrt{\frac{\beta}{I}}\hbar n\right)^2} 4\left(\sqrt{\frac{\beta}{I}}\hbar n\right)\left(\sqrt{\frac{\beta}{I}}\hbar\right) \\ &= \frac{I}{\beta\hbar^2}\int_0^{\infty} 4xe^{-2x^2}dx = \frac{I}{\beta\hbar^2}. \end{aligned}$$

(b) In ortho-hydrogen the electrons are in a triply degenerate symmetric state, hence

$$\mathcal{H}_o = \frac{\hbar^2}{2I}\ell(\ell+1)$$

with $\ell = 1, 3, 5, \cdots$. Calculate the rotational partition function of ortho-hydrogen, and evaluate its low and high temperature limits.
Since there are $2\ell+1$ states for each ℓ, and a 3 -fold degeneracy in the spin state,

$$Z_o = 3\sum_{\ell:\text{ odd}} (2\ell+1)e^{-\beta\hbar^2\ell(\ell+1)/2I} = 3\sum_{n=0}^{\infty}(4n+3)e^{-\beta\hbar^2(n+1)(2n+1)/I}$$

In the low temperature limit, only the first few terms matter, and to leading order

$$Z_o \approx 9e^{-\beta\hbar^2/I}$$

In the high temperature limit,

$$Z_o = \sum_{n=0}^{\infty}(4n+3)e^{-\beta\hbar^2(n+1)(2n+1)/I} \approx \frac{3I}{\beta\hbar^2}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-2\left(\sqrt{\frac{\beta}{I}}\hbar n\right)^2} 4\left(\sqrt{\frac{\beta}{I}}\hbar n\right)\left(\sqrt{\frac{\beta}{I}}\hbar\right)$$
$$= \frac{3I}{\beta\hbar^2}\int_0^{\infty} 4xe^{-2x^2}dx = \frac{3I}{\beta\hbar^2}.$$

(c) For an equilibrium gas of N hydrogen molecules calculate the partition function. (Hint: Sum over contributions from mixtures of N_p para- and $N_o = N - N_p$ ortho-hydrogen particles. Ignore vibrational degrees of freedom.)

$$Z = \sum_{N_p}\frac{1}{(N-N_p)!N_p!}Z_p^{N_p}Z_o^{N-N_p} = \frac{1}{N!}\left(Z_o + Z_p\right)^N,$$

which is what we should expect.

(d) Write down the expression for the rotational contribution to the internal energy $\langle E_{\text{rot.}}\rangle$, and comment on its low and high temperature limits.

Actually, due to small transition rates between ortho- and para-hydrogen, in most circumstances the mixture is not in equilibrium.

$$\langle E_{rot}\rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = -N\frac{\partial\ln\left(Z_0+Z_p\right)}{\partial\beta}.$$

In the low energy limit,

$$Z_0 + Z_p \approx 1 + 9e^{-\beta\hbar^2/I},$$

giving up to leading order,

$$\langle E_{rot}\rangle \approx \frac{9N\hbar^2}{I}e^{-\beta\hbar^2/I}.$$

In the high energy limit,

$$Z_0 + Z_p \approx \frac{4I}{\beta\hbar^2}$$

giving,

$$\langle E_{rot}\rangle \approx Nk_BT,$$

which is what we expect since we have 2 rotational degrees of freedom. 10. van Leeuwen's theorem: Consider a gas of charged particles subject to a general Hamiltonian of the form

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N}\frac{\overrightarrow{p_i}^2}{2m} + U\left(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_N\right)$$

In an external magnetic field, $\vec{B}$, the canonical momenta, $\vec{p}_n$, are replaced with $\vec{p}_n - e\vec{A}$, where $\vec{A}$ is the vector potential, $\vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A}$. Show that if quantum effects are ignored, the thermodynamics of the problem is independent of $\vec{B}$.

Ignoring quantum effects and taking the coarse graining scale to be h,

$$Z = \sum_{\mu_s} e^{-\beta\mathcal{H}(\mu_s)} = \int\prod_{n=1}^{N}\frac{d^3\vec{p}_n d^3\vec{q}_n}{h^3}e^{-\beta\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i{}^2}{2m}+U(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_N)\right]}$$

Now with a magnetic field,

$$Z(\vec{B}) = \sum_{\mu_s} e^{-\beta\mathcal{H}(\mu_s)} = \int\prod_{n=1}^{N}\frac{d^3\vec{p}_n d^3\vec{q}_n}{h^3}e^{-\beta\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{\left(\vec{p}_i-e\vec{A}\right)^2}{2m}+U(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_N)\right]}$$
$$= \int\prod_{n=1}^{N}\frac{d^3\vec{p}'_n d^3\vec{q}_n}{h^3}e^{-\beta\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}'_i}{2m}+U(\vec{q}_1,\cdots,\vec{q}_N)\right]},$$

for $\vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A}$, where we have defined $\vec{p}' = \vec{p} - e\vec{A}$. Hence we see that classically,

$$Z(\vec{B}) = Z(\overrightarrow{0})$$

so the thermodynamics of the problem is independent of $\vec{B}$.

13.1.10 Problems on quantum statistical mechanics 3

Kardar.prt-7.1 Identical particle pair

Let $Z_1(m)$ denote the partition function for a single quantum particle of mass m in a volume V.
(a) Calculate the partition function of two such particles, if they are bosons, and also if they are (spinless) fermions.

A two particle wave function is constructed from one particle states k_1, and k_2. Depending on the statistics of the two particles, we have

Bosons:

$$|k_1,k_2\rangle_B = \begin{cases} \left(|k_1\rangle|k_2\rangle + |k_2\rangle|k_1\rangle\right)/\sqrt{2} & \text{for } k_1 \neq k_2 \\ |k_1\rangle|k_2\rangle & \text{for } k_1 = k_2 \end{cases}$$

Fermions:

$$|k_1,k_2\rangle_F = \begin{cases} \left(|k_1\rangle|k_2\rangle - |k_2\rangle|k_1\rangle\right)/\sqrt{2} & \text{for } k_1 \neq k_2 \\ \text{no state} & \text{for } k_1 = k_2 \end{cases} .$$

For the Boson system, the partition function is given by

$$\begin{aligned} Z_2^B &= \operatorname{tr}\left(e^{-\beta H}\right) = \sum_{k_1,k_2} \langle k_1,k_2|e^{-\beta H}|k_1,k_2\rangle_B \\ &= \sum_{k_1>k_2} \frac{\langle k_1|\langle k_2| + \langle k_2|\langle k_1|}{\sqrt{2}} e^{-\beta H} \frac{|k_1\rangle|k_2\rangle + |k_2\rangle|k_1\rangle}{\sqrt{2}} + \sum_k \langle k|\langle k|e^{-\beta H}|k\rangle|k\rangle \\ &= \sum_{k_1>k_2} \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\left(k_1^2+k_2^2\right)\right] + \sum_k \exp\left(-\frac{2\beta\hbar^2k^2}{2m}\right) \\ &= \frac{1}{2}\sum_{k_1,k_2} \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\left(k_1^2+k_2^2\right)\right] + \frac{1}{2}\sum_k \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2k^2}{m}\right), \end{aligned}$$

and thus

$$Z_2^B = \frac{1}{2}\left[Z_1^2(m) + Z_1\left(\frac{m}{2}\right)\right]$$

For the Fermion system,

$$\begin{aligned} Z_2^F &= \operatorname{tr}\left(e^{-\beta H}\right) = \sum_{k_1,k_2} \langle k_1,k_2|e^{-\beta H}|k_1,k_2\rangle_F \\ &= \sum_{k_1>k_2} \frac{\langle k_1|\langle k_2| - \langle k_2|\langle k_1|}{\sqrt{2}} e^{-\beta H} \frac{|k_1\rangle|k_2\rangle - |k_2\rangle|k_1\rangle}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{1}{2}\sum_{k_1,k_2} \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\left(k_1^2+k_2^2\right)\right] - \frac{1}{2}\sum_k \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2k^2}{m}\right), \end{aligned}$$

and thus

$$Z_2^F = \frac{1}{2}\left[Z_1^2(m) - Z_1\left(\frac{m}{2}\right)\right]$$

Note that classical Boltzmann particles have a partition function

$$Z_2^{\text{classical}} = \frac{1}{2}Z_1(m)^2$$

(b) Use the classical approximation $Z_1(m) = V/\lambda^3$ with $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$. Calculate the corrections to the energy E, and the heat capacity C, due to Bose or Fermi statistics.

If the system is non-degenerate, the correction term is much smaller than the classical term, and

$$\begin{aligned} \ln Z_2^{\pm} &= \ln\left\{\left[Z_1(m)^2 \pm Z_1(m/2)\right]/2\right\} \\ &= 2\ln Z_1(m) + \ln\left\{1 \pm \frac{Z_1(m/2)}{Z_1(m)^2}\right\} - \ln 2 \\ &\approx 2\ln Z_1(m) \pm \frac{Z_1(m/2)}{Z_1(m)^2} - \ln 2 \end{aligned}$$

Using

$$Z_1(m) = \frac{V}{\lambda(m)^3}, \quad \text{where} \quad \lambda(m) \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

we can write

$$\ln Z_2^{\pm} \approx \ln Z_2^{\text{Classical}} \pm \frac{\lambda(m)^3}{V}\left(\frac{\lambda(m)}{\lambda(m/2)}\right)^3 = \ln Z_2^{\text{Classical}} \pm 2^{-3/2}\frac{\lambda(m)^3}{V}$$
$$\implies \Delta \ln Z_2^{\pm} = \pm 2^{-3/2}\frac{h^3}{V\left(2\pi m k_B T\right)^{3/2}} = \pm 2^{-3/2}\frac{h^3\beta^{3/2}}{V(2\pi m)^{3/2}}$$

Thus the energy differences are

$$\Delta E^{\pm} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\Delta \ln Z_2 = \mp\frac{3}{2^{5/2}}\frac{h^3\beta^{3/2}}{V(2\pi m)^{3/2}} = \mp\frac{3}{2^{5/2}}k_B T\left(\frac{\lambda^3}{V}\right)$$

resulting in heat capacity differences of

$$\Delta C_V^{\pm} = \left.\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right|_V = \pm\frac{3}{2^{7/2}}\frac{h^3 k_B}{V\left(2\pi m k_B T\right)^{3/2}} = \pm\frac{3}{2^{7/2}}k_B\left(\frac{\lambda^3}{V}\right).$$

This approximation holds only when the thermal volume is much smaller than the volume of the gas where the ratio constitutes a small correction.

(c) At what temperature does the approximation used above break down? - The approximation is invalid if the correction terms are comparable to the first term. This occurs when the thermal wavelength becomes comparable to the size of the box, i.e. for

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \geq L \sim V^{1/3}, \quad \text{or} \quad T \leq \frac{h^2}{2\pi m k_B L^2}.$$

Kardar.prt-7.2 Generalized ideal gas

Consider a gas of non-interacting identical (spinless) quantum particles with an energy spectrum $\varepsilon = |\vec{p}/\hbar|^s$, contained in a box of "volume" V in d dimensions.

(a) Calculate the grand potential $\mathcal{G}_\eta = -k_B T \ln \mathcal{Q}_\eta$, and the density $n = N/V$, at a chemical potential μ. Express your answers in terms of s, d, and $f_m^\eta(z)$, where $z = e^{\beta\mu}$, and

$$f_m^\eta(z) = \frac{1}{\Gamma(m)}\int_0^\infty \frac{dx x^{m-1}}{z^{-1}e^x - \eta}.$$

(Hint: Use integration by parts on the expression for $\ln \mathcal{Q}_\eta$.)

(b) Find the ratio PV/E, and compare it to the classical result obtained previously.

(c) For fermions, calculate the dependence of E/N, and P, on the density $n = N/V$, at zero temperature. (Hint: $f_m(z) \to (\ln z)^m/m$!as $z \to \infty$.)

(d) For bosons, find the dimension $d_\ell(s)$, below which there is no Bose condensation. Is there condensation for $s = 2$ at $d = 2$?

title

The grand partition function is given by
Fermions:

$$Q_F = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N}\sum_{\{n_\nu\}} e^{-\beta\sum_\nu n_\nu\varepsilon_\nu} = \prod_\nu \sum_{n_\nu=0}^{1} e^{\beta(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu} = \prod_\nu\left[1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_\nu)}\right].$$

Bosons:

$$Q_B = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N}\sum_{\{n_\nu\}} e^{-\beta\sum_\nu n_\nu\varepsilon_\nu} = \prod_\nu \sum_{\{n_\nu\}} e^{\beta(\mu-\varepsilon_\nu)n_\nu} = \prod_\nu\left[1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_\nu)}\right]^{-1}.$$

Hence we obtain

$$\ln Q_\eta = -\eta\sum_\nu \ln\left[1 - \eta e^{\beta(\mu-\varepsilon_\nu)}\right]$$

where $\eta = +1$ for bosons, and $\eta = -1$ for fermions.
Changing the summation into an integration in d-dimensions yields

$$\sum_\nu \to \int d^d n \to \frac{V}{(2\pi)^d}\int d^d k = \frac{V S_d}{(2\pi)^d}\int k^{d-1}dk$$

where

$$S_d = \frac{2\pi^{d/2}}{(d/2-1)!}$$

Then

$$\begin{aligned}\ln Q_\eta &= -\eta \frac{VS_d}{(2\pi)^d}\int k^{d-1}dk \ln\left[1-\eta e^{\beta(\mu-\varepsilon_\nu)}\right] \\ &= -\eta \frac{VS_d}{(2\pi)^d}\int k^{d-1}dk \ln\left[1-\eta z e^{-\beta k^s}\right]\end{aligned}$$

where

$$z \equiv e^{\beta\mu}$$

Introducing a new variable

$$x \equiv \beta k^s, \quad \to \quad k = \left(\frac{x}{\beta}\right)^{1/s}, \quad \text{and} \quad dk = \frac{1}{s}\left(\frac{x}{\beta}\right)^{1/s-1}\frac{dx}{\beta},$$

results in

$$\ln Q_\eta = -\eta \frac{VS_d}{(2\pi)^d}\frac{\beta^{-d/s}}{s}\int dx x^{d/s-1}\ln\left(1-\eta z e^{-x}\right)$$

Integrating by parts,

$$\ln Q_\eta = \frac{VS_d}{(2\pi)^d}\frac{\beta^{-d/s}}{d}\int dx x^{d/s}\frac{ze^{-x}}{1-\eta z e^{-x}} = \frac{VS_d}{(2\pi)^d}\frac{\beta^{-d/s}}{d}\int dx \frac{x^{d/s}}{z^{-1}e^x-\eta}.$$

Finally,

$$\ln Q_\eta = \frac{VS_d}{(2\pi)^d}\beta^{-d/s}\Gamma\left(\frac{d}{s}+1\right)\cdot f^\eta_{d/s+1}(z)$$

where

$$f^\eta_n(z) \equiv \frac{1}{\Gamma(n)}\int dx \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x-\eta}$$

Using similar notation, the total particle number is obtained as

$$\begin{aligned}N &= \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)}\ln Q_\eta\Big|_\beta = -\eta\frac{VS_d}{(2\pi)^d}\frac{\beta^{d/s}}{s}\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)}\int dx x^{d/s-1}\ln\left(1-\eta z e^{-x}\right) \\ &= \frac{VS_d}{(2\pi)^d}\frac{\beta^{d/s}}{s}\int dx \frac{x^{d/s-1}ze^{-x}}{1-\eta z e^{-x}} = \frac{VS_d}{(2\pi)^d}\frac{\beta^{d/s}}{s}z\int dx\frac{x^{d/s-1}}{z^{-1}e^{-x}-\eta}\end{aligned}$$

and thus

$$n = \frac{N}{V} = \frac{S_d}{(2\pi)^d s}\left(k_B T\right)^{d/s}\Gamma\left(\frac{d}{s}\right)\cdot f^\eta_{d/s}(z)$$

title

The gas pressure is given by

$$PV = -k_B T\ln Q_\eta = \frac{VS_d}{(2\pi)^d}\frac{\left(k_B T\right)^{d/s+1}}{d}\Gamma\left(\frac{d}{s}+1\right)\cdot f_{d/s+1}(z).$$

Note that since $\ln Q_\eta \propto \beta^{-d/s}$,

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Q_\eta\Big|_z = -\frac{d}{s}\frac{\ln Q_\eta}{\beta} = -\frac{d}{s}k_B T\ln Q_\eta, \quad \implies \quad \frac{PV}{E} = \frac{s}{d}$$

which is the same result obtained classically.

title

For fermions at low T,

$$\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\varepsilon_F)}+1} \approx \theta\left(\varepsilon-\varepsilon_F\right), \quad \Longrightarrow \quad f_n(z) \approx \frac{\left(\beta\varepsilon_F\right)^n}{n\Gamma(n)}$$

resulting in

$$E \approx \frac{VS_d}{(2\pi)^d}\frac{\varepsilon_F^{d/s+1}}{d}, \quad PV \approx \frac{VS_d}{(2\pi)^d}\frac{\varepsilon_F^{d/s+1}}{s}, \quad n \approx \frac{S_d}{(2\pi)^d}\frac{\varepsilon_F^{d/s}}{s}$$

Hence, we obtain

$$\frac{E}{N} \approx \frac{1}{n}\cdot\frac{S_d}{(2\pi)^d}\frac{\varepsilon_F^{d/s+1}}{d} \approx \frac{s}{d}\varepsilon_F \propto n^{s/d}, \quad \text{and}$$
$$P \propto \varepsilon_F^{d/s+1} \propto n^{s/d+1}.$$

title

To see if Bose-Einstein condensation occurs, check whether a density n can be found such that $z = z_{\max} = 1$. Since $f^+_{d/s}(z)$ is a monotonic function of z for $0 \le z \le 1$, the maximum value for the right hand side of the equation for $n = N/V$, given in part
(a) is

$$\frac{S_d}{(2\pi)^d s}\left(k_BT\right)^{d/s}\Gamma\left(\frac{d}{s}\right)f^+_{d/s}(1)$$

If this value is larger than n, we can always find $z < 1$ that satisfies the above equation. If this value is smaller than n, then the remaining portion of the particles should condense into the ground state. Thus the question is whether $f^+_{d/s}(1)$ diverges at $z = 1$, where

$$f^+_{d/s}\left(z_{\max}=1\right) = \frac{1}{\Gamma(d/s)}\int dx\frac{x^{d/s-1}}{e^x-1}$$

The integrand may diverge near $x = 0$; the contribution for $x \sim 0$ is

$$\int_0^{\varepsilon} dx\frac{x^{d/s-1}}{e^x-1} \simeq \int_0^{\varepsilon} dx x^{d/s-2},$$

which converges for $d/s - 2 > -1$, or $d > s$. Therefore, Bose-Einstein condensation occurs for $d > s$. For a two dimensional gas, $d = s = 2$, the integral diverges logarithmically, and hence Bose-Einstein condensation does not occur.

Kardar.prt-7.3 Pauli paramagnetism

Calculate the contribution of electron spin to its magnetic susceptibility as follows. Consider non-interacting electrons, each subject to a Hamiltonian

$$\mathcal{H}_1 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \mu_0\vec{\sigma}\cdot\vec{B}$$

where $\mu_0 = e\hbar/2mc$, and the eigenvalues of $\vec{\sigma}\cdot\vec{B}$ are $\pm B$.
(The orbital effect, $\vec{p} \to \vec{p} - e\vec{A}$, has been ignored.)
(a) Calculate the grand potential $\mathcal{G}_- = -k_BT\ln\mathcal{Q}_-$, at a chemical potential μ.
The energy of the electron gas is given by

$$E \equiv \sum_p E_p\left(n_p^+, n_p^-\right),$$

where $n_p^{\pm}(= 0 \text{ or } 1)$, denote the number of particles having $\pm$ spins and momentum p, and

$$E_p\left(n_p^+, n_p^-\right) \equiv \left(\frac{p^2}{2m} - \mu_0B\right)n_p^+ + \left(\frac{p^2}{2m} + \mu_0B\right)n_p^-$$
$$= \left(n_p^+ + n_p^-\right)\frac{p^2}{2m} - \left(n_p^+ - n_p^-\right)\mu_0B.$$

The grand partition function of the system is

$$\begin{aligned}
Q &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp(-\beta\mu N) \sum_{\left\{n_p^+, n_p^-\right\}}^{N=\sum_p \left(n_p^+ + n_p^-\right)} \exp\left[-\beta E_p\left(n_p^+, n_p^-\right)\right] \\
&= \sum_{\left\{n_p^+, n_p^-\right\}} \exp\left[\beta\mu\left(n_p^+ + n_p^-\right) - \beta E_p\left(n_p^+, n_p^-\right)\right] \\
&= \prod_p \sum_{\left\{n_p^+, n_p^-\right\}} \exp\left\{\beta\left[\left(\mu - \mu_0 B - \frac{p^2}{2m}\right) n_p^+ + \left(\mu + \mu_0 B - \frac{p^2}{2m}\right) n_p^-\right]\right\} \\
&= \prod_p \left\{1 + \exp\left[\beta\left(\mu - \mu_0 B - \frac{p^2}{2m}\right)\right]\right\} \cdot \left\{1 + \exp\left[\beta\left(\mu + \mu_0 B - \frac{p^2}{2m}\right)\right]\right\} \\
&= Q_0\left(\mu + \mu_0 B\right) \cdot Q_0\left(\mu - \mu_0 B\right),
\end{aligned}$$

where

$$Q_0(\mu) \equiv \prod_p \left\{1 + \exp\left[\beta\left(\mu - \frac{p^2}{2m}\right)\right]\right\}$$

Thus

$$\ln Q = \ln\left\{Q_0\left(\mu + \mu_0 B\right)\right\} + \ln\left\{Q_0\left(\mu - \mu_0 B\right)\right\}$$

Each contribution is given by

$$\begin{aligned}
\ln Q_0(\mu) &= \sum_p \ln\left(1 + \exp\left[\beta\left(\mu - \frac{p^2}{2m}\right)\right]\right) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \ln\left(1 + ze^{-\beta\frac{p^2}{2m}}\right) \\
&= \frac{V}{h^3} \frac{4\pi m}{\beta} \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int dx \sqrt{x} \ln\left(1 + ze^{-x}\right), \quad \text{where} \quad z \equiv e^{\beta\mu},
\end{aligned}$$

and integrating by parts yields

$$\ln Q_0(\mu) = V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{3} \int dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x + 1} = \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}^-(z)$$

The total grand free energy is obtained from

$$\ln Q(\mu) = \frac{V}{\lambda^3}\left[f_{5/2}^-\left(ze^{\beta\mu_0 B}\right) + f_{5/2}^-\left(ze^{-\beta\mu_0 B}\right)\right]$$

as

$$G = -k_B T \ln Q(\mu) = -k_B T \frac{V}{\lambda^3}\left[f_{5/2}^-\left(ze^{\beta\mu_0 B}\right) + f_{5/2}^-\left(ze^{-\beta\mu_0 B}\right)\right]$$

(b) Calculate the densities $n_+ = N_+/V$, and $n_- = N_-/V$, of electrons pointing parallel and antiparallel to the field.

The number densities of electrons with up or down spins is given by

$$\frac{N_\pm}{V} = z\frac{\partial}{\partial z} \ln Q_\pm = \frac{V}{\lambda^3} f_{3/2}^-\left(ze^{\pm\beta\mu_0 B}\right)$$

where we used

$$z\frac{\partial}{\partial z} f_n^-(z) = f_{n-1}^-(z)$$

The total number of electrons is the sum of these, i.e.

$$N = N_+ + N_- = \frac{V}{\lambda^3}\left[f_{3/2}^-\left(ze^{\beta\mu_0 B}\right) + f_{3/2}^-\left(ze^{-\beta\mu_0 B}\right)\right]$$

(c) Obtain the expression for the magnetization $M = \mu_0\left(N_+ - N_-\right)$, and expand the result for small B.

The magnetization is related to the difference between numbers of spin up and down electrons as

$$M = \mu_0\left(N_+ - N_-\right) = \mu_0 \frac{V}{\lambda^3}\left[f_{3/2}^-\left(ze^{\beta\mu_0 B}\right) - f_{3/2}^-\left(ze^{-\beta\mu_0 B}\right)\right]$$

Expanding the results for small B, gives

$$f_{3/2}^{-}\left(ze^{\pm\beta\mu_0 B}\right) \approx f_{3/2}^{-}\left[z\left(1\pm\beta\mu_0 B\right)\right] \approx f_{3/2}^{-}(z) \pm z\cdot\beta\mu_0 B\frac{\partial}{\partial z}f_{3/2}^{-}(z),$$

which results in

$$M = \mu_0\frac{V}{\lambda^3}\left(2\beta\mu_0 B\right)\cdot f_{1/2}^{-}(z) = \frac{2\mu_0^2}{k_B T}\frac{V}{\lambda^3}\cdot B\cdot f_{1/2}^{-}(z).$$

(d) Sketch the zero field susceptibility $\chi(T) = \partial M/\,\partial B|_{B=0}$, and indicate its behavior at low and high temperatures.

The magnetic susceptibility is

$$\chi \equiv \left.\frac{\partial M}{\partial B}\right|_{B=0} = \frac{2\mu_0^2}{k_B T}\frac{V}{\lambda^3}\cdot f_{1/2}^{-}(z)$$

with z given by,

$$N = 2\frac{V}{\lambda^3}\cdot f_{3/2}^{-}(z).$$

In the low temperature limit, $(\ln z = \beta\mu \to \infty)$

$$f_n^{-}(z) = \frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty dx\frac{x^{n-1}}{1+e^{x-\ln(z)}} \underset{T\to 0}{\Gamma(n)} \int_0^{\ln(z)} dx x^{n-1} = \frac{[\ln(z)]^n}{n\Gamma(n)},$$

$$N = 2\frac{V}{\lambda^3}\cdot\frac{4(\ln z)^{3/2}}{3\sqrt{\pi}}, \quad \Longrightarrow \quad \ln z = \left(\frac{3N\sqrt{\pi}}{8V}\lambda^3\right)^{2/3},$$

$$\chi = \frac{4\mu_0^2 V}{\sqrt{\pi}k_B T\lambda^3}\cdot\left(\frac{3N\sqrt{\pi}}{8V}\lambda^3\right)^{1/3} = \frac{2\mu_o^2 V}{k_B T\lambda^2}\cdot\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{1/3} = \frac{4\pi m\mu_0^2 V}{h^2}\cdot\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{1/3}.$$

Their ratio of the last two expressions gives

$$\left.\frac{\chi}{N}\right|_{T\to 0} = \frac{\mu_0^2}{k_B T}\frac{f_{1/2}^{-}}{f_{3/2}^{-}} = \frac{3\mu_0^2}{2k_B T}\frac{1}{\ln(z)} = \frac{3\mu_0^2}{2k_B T}\frac{1}{\beta\varepsilon_F} = \frac{3\mu_0^2}{2k_B T_F}.$$

In the high temperature limit $(z \to 0)$,

$$f_n(z) \underset{z\to 0}{\to} \frac{z}{\Gamma(n)}\int_0^\infty dx x^{n-1}e^{-x} = z$$

and thus

$$N_{\beta\to 0}\frac{2V}{\lambda^3}\cdot z, \quad \Longrightarrow \quad z \approx \frac{N}{2V}\cdot\lambda^3 = \frac{N}{2V}\cdot\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2} \to 0$$

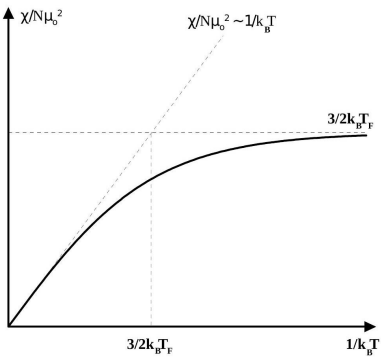
which is consistent with $\beta \to 0$. Using this result,

$$\chi \approx \frac{2\mu_0^2 V}{k_B T\lambda^3}\cdot z = \frac{N\mu_0^2}{k_B T}$$

The result

$$\left(\frac{\chi}{N}\right)_{T\to\infty} = \frac{\mu_0^2}{k_B T}$$

is known as the Curie susceptibility.



(e) Estimate the magnitude of χ/N for a typical metal at room temperature.
Since $T_{\text{Room}} \ll T_F \approx 10^4 K$, we can take the low T limit for χ(see(d)), and

$$\frac{\chi}{N} = \frac{3\mu_0^2}{2k_B T_F} \approx \frac{3 \times \left(9.3 \times 10^{-24}\right)^2}{2 \times 1.38 \times 10^{-23}} \approx 9.4 \times 10^{-24} \text{ J/T}^2$$

where we used

$$\mu_0 = \frac{eh}{2mc} \simeq 9.3 \times 10^{-24} \text{ J/T}$$

Kardar.prt-7.4 Freezing of He^3

At low temperatures He^3 can be converted from liquid to solid by application of pressure. A peculiar feature of its phase boundary is that $(dP/dT)_{\text{melting}}$ is negative at temperatures below 0.3 K $[(dP/dT)_m \approx -30$ atm K^{-1} at $T \approx 0.1$ K]. We will use a simple model of liquid and solid phases of He^3 to account for this feature.

(a) In the solid phase, the He^3 atoms form a crystal lattice. Each atom has nuclear spin of 1/2. Ignoring the interaction between spins, what is the entropy per particle s_s, due to the spin degrees of freedom?
Entropy of solid He^3 comes from the nuclear spin degeneracies, and is given by

$$s_s = \frac{S_s}{N} = \frac{k_B \ln\left(2^N\right)}{N} = k_B \ln 2$$

(b) Liquid He^3 is modelled as an ideal Fermi gas, with a volume of 46Å^3 per atom. What is its Fermi temperature T_F, in degrees Kelvin?
The Fermi temperature for liquid ^{3}He may be obtained from its density as

$$\begin{aligned} T_F &= \frac{\varepsilon_F}{k_B} = \frac{h^2}{2mk_B}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \\ &\approx \frac{\left(6.7 \times 10^{-34}\right)^2}{2 \cdot \left(6.8 \times 10^{-27}\right)\left(1.38 \times 10^{-23}\right)}\left(\frac{3}{8\pi \times 46 \times 10^{-30}}\right)^{2/3} \approx 9.2 \text{ K}. \end{aligned}$$

(c) How does the heat capacity of liquid He^3 behave at low temperatures? Write down an expression for C_V in terms of N, T, k_B, T_F, up to a numerical constant, that is valid for $T \ll T_F$.
The heat capacity comes from the excited states at the fermi surface, and is given by

$$C_V = k_B \frac{\pi^2}{6} k_B T D\left(\varepsilon_F\right) = \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T \frac{3N}{2k_B T_F} = \frac{\pi^2}{4} N k_B \frac{T}{T_F}.$$

(d) Using the result in (c), calculate the entropy per particle s_ℓ, in the liquid at low temperatures. For $T \ll T_F$, which phase (solid or liquid) has the higher entropy?
The entropy can be obtained from the heat capacity as

$$C_V = \frac{TdS}{dT}, \quad \Rightarrow \quad s_\ell = \frac{1}{N}\int_0^T \frac{C_V dT}{T} = \frac{\pi^2}{4} k_B \frac{T}{T_F}$$

As $T \to 0$, $s_\ell \to 0$, while s_s remains finite. This is an unusual situation in which the solid has more entropy than the liquid!(The finite entropy is due to treating the nuclear spins as independent. There is actually a weak coupling between spins which causes magnetic ordering at a much lower temperature, removing the finite entropy.)

(e) By equating chemical potentials, or by any other technique, prove the ClausiusClapeyron equation $(dP/dT)_{\text{melting}} = \left(s_\ell - s_s\right)/\left(v_\ell - v_s\right)$, where v_ℓ and v_s are the volumes per particle in the liquid and solid phases respectively.
The Clausius-Clapeyron equation can be obtained by equating the chemical potentials at the phase boundary,

$$\mu_\ell(T,P) = \mu_s(T,P), \quad \text{and} \quad \mu_\ell(T+\Delta T, P+\Delta P) = \mu_s(T+\Delta T, P+\Delta P).$$

Expanding the second equation, and using the thermodynamic identities

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\frac{S}{N}, \text{ and } \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{N}$$

results in

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{melting}} = \frac{s_\ell - s_s}{v_\ell - v_s}$$

(f) It is found experimentally that $v_\ell - v_s = 3\text{Å}^3$ per atom. Using this information, plus the results obtained in previous parts, estimate $(dP/dT)_{\text{melting}}$ at $T \ll T_F$.

The negative slope of the phase boundary results from the solid having more entropy than the liquid, and can be calculated from the Clausius-Clapeyron relation

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{melting}} = \frac{s_\ell - s_s}{v_\ell - v_s} \approx k_B \frac{\frac{\pi^2}{4}\left(\frac{T}{T_F}\right) - \ln 2}{v_\ell - v_s}.$$

Using the values, $T = 0.1$ K, $T_F = 9.2$JK, and $v_\ell - v_s = 3\text{Å}^3$, we estimate

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{melting}} \approx -2.7 \times 10^6 \text{ Pa}^\circ\text{K}^{-1}$$

in reasonable agreement with the observations.

Kardar.prt-7.5 Non-interacting fermions

Consider a grand canonical ensemble of non-interacting fermions with chemical potential μ. The one-particle states are labelled by a wavevector $\vec{k}$, and have energies $\mathcal{E}(\vec{k})$.

(a) What is the joint probability $P\left(\left\{n_{\vec{k}}\right\}\right)$, of finding a set of occupation numbers $\left\{n_{\vec{k}}\right\}$, of the one-particle states?

In the grand canonical ensemble with chemical potential μ, the joint probability of finding a set of occupation numbers $\left\{n_{\vec{k}}\right\}$, for one-particle states of energies $\mathcal{E}(\vec{k})$ is given by the Fermi distribution

$$P\left(\left\{n_{\vec{k}}\right\}\right) = \prod_{\vec{k}} \frac{\exp\left[\beta(\mu - \mathcal{E}(\vec{k}))n_{\vec{k}}\right]}{1 + \exp[\beta(\mu - \mathcal{E}(\vec{k}))]}, \quad \text{where} \quad n_{\vec{k}} = 0 \text{ or } 1, \quad \text{for each } \vec{k}.$$

(b) Express your answer to part

(a) in terms of the average occupation numbers $\left\{\left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_-\right\}$. - The average occupation numbers are given by

$$\left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_- = \frac{\exp[\beta(\mu - \mathcal{E}(\vec{k}))]}{1 + \exp[\beta(\mu - \mathcal{E}(\vec{k}))]}$$

from which we obtain

$$\exp[\beta(\mu - \mathcal{E}(\vec{k}))] = \frac{\left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_-}{1 - \left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_-}$$

This enables us to write the joint probability as

$$P\left(\left\{n_{\vec{k}}\right\}\right) = \prod_{\vec{k}} \left[\left(\left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_-\right)^{n_{\vec{k}}} \left(1 - \left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_-\right)^{1-n_{\vec{k}}}\right].$$

(c) A random variable has a set of ℓ discrete outcomes with probabilities p_n, where $n = 1, 2, \cdots, \ell$. What is the entropy of this probability distribution? What is the maximum possible entropy?

A random variable has a set of ℓ discrete outcomes with probabilities p_n. The entropy of this probability distribution is calculated from

$$S = -k_B \sum_{n=1}^{\ell} p_n \ln p_n$$

The maximum entropy is obtained if all probabilities are equal, $p_n = 1/\ell$, and given by $S_{\max} = k_B \ln \ell$.

(d) Calculate the entropy of the probability distribution for fermion occupation numbers in part (b), and comment on its zero temperature limit.

Since the occupation numbers of different one-particle states are independent, the corresponding entropies are additive, and given by

$$S = -k_B \sum_{\vec{k}} \left[\left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_- \ln \left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_- + \left(1 - \left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_-\right) \ln \left(1 - \left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_-\right)\right]$$

In the zero temperature limit all occupation numbers are either 0 or 1. In either case the contribution to entropy is zero, and the fermi system at $T = 0$ has zero entropy.

(e) Calculate the variance of the total number of particles $\left\langle N^2\right\rangle_c$, and comment on its zero temperature behavior.

The total number of particles is given by $N = \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}}$. Since the occupation numbers are independent

$$\left\langle N^2\right\rangle_c = \sum_{\vec{k}} \left\langle n_{\vec{k}}^2\right\rangle_c = \sum_{\vec{k}} \left(\left\langle n_{\vec{k}}^2\right\rangle_- - \left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_-^2 \right) = \sum_{\vec{k}} \left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_- \left(1 - \left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_- \right),$$

since $\left\langle n_{\vec{k}}^2\right\rangle_- = \left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_-$. Again, since at $T=0, \left\langle n_{\vec{k}}\right\rangle_- = 0$ or 1, the variance $\left\langle N^2\right\rangle_c$ vanishes.

(f) The number fluctuations of a gas is related to its compressibility κ_T, and number density $n = N/V$, by

$$\left\langle N^2\right\rangle_c = Nnk_BT\kappa_T$$

Give a numerical estimate of the compressibility of the fermi gas in a metal at $T = 0$ in units of $\text{Å}^3\text{eV}^{-1}$.

To obtain the compressibility from $\left\langle N^2\right\rangle_c = Nnk_BT\kappa_T$, we need to examine the behavior at small but finite temperatures. At small but finite T, a small fraction of states around the fermi energy have occupation numbers around 1/2. The number of such states is roughly Nk_BT/ε_F, and hence we can estimate the variance as

$$\left\langle N^2\right\rangle_c = Nnk_BT\kappa_T \approx \frac{1}{4} \times \frac{Nk_BT}{\varepsilon_F}$$

The compressibility is then approximates as

$$\kappa_T \approx \frac{1}{4n\varepsilon_F}$$

where $n = N/V$ is the density. For electrons in a typical metal $n \approx 10^{29}m^{-3} \approx 0.1\text{Å}^3$, and $\varepsilon_F \approx 5\text{eV} \approx 5 \times 10^{4\circ}\text{K}$, resulting in

$$\kappa_T \approx 0.5\text{Å}^3 eV^{-1}$$

13.1.11 Problems on quantum statistical mechanics 4

Kardar.prt-7.6 Stoner ferromagnetism

The conduction electrons in a metal can be treated as a gas of fermions of spin 1/2 (with up/down degeneracy), and density $n = N/V$. The Coulomb repulsion favors wave functions which are antisymmetric in position coordinates, thus keeping the electrons apart. Because of the full (position and spin) antisymmetry of fermionic wave functions, this interaction may be approximated by an effective spin-spin coupling which favors states with parallel spins. In this simple approximation, the net effect is described by an interaction energy

$$U = \alpha \frac{N_+N_-}{V}$$

where $N_+$and $N_- = N - N_+$are the numbers of electrons with up and down spins, and V is the volume. (The parameter α is related to the scattering length a by $\alpha = 4\pi\hbar^2 a/m$.)

(a) The ground state has two fermi seas filled by the spin up and spin down electrons. Express the corresponding fermi wavevectors $k_{\text{F}\pm}$ in terms of the densities $n_\pm = N_\pm/V$.

In the ground state, all available wavevectors are filled up in a sphere. Using the appropriate density of states, the corresponding radii of $k_{\text{F}\pm}$ are calculated as

$$N_\pm = V \int\limits_{k<k_{\text{F}\pm}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = V \int\limits_0^{k_{\text{F}\pm}} \frac{4\pi}{(2\pi)^3} k^2 dk = \frac{Vk_{\text{F}\pm}^3}{6\pi^2}$$

leading to

$$k_{\text{F}\pm} = \left(6\pi^2 n_\pm\right)^{1/3}$$

(b) Calculate the kinetic energy density of the ground state as a function of the densities $n_\pm$, and fundamental constants. - For each Fermi sea, the kinetic energy is given by

$$E_{\text{kin. }\pm} = V \int\limits_{k<k_{\text{F}\pm}} \frac{\hbar^2k^2}{2m} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = V \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{k_{\text{F}\pm}^5}{5}$$

where m is the mass of the electron. The total kinetic energy density is thus equal to

$$\frac{E_{\text{kin}}}{V} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{10\pi^2} \left(k_{F+}^5 + k_{F-}^5\right) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{5} \left(6\pi^2\right)^{2/3} \left(n_+^{5/3} + n_-^{5/3}\right).$$

(c) Assuming small deviations $n_\pm = n/2 \pm \delta$ from the symmetric state, expand the kinetic energy to fourth order in δ.

Using the expansion

$$(x+\delta)^{5/3} = x^{5/3} + \frac{5}{3}x^{2/3}\delta + \frac{10}{9}x^{-1/3}\frac{\delta^2}{2} - \frac{10}{27}x^{-4/3}\frac{\delta^3}{6} + \frac{40}{81}x^{-7/3}\frac{\delta^4}{24} + \mathcal{O}\left(\delta^5\right),$$

the kinetic energy calculated in the previous part can be written as

$$\frac{E_{kin}}{V} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{6}{5}\left(6\pi^2\right)^{2/3}\left[\left(\frac{n}{2}\right)^{5/3} + \frac{5}{9}\left(\frac{n}{2}\right)^{-1/3}\delta^2 + \frac{5}{243}\left(\frac{n}{2}\right)^{-7/3}\delta^4 + \mathcal{O}\left(\delta^6\right)\right]$$

(d) Express the spin-spin interaction density U/V in terms of n and δ. Find the critical value of α_c, such that for $\alpha > \alpha_c$ the electron gas can lower its total energy by spontaneously developing a magnetization. (This is known as the Stoner instability.)

The interaction energy density is

$$\frac{U}{V} = \alpha n_+ n_- = \alpha\left(\frac{n}{2}+\delta\right)\left(\frac{n}{2}-\delta\right) = \alpha\frac{n^2}{4} - \alpha\delta^2.$$

The total energy density has the form

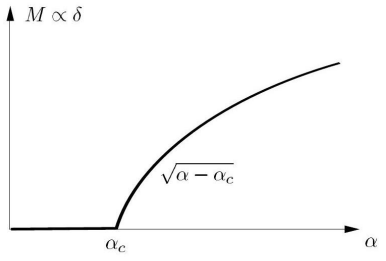
$$\frac{E}{V} = \frac{E_0 + \alpha n^2/4}{V} + \left[\frac{4}{3}\left(3\pi^2\right)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}n^{-1/3} - \alpha\right]\delta^2 + \mathcal{O}\left(\delta^4\right).$$

When the second order term in δ is negative, the electron gas has lower energy for finite δ, i.e. it acquires a spontaneous magnetization. This occurs for

$$\alpha > \alpha_c = \frac{4}{3}\left(3\pi^2\right)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}n^{-1/3}.$$

(e) Explain qualitatively, and sketch the behavior of the spontaneous magnetization as a function of α.

For $\alpha > \alpha_c$, the optimal value of δ is obtained by minimizing the energy density. Since the coefficient of the fourth order term is positive, and the optimal δ goes to zero continuously as $\alpha \to \alpha_c$; the minimum energy is obtained for a value of $\delta^2 \propto (\alpha - \alpha_c)$. The magnetization is proportional to δ, and hence grows in the vicinity of α_c as $\sqrt{\alpha - \alpha_c}$, as sketched below.



****

Kardar.prt-7.7 Boson magnetism

Consider a gas of non-interacting spin 1 bosons, each subject to a Hamiltonian

$$\mathcal{H}_1\left(\vec{p}, s_z\right) = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \mu_0 s_z B$$

where $\mu_0 = e\hbar/mc$, and s_z takes three possible values of $(-1, 0, +1)$. (The orbital effect, $\vec{p} \to \vec{p} - e\vec{A}$, has been ignored.)

(a) In a grand canonical ensemble of chemical potential μ, what are the average occupation numbers $\left\{\left\langle n_+(\vec{k})\right\rangle, \left\langle n_0(\vec{k})\right\rangle, \left\langle n_-(\vec{k})\right\rangle\right\}$, of one-particle states of wavenumber $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$?

(b) Calculate the average total numbers $\{N_+, N_0, N_-\}$, of bosons with the three possible values of s_z in terms of the functions $f_m^+(z)$.

(c) Write down the expression for the magnetization $M(T,\mu) = \mu_0\left(N_+ - N_-\right)$, and by expanding the result for small B find the zero field susceptibility $\chi(T,\mu) = \partial M/\,\partial B\big|_{B=0}$.

title

Average occupation numbers of the one-particle states in the grand canonical ensemble of chemical potential μ, are given by the Bose-Einstein distribution

$$\begin{aligned} n_s(\vec{k}) &= \frac{1}{e^{\beta[\mathcal{H}(s)-\mu]}-1}, \quad (\text{ for } s=-1,0,1) \\ &= \frac{1}{\exp\left[\beta\left(\frac{p^2}{2m}-\mu_0 sB\right)-\beta\mu\right]-1} \end{aligned}$$

title

- The total numbers of particles with spin s are given by

$$N_s = \sum_{\{\vec{k}\}} n_s(\vec{k}), \quad \Longrightarrow \quad N_s = \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3k \frac{1}{\exp\left[\beta\left(\frac{p^2}{2m}-\mu_0 sB\right)-\beta\mu\right]-1}.$$

After a change of variables, $k \equiv x^{1/2}\sqrt{2mk_BT}/h$, we get

$$N_s = \frac{V}{\lambda^3} f^+_{3/2}\left(ze^{\beta\mu_0 sB}\right),$$

where

$$f^+_m(z) \equiv \frac{1}{\Gamma(m)}\int_0^\infty \frac{dx x^{m-1}}{z^{-1}e^x-1}, \quad \lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad z \equiv e^{\beta\mu}$$

title

The magnetization is obtained from

$$\begin{aligned} M(T,\mu) &= \mu_0\left(N_+ - N_-\right) \\ &= \mu_0\frac{V}{\lambda^3}\left[f^+_{3/2}\left(ze^{\beta\mu_0 B}\right) - f^+_{3/2}\left(ze^{-\beta\mu_0 sB}\right)\right]. \end{aligned}$$

Expanding the result for small B gives

$$f^+_{3/2}\left(ze^{\pm\beta\mu_0 B}\right) \approx f^+_{3/2}\left(z\left[1\pm\beta\mu_0 B\right]\right) \approx f^+_{3/2}(z) \pm z\cdot\beta\mu_0 B\frac{\partial}{\partial z}f^+_{3/2}(z).$$

Using $z df^+_m(z)/dz = f^+_{m-1}(z)$, we obtain

$$M = \mu_0\frac{V}{\lambda^3}\left(2\beta\mu_0 B\right)\cdot f^+_{1/2}(z) = \frac{2\mu_0^2}{k_BT}\frac{V}{\lambda^3}\cdot B\cdot f^+_{1/2}(z),$$

and

$$\chi \equiv \left.\frac{\partial M}{\partial B}\right|_{B=0} = \frac{2\mu_0^2}{k_BT}\frac{V}{\lambda^3}\cdot f^+_{1/2}(z)$$

To find the behavior of $\chi(T,n)$, where $n = N/V$ is the total density, proceed as follows:
(d) For $B=0$, find the high temperature expansion for $z(\beta,n) = e^{\beta\mu}$, correct to second order in n. Hence obtain the first correction from quantum statistics to $\chi(T,n)$ at high temperatures. - In the high temperature limit, z is small. Use the Taylor expansion for $f^+_m(z)$ to write the total density $n(B=0)$, as

$$\begin{aligned} n(B=0) &= \left.\frac{N_+ + N_0 + N_-}{V}\right|_{B=0} = \frac{3}{\lambda^3}f^+_{3/2}(z) \\ &\approx \frac{3}{\lambda^3}\left(z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \cdots\right). \end{aligned}$$

Inverting the above equation gives

$$z = \left(\frac{n\lambda^3}{3}\right) - \frac{1}{2^{3/2}}\left(\frac{n\lambda^3}{3}\right)^2 + \cdots$$

The susceptibility is then calculated as

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{2\mu_0^2}{k_BT}\frac{V}{\lambda^3}\cdot f^+_{1/2}(z),\\ \chi/N &= \frac{2\mu_0^2}{k_BT}\frac{1}{n\lambda^3}\left(z+\frac{z^2}{2^{1/2}}+\cdots\right)\\ &= \frac{2\mu_0^2}{3k_BT}\left[1+\left(-\frac{1}{2^{3/2}}+\frac{1}{2^{1/2}}\right)\left(\frac{n\lambda^3}{3}\right)+O\left(n^2\right)\right].\end{aligned}$$

(e) Find the temperature $T_c(n, B = 0)$, of Bose-Einstein condensation. What happens to $\chi(T, n)$ on approaching $T_c(n)$ from the high temperature side?

Bose-Einstein condensation occurs when $z = 1$, at a density

$$n = \frac{3}{\lambda^3}f^+_{3/2}(1)$$

or a temperature

$$T_c(n) = \frac{h^2}{2\pi m k_B}\left(\frac{n}{3\zeta_{3/2}}\right)^{2/3},$$

where $\zeta_{3/2} \equiv f^+_{3/2}(1) \approx 2.61$. Since $\lim_{z\to 1} f^+_{1/2}(z) = \infty$, the susceptibility $\chi(T, n)$ diverges on approaching $T_c(n)$ from the high temperature side.

(f) What is the chemical potential μ for $T < T_c(n)$, at a small but finite value of B? Which one-particle state has a macroscopic occupation number?

Since $n_s(\vec{k}, B) = \left[z^{-1}e^{\beta\mathcal{E}_s(\vec{k},B)} - 1\right]^{-1}$ is a positive number for all $\vec{k}$ and s_z, μ is bounded above by the minimum possible energy, i.e.

$$\text{for} \quad T < T_c, \quad \text{and } B \text{ finite}, \quad ze^{\beta\mu_0 B} = 1, \quad \Longrightarrow \quad \mu = -\mu_0 B.$$

Hence the macroscopically occupied one particle state has $\vec{k} = 0$, and $s_z = +1$.

(g) Using the result in
(f), find the spontaneous magnetization,

$$\bar{M}(T, n) = \lim_{B\to 0} M(T, n, B)$$

Contribution of the excited states to the magnetization vanishes as $B \to 0$. Therefore the total magnetization for $T < T_c$ is due to the macroscopic occupation of the $(k = 0, s_z = +1)$ state, and

$$\begin{aligned}\bar{M}(T, n) &= \mu_0 V n_+(k = 0)\\ &= \mu_0 V\left(n - n_{\text{excited}}\right) = \mu_0\left(N - \frac{3V}{\lambda^3}\zeta_{3/2}\right).\end{aligned}$$

Kardar.prt-7.8 Dirac fermions

Dirac fermions are non-interacting particles of spin 1/2. The one-particle states come in pairs of positive and negative energies,

$$\mathcal{E}_\pm(\vec{k}) = \pm\sqrt{m^2c^4 + \hbar^2k^2c^2}$$

independent of spin.

(a) For any fermionic system of chemical potential μ, show that the probability of finding an occupied state of energy $\mu + \delta$ is the same as that of finding an unoccupied state of energy $\mu - \delta$.)δ is any constant energy.)

According to Fermi statistics, the probability of occupation of a state of of energy $\mathcal{E}$ is

$$p[n(\mathcal{E})] = \frac{e^{\beta(\mu-\mathcal{E})n}}{1 + e^{\beta(\mu-\mathcal{E})}}, \quad \text{for} \quad n = 0, 1$$

For a state of energy $\mu + \delta$,

$$p[n(\mu+\delta)] = \frac{e^{\beta\delta n}}{1+e^{\beta\delta}}, \quad \Longrightarrow \quad p[n(\mu+\delta) = 1] = \frac{e^{\beta\delta}}{1+e^{\beta\delta}} = \frac{1}{1+e^{-\beta\delta}}$$

Similarly, for a state of energy $\mu - \delta$,

$$p[n(\mu-\delta)] = \frac{e^{-\beta\delta n}}{1+e^{-\beta\delta}}, \quad \Longrightarrow \quad p[n(\mu-\delta) = 0] = \frac{1}{1+e^{-\beta\delta}} = p[n(\mu+\delta) = 1]$$

i.e. the probability of finding an occupied state of energy $\mu+\delta$ is the same as that of finding an unoccupied state of energy $\mu-\delta$.

(b) At zero temperature all negative energy Dirac states are occupied and all positive energy ones are empty, i.e. $\mu(T=0)=0$. Using the result in

(a) find the chemical potential at finite temperatures T.

The above result implies that for $\mu=0, \langle n(\mathcal{E})\rangle + \langle n-\mathcal{E})\rangle$ is unchanged for an temperature; any particle leaving an occupied negative energy state goes to the corresponding unoccupied positive energy state. Adding up all such energies, we conclude that the total particle number is unchanged if μ stays at zero. Thus, the particle-hole symmetry enfrces $\mu(T)=0$.

(c) Show that the mean excitation energy of this system at finite temperature satisfies

$$E(T)-E(0)=4V\int\frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}\frac{\mathcal{E}_+(\vec{k})}{\exp\left(\beta\mathcal{E}_+(\vec{k})\right)+1}.$$

Using the label +(-) for the positive (energy) states, the excitation energy is calculated as

$$\begin{aligned}E(T)-E(0)&=\sum_{k,s_z}\left[\langle n_+(k)\rangle\,\mathcal{E}_+(k)-(1-\langle n_-(k)\rangle)\,\mathcal{E}_-(k)\right]\\&=2\sum_k 2\,\langle n_+(k)\rangle\,\mathcal{E}_+(k)=4V\int\frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}\frac{\mathcal{E}_+(\vec{k})}{\exp\left(\beta\mathcal{E}_+(\vec{k})\right)+1}\end{aligned}$$

(d) Evaluate the integral in part

(c) for massless Dirac particles (i.e. for $m=0$).

For $m=0, \mathcal{E}_+(k)=\hbar c|k|$, and

$$\begin{aligned}E(T)-E(0)&=4V\int_0^\infty\frac{4\pi k^2dk}{8\pi^3}\frac{\hbar ck}{e^{\beta\hbar ck}+1}= \quad (\text{ set } \beta\hbar ck=x)\\&=\frac{2V}{\pi^2}k_BT\left(\frac{k_BT}{\hbar c}\right)^3\int_0^\infty dx\frac{x^3}{e^x+1}\\&=\frac{7\pi^2}{60}Vk_BT\left(\frac{k_BT}{\hbar c}\right)^3.\end{aligned}$$

For the final expression, we have noted that the needed integral is $3!f_4^-(1)$, and used the given value of $f_4^-(1)=7\pi^4/720$.

(e) Calculate the heat capacity, C_V, of such massless Dirac particles. - The heat capacity can now be evaluated as

$$C_V=\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V=\frac{7\pi^2}{15}Vk_B\left(\frac{k_BT}{\hbar c}\right)^3$$

(f) Describe the qualitative dependence of the heat capacity at low temperature if the particles are massive.

When $m\neq 0$, there is an energy gap between occupied and empty states, and we thus expect an exponentially activated energy, and hence heat capacity. For the low energy excitations,

$$\mathcal{E}_+(k)\approx mc^2+\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\cdots$$

and thus

$$\begin{aligned}E(T)-E(0)&\approx\frac{2V}{\pi^2}mc^2e^{-\beta mc^2}\frac{4\pi\sqrt{\pi}}{\lambda^3}\int_0^\infty dxx^2e^{-x}\\&=\frac{48}{\sqrt{\pi}}\frac{V}{\lambda^3}mc^2e^{-\beta mc^2}.\end{aligned}$$

The corresponding heat capacity, to leading order thus behaves as

$$C(T)\propto k_B\frac{V}{\lambda^3}\left(\beta mc^2\right)^2e^{-\beta mc^2}$$

Kardar.prt-7.9 Numerical estimates

The following table provides typical values for the Fermi energy and Fermi temperature for (i) Electrons in a typical metal; (ii) Nucleons in a heavy nucleus; and (iii) He^3 atoms in liquid He^3 (atomic volume = 46.2Å^3 per atom).

	$n\,(1/\text{m}^3)$	m(Kg)	ε_F(eV)	T_F(K)
electron	10^{29}	9×10^{-31}	4.4	5×10^4
nucleons	10^{44}	1.6×10^{-27}	1.0×10^8	1.1×10^{12}
liquid He^3	2.6×10^{28}	4.6×10^{-27}	$\times10^{-3}$	10^1

(a) Estimate the ratio of the electron and phonon heat capacities at room temperature for a typical metal.
For an electron gas, $T_F \approx 5\times10^4$ K,

$$T_F \gg T_{\text{room}} \quad \Longrightarrow \quad \frac{C_{\text{electron}}}{Nk_B} \approx \frac{\pi^2}{2}\cdot\frac{T}{T_F} \approx 0.025.$$

For the phonon gas in iron, the Debye temperature is $T_D \approx 470$ K, and hence

$$\frac{C_{\text{phonon}}}{Nk_B} \approx 3\left[1-\frac{1}{20}\left(\frac{T}{T_D}\right)^2+\ldots\right] \approx 3,$$

resulting in

$$\frac{C_{\text{electron}}}{C_{\text{phonon}}} \approx 8\times10^{-3}$$

(b) Compare the thermal wavelength of a neutron at room temperature to the minimum wavelength of a phonon in a typical crystal.
Thermal wavelengths are given by

$$\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}.$$

For a neutron at room temperature, using the values

$$m = 1.67\times10^{-27}\text{ kg}, \quad T = 300\text{ K},$$
$$k_B = 1.38\times10^{-23}\text{JK}^{-1}, \quad h = 6.67\times10^{-34}\text{Js},$$

we obtain $\lambda = 1\,\circ$.
The typical wavelength of a phonon in a solid is $\lambda = 0.01$ m, which is much longer than the neutron wavelength. The minimum wavelength is, however, of the order of atomic spacing ($3-5$Å), which is comparable to the neutron thermal wavelength.
(c) Estimate the degeneracy discriminant, $n\lambda^3$, for hydrogen, helium, and oxygen gases at room temperature and pressure. At what temperatures do quantum mechanical effects become important for these gases?
Quantum mechanical effects become important if $n\lambda^3 \geq 1$. In the high temperature limit the ideal gas law is valid, and the degeneracy criterion can be reexpressed in terms of pressure $P = nk_BT$, as

$$n\lambda^3 = \frac{nh^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} = \frac{P}{(k_BT)^{5/2}}\frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \ll 1.$$

It is convenient to express the answers starting with an imaginary gas of 'protons' at room temperature and pressure, for which

$$m_p = 1.7\times10^{-34}\text{Kg}, \quad P = 1\text{ atm.} = 10^5\text{Nm}^{-2},$$
$$\text{and} \quad \left(n\lambda^3\right)_{\text{proton}} = \frac{10^{-5}}{\left(4.1\times10^{-21}\right)^{5/2}}\frac{\left(6.7\times10^{-34}\right)^3}{\left(2\pi\cdot1.7\times10^{-27}\right)^{3/2}} = 2\times10^{-5}.$$

The quantum effects appear below $T = T_Q$, at which $n\lambda^3$ becomes order of unity. Using

$$n\lambda^3 = \left(n\lambda^3\right)_{\text{proton}}\left(\frac{m_p}{m}\right)^{3/2}, \quad \text{and} \quad T_Q = T_{\text{room}}\left(n\lambda^3\right)^{3/2}$$

we obtain the following table:
(d) Experiments on He^4 indicate that at temperatures below 1 K, the heat capacity is given by $C_V = 20.4T^3\text{JKg}^{-1}\text{ K}^{-1}$. Find the low energy excitation spectrum, $\mathcal{E}(k)$, of He^4. (Hint: There is only one non-degenerate branch of such excitations.)
A spectrum of low energy excitations scaling as

$$\mathcal{E}(k) \propto k^s$$

in d-dimensional space, leads to a low temperature heat capacity that vanishes as

$$C \propto T^{d/s}$$

Therefore, from $C_V = 20.4T^3 \text{JKg}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ in $d = 3$, we can conclude $s = 1$, i.e. a spectrum of the form

$$\mathcal{E}(k) = \hbar c_s |\vec{k}|$$

corresponding to sound waves of speed c_s. Inserting all the numerical factors, we have

$$C_V = \frac{12\pi^4 N k_B}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \quad \text{where} \quad \Theta = \frac{\hbar c_s}{k_B}\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$

Hence, we obtain

$$\mathcal{E} = \hbar c_s k = k_B \left(\frac{2\pi^2 k_B V}{5}\frac{T^3}{C_V}\right)^{1/3} k = \left(2 \times 10^{-32}\text{Jm}\right) k$$

corresponding to a sound speed of $c_s \approx 2 \times 10^2\ \text{ms}^{-1}$.

Kardar.prt-7.10 Solar interior

According to astrophysical data, the plasma at the center of the sun has the following properties:
Temperature: $T = 1.6 \times 10^7$ K
Hydrogen density: $\rho_H = 6 \times 10^4$ kg m^{-3}
Helium density: $\rho_{He} = 1 \times 10^5$ kg m^{-3}.
(a) Obtain the thermal wavelengths for electrons, protons, and α-particles (nuclei of He). - The thermal wavelengths of electrons, protons, and α-particles in the sun are obtained from

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}},$$

and $T = 1.6 \times 10^7$ K, as

$$\lambda_{\text{electron}} \approx \frac{6.7 \times 10^{-34}\ \text{J/s}}{\sqrt{2\pi \times (9.1 \times 10^{-31}\text{Kg}) \cdot (1.4 \times 10^{-23}\ \text{J/K}) \cdot (1.6 \times 10^7\ \text{K})}} \approx 1.9 \times 10^{-11}\ \text{m},$$

$$\lambda_{\text{proton}} \approx \frac{6.7 \times 10^{-34}\ \text{J/s}}{\sqrt{2\pi \times (1.7 \times 10^{-27}\text{Kg}) \cdot (1.4 \times 10^{-23}\ \text{J/K}) \cdot (1.6 \times 10^7\ \text{K})}} \approx 4.3 \times 10^{-13}\ \text{m},$$

$$\text{and} \quad \lambda_{\alpha-\text{ particle}} = \frac{1}{2}\lambda_{\text{proton}} \approx 2.2 \times 10^{-13}\ \text{m}.$$

(b) Assuming that the gas is ideal, determine whether the electron, proton, or α-particle gases are degenerate in the quantum mechanical sense.
The corresponding number densities are given by

$$\rho_H \approx 6 \times 10^4\ \text{kg/m}^3 \implies n_H \approx 3.5 \times 10^{31}\ \text{m}^{-3},$$
$$\rho_{He} \approx 1.0 \times 10^5 \text{Kg/m}^3 \implies n_{He} = \frac{\rho_{He}}{4m_H} \approx 1.5 \times 10^{31}\ \text{m}^{-3},$$
$$n_e = 2n_{He} + n_H \approx 8.5 \times 10^{31}\ \text{m}^3.$$

The criterion for degeneracy is $n\lambda^3 \geq 1$, and

$$n_H \cdot \lambda_H^3 \approx 2.8 \times 10^{-6} \ll 1,$$
$$n_{He} \cdot \lambda_{He}^3 \approx 1.6 \times 10^{-7} \ll 1,$$
$$n_e \cdot \lambda_e^3 \approx 0.58 \sim 1.$$

Thus the electrons are weakly degenerate, and the nuclei are not.
(c) Estimate the total gas pressure due to these gas particles near the center of the sun.
Since the nuclei are non-degenerate, and even the electrons are only weakly degenerate, their contributions to the overall pressure can be approximately calculated using the ideal gas law, as

$$P \approx (n_H + n_{he} + n_e) \cdot k_B T \approx 13.5 \times 10^{31}\left(\text{ m}^{-3}\right) \cdot 1.38 \times 10^{-23}(\text{ J/K}) \cdot 1.6 \times 10^7(\text{ K})$$
$$\approx 3.0 \times 10^{16}\ \text{N/m}^2.$$

(d) Estimate the total radiation pressure close to the center of the sun. Is it matter, or radiation pressure, that prevents the gravitational collapse of the sun?
The Radiation pressure at the center of the sun can be calculated using the black body formulas,

$$P = \frac{1}{3}\frac{U}{V}, \quad \text{and} \quad \frac{1}{4}\frac{U}{V}c = \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^3}T^4 = \sigma T^4$$

as

$$P = \frac{4}{3c}\sigma T^4 = \frac{4 \cdot 5.7 \times 10^{-8}\ \mathrm{W/\left(m^2\ K^4\right)} \cdot \left(1.6 \times 10^7\ \mathrm{K}\right)^4}{3 \cdot 3.0 \times 10^8\ \mathrm{m/s}} \approx 1.7 \times 10^{13}\ \mathrm{N/m^2}$$

Thus at the pressure in the solar interior is dominated by the particles.

Kardar.prt-7.13 Freezing of He^4

At low temperatures He^4 can be converted from liquid to solid by application of pressure. An interesting feature of the phase boundary is that the melting pressure is reduced slightly from its $T = 0K$ value, by approximately $20\mathrm{Nm}^{-2}$ at its minimum at $T = 0.8$ K. We will use a simple model of liquid and solid phases of ^{4}He to account for this feature.

(a) The important excitations in liquid ^{4}He at $T < 1$ K are phonons of velocity c. Calculate the contribution of these modes to the heat capacity per particle C_V^ℓ/N, of the liquid.

The dominant excitations in liquid ^{4}He at $T < 1K$ are phonons of velocity c. The corresponding dispersion relation is $\varepsilon(k) = \hbar ck$. From the average number of phonons in mode $\vec{k}$, given by $\langle n(\vec{k})\rangle = [\exp(\beta\hbar ck) - 1]^{-1}$, we obtain the net excitation energy as

$$\begin{aligned} E_{\text{phonons}} &= \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar ck}{\exp(\beta\hbar ck) - 1} = V \times \int \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} \frac{\hbar ck}{\exp(\beta\hbar ck) - 1} \overset{x:=\beta\hbar ck}{=} \\ &= \frac{V}{2\pi^2}\hbar c \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^4 \frac{6}{3!} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{30} V\hbar c \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^4, \end{aligned}$$

where we have used

$$\zeta_4 \equiv \frac{1}{3!}\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{90}.$$

The corresponding heat capacity is now obtained as

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{2\pi^2}{15} V k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3$$

resulting in a heat capacity per particle for the liquid of

$$\frac{C_V^\ell}{N} = \frac{2\pi^2}{15} k_B v_\ell \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3.$$

(b) Calculate the low temperature heat capacity per particle C_V^s/N, of solid ^{4}He in terms of longitudinal and transverse sound velocities c_L, and c_T.

The elementary excitations of the solid are also phonons, but there are now two transverse sound modes of velocity c_T, and one longitudinal sound mode of velocity c_L. The contributions of these modes are additive, each similar inform to the liquid result calculated above, resulting in the final expression for solid heat capacity of

$$\frac{C_V^s}{N} = \frac{2\pi^2}{15} k_B v_s \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \times \left(\frac{2}{c_T^3} + \frac{1}{c_L^3}\right)$$

(c) Using the above results calculate the entropy difference $(s_\ell - s_s)$, assuming a single sound velocity $c \approx c_L \approx c_T$, and approximately equal volumes per particle $v_\ell \approx v_s \approx v$. Which phase (solid or liquid) has the higher entropy?

The entropies can be calculated from the heat capacities as

$$\begin{aligned} s_\ell(T) &= \int_0^T \frac{C_V^\ell\,(T')\,dT'}{T'} = \frac{2\pi^2}{45} k_B v_\ell \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3, \\ s_s(T) &= \int_0^T \frac{C_V^s\,(T')\,dT'}{T'} = \frac{2\pi^2}{45} k_B v_s \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \times \left(\frac{2}{c_T^3} + \frac{1}{c_L^3}\right). \end{aligned}$$

Assuming approximately equal sound speeds $c \approx c_L \approx c_T \approx 300\ \mathrm{ms}^{-1}$, and specific volumes $v_\ell \approx v_s \approx v = 46\mathring{\mathrm{A}}^3$, we obtain the entropy difference

$$s_\ell - s_s \approx -\frac{4\pi^2}{45} k_B v \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3.$$

The solid phase has more entropy than the liquid because it has two more phonon excitation bands.

(d) Assuming a small (temperature independent) volume difference $\delta v = v_\ell - v_s$, calculate the form of the melting curve. To explain the anomaly described at the beginning, which phase (solid or liquid) must have the higher density?

Using the Clausius-Clapeyron equation, and the above calculation of the entropy difference, we get

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{melting}} = \frac{s_\ell - s_s}{v_\ell - v_s} = -\frac{4\pi^2}{45} k_B \frac{v}{\delta v} \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3.$$

Integrating the above equation gives the melting curve

$$P_{\text{melt}}(T) = P(0) - \frac{\pi^2}{45} k_B \frac{v}{\delta v} \left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^3 T.$$

To explain the reduction in pressure, we need $\delta v = v_\ell - v_s > 0$, i.e. the solid phase has the higher density, which is normal.

Kardar.prt-7.14. Neutron star core

Professor Rajagopal's group at MIT has proposed that a new phase of QCD matter may exist in the core of neutron stars. This phase can be viewed as a condensate of quarks in which the low energy excitations are approximately

$$\mathcal{E}(\vec{k})_\pm = {}_\pm\hbar^2 \frac{\left(|\vec{k}| - k_F\right)^2}{2M}$$

The excitations are fermionic, with a degeneracy of $g = 2$ from spin.

(a) At zero temperature all negative energy states are occupied and all positive energy ones are empty, i.e. $\mu(T = 0) = 0$. By relating occupation numbers of states of energies $\mu + \delta$ and $\mu - \delta$, or otherwise, find the chemical potential at finite temperatures T.

According to Fermi statistics, the probability of occupation of a state of of energy $\mathcal{E}$ is

$$p[n(\mathcal{E})] = \frac{e^{\beta(\mu-\mathcal{E})n}}{1 + e^{\beta(\mu-\mathcal{E})}}, \quad \text{for} \quad n = 0, 1$$

For a state of energy $\mu + \delta$,

$$p[n(\mu+\delta)] = \frac{e^{\beta\delta n}}{1 + e^{\beta\delta}}, \quad \Longrightarrow \quad p[n(\mu+\delta) = 1] = \frac{e^{\beta\delta}}{1 + e^{\beta\delta}} = \frac{1}{1 + e^{-\beta\delta}}.$$

Similarly, for a state of energy $\mu - \delta$,

$$p[n(\mu-\delta)] = \frac{e^{-\beta\delta n}}{1 + e^{-\beta\delta}}, \quad \Longrightarrow \quad p[n(\mu-\delta) = 0] = \frac{1}{1 + e^{-\beta\delta}} = p[n(\mu+\delta) = 1],$$

i.e. the probability of finding an occupied state of energy $\mu + \delta$ is the same as that of finding an unoccupied state of energy $\mu - \delta$. This implies that for $\mu = 0$, $\langle n(\mathcal{E})\rangle + \langle n(-\mathcal{E})\rangle$ is unchanged for an temperature; for every particle leaving an occupied negative energy state a particle goes to the corresponding unoccupied positive energy state. Adding up all such energies, we conclude that the total particle number is unchanged if μ stays at zero. Thus, the particle-hole symmetry enforces $\mu(T) = 0$.

(b) Assuming a constant density of states near $k = k_F$, i.e. setting $d^3k \approx 4\pi k_F^2 dq$ with $q = |\vec{k}| - k_F$, show that the mean excitation energy of this system at finite temperature is

$$E(T) - E(0) \approx 2gV \frac{k_F^2}{\pi^2} \int_0^\infty dq \frac{\mathcal{E}_+(q)}{\exp\left(\beta\mathcal{E}_+(q)\right) + 1}$$

Using the label +(-) for the positive (energy) states, the excitation energy is calculated as

$$\begin{aligned} E(T) - E(0) &= \sum_{k,s} \left[\langle n_+(k)\rangle \mathcal{E}_+(k) - (1 - \langle n_-(k)\rangle) \mathcal{E}_-(k)\right] \\ &= g \sum_k 2 \langle n_+(k)\rangle \mathcal{E}_+(k) = 2gV \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\mathcal{E}_+(\vec{k})}{\exp\left(\beta\mathcal{E}_+(\vec{k})\right) + 1}. \end{aligned}$$

The largest contribution to the integral comes for $|\vec{k}| \approx k_F$. and setting $q = \left(|\vec{k}| - k_F\right)$ and using $d^3k \approx 4\pi k_F^2 dq$, we obtain

$$E(T) - E(0) \approx 2gV \frac{4\pi k_F^2}{8\pi^3} 2 \int_0^\infty dq \frac{\mathcal{E}_+(q)}{\exp\left(\beta\mathcal{E}_+(q)\right) + 1} = 2gV \frac{k_F^2}{\pi^2} \int_0^\infty dq \frac{\mathcal{E}_+(q)}{\exp\left(\beta\mathcal{E}_+(q)\right) + 1}$$

(c) Give a closed form answer for the excitation energy by evaluating the above integral.
For $\mathcal{E}_+(q) = \hbar^2 q^2/(2M)$, we have

$$\begin{aligned} E(T) - E(0) &= 2gV \frac{k_F^2}{\pi^2} \int_0^\infty dq \frac{\hbar^2 q^2/2M}{e^{\beta\hbar^2 q^2/2M} + 1} = \quad \left(\text{set } \beta\hbar^2 q^2/2M = x\right) \\ &= \frac{gVk_F^2}{\pi^2} k_B T \left(\frac{2Mk_BT}{\hbar^2}\right)^{1/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{e^x + 1} \\ &= \frac{gVk_F^2}{\pi^2} k_B T \left(\frac{2Mk_BT}{\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \zeta_{3/2} = \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \frac{\zeta_{3/2}}{\pi} \frac{Vk_F^2}{\lambda} k_B T. \end{aligned}$$

For the final expression, we have used the value of $f_m^-(1)$, and introduced the thermal wavelength $\lambda = h/\sqrt{2\pi M k_B T}$.
(d) Calculate the heat capacity, C_V, of this system, and comment on its behavior at low temperature.
Since $E \propto T^{3/2}$

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V = \frac{3}{2}\frac{E}{T} = \frac{3\zeta_{3/2}}{2\pi} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \frac{Vk_F^2}{\lambda} k_B \propto \sqrt{T}.$$

This is similar to the behavior of a one dimensional system of bosons (since the density of states is constant in q as in $d = 1$). Of course, for any fermionic system the density of states close to the Fermi surface has this character. The difference with the usual Fermi systems is the quadratic nature of the excitations above the Fermi surface.

13.1.12 Problems on quantum statistical mechanics 5

Kardar.prt-7.15. Non-interacting bosons

Consider a grand canonical ensemble of non-interacting bosons with chemical potential μ. The one-particle states are labelled by a wavevector $\vec{q}$, and have energies $\mathcal{E}(\vec{q})$.
(a) What is the joint probability $P\left(\{n_{\vec{q}}\}\right)$, of finding a set of occupation numbers $\{n_{\vec{q}}\}$, of the one-particle states, in terms of the fugacities $z_{\vec{q}} \equiv \exp[\beta(\mu - \mathcal{E}(\vec{q}))]$?
In the grand canonical ensemble with chemical potential μ, the joint probability of finding a set of occupation numbers $\{n_{\vec{q}}\}$, for one-particle states of energies $\mathcal{E}(\vec{q})$ is given by the normalized bose distribution

$$\begin{aligned} P\left(\{n_{\vec{q}}\}\right) &= \prod_{\vec{q}} \{1 - \exp[\beta(\mu - \mathcal{E}(\vec{q}))]\} \exp\left[\beta(\mu - \mathcal{E}(\vec{q}))n_{\vec{q}}\right] \\ &= \prod_{\vec{q}} \left(1 - z_{\vec{q}}\right) z_{\vec{q}}^{n_{\vec{q}}}, \qquad \text{with} \qquad n_{\vec{q}} = 0, 1, 2, \cdots, \qquad \text{for each } \vec{q}. \end{aligned}$$

(b) For a particular $\vec{q}$, calculate the characteristic function $\langle \exp\left[ikn_{\vec{q}}\right]\rangle$. - Summing the geometric series with terms growing as $\left(z_{\vec{q}} e^{ik}\right)^{n_{\vec{q}}}$, gives

$$\langle \exp\left[ikn_{\vec{q}}\right]\rangle = \frac{1 - \exp[\beta(\mu - \mathcal{E}(\vec{q}))]}{1 - \exp[\beta(\mu - \mathcal{E}(\vec{q})) + ik]} = \frac{1 - z_{\vec{q}}}{1 - z_{\vec{q}} e^{ik}}$$

(c) Using the result of part (b), or otherwise, give expressions for the mean and variance of $n_{\vec{q}}$. occupation number $\langle n_{\vec{q}}\rangle$.
Cumulnats can be generated by expanding the logarithm of the characteristic function in powers of k. Using the expansion formula for $\ln(1 + x)$, we obtain

$$\begin{aligned}\ln\langle\exp\left[ikn_{\vec{q}}\right]\rangle &= \ln\left(1-z_{\vec{q}}\right)-\ln\left[1-z_{\vec{q}}\left(1+ik-k^2/2+\cdots\right)\right]\\ &= -\ln\left[1-ik\frac{z_{\vec{q}}}{1-z_{\vec{q}}}+\frac{k^2}{2}\frac{z_{\vec{q}}}{1-z_{\vec{q}}}+\cdots\right]\\ &= ik\frac{z_{\vec{q}}}{1-z_{\vec{q}}}-\frac{k^2}{2}\left[\frac{z_{\vec{q}}}{1-z_{\vec{q}}}+\left(\frac{z_{\vec{q}}}{1-z_{\vec{q}}}\right)^2\right]+\cdots\\ &= ik\frac{z_{\vec{q}}}{1-z_{\vec{q}}}-\frac{k^2}{2}\frac{z_{\vec{q}}}{\left(1-z_{\vec{q}}\right)^2}+\cdots\end{aligned}$$

From the coefficients in the expansion, we can read off the mean and variance

$$\langle n_{\vec{q}}\rangle=\frac{z_{\vec{q}}}{1-z_{\vec{q}}},\quad \text{and}\quad \left\langle n_{\vec{q}}^2\right\rangle_c=\frac{z_{\vec{q}}}{\left(1-z_{\vec{q}}\right)^2}$$

(d) Express the variance in part
(c) in terms of the mean occupation number $\langle n_{\vec{q}}\rangle$.
Inverting the relation relating $n_{\vec{q}}$ to $z_{\vec{q}}$, we obtain

$$z_{\vec{q}}=\frac{\langle n_{\vec{q}}\rangle}{1+\langle n_{\vec{q}}\rangle}.$$

Substituting this value in the expression for the variance gives

$$\left\langle n_{\vec{q}}^2\right\rangle_c=\frac{z_{\vec{q}}}{\left(1-z_{\vec{q}}\right)^2}=\langle n_{\vec{q}}\rangle\left(1+\langle n_{\vec{q}}\rangle\right).$$

(e) Express your answer to part
(a) in terms of the occupation numbers $\{\langle n_{\vec{q}}\rangle\}$.
Using the relation between $z_{\vec{q}}$ and $n_{\vec{q}}$, the joint probability can be reexpressed as

$$P\left(\{n_{\vec{q}}\}\right)=\prod_{\vec{q}}\left[\left(\langle n_{\vec{q}}\rangle\right)^{n_{\vec{q}}}\left(1+\langle n_{\vec{q}}\rangle\right)^{-1-n_{\vec{q}}}\right].$$

(f) Calculate the entropy of the probability distribution for bosons, in terms of $\{\langle n_{\vec{q}}\rangle\}$, and comment on its zero temperature limit.

Quite generally, the entropy of a probability distribution P is given by $S=-k_B\langle\ln P\rangle$. Since the occupation numbers of different one-particle states are independent, the corresponding entropies are additive, and given by

$$S=-k_B\sum_{\vec{q}}\left[\langle n_{\vec{q}}\rangle\ln\langle n_{\vec{q}}\rangle-\left(1+\langle n_{\vec{q}}\rangle\right)\ln\left(1+\langle n_{\vec{q}}\rangle\right)\right]$$

In the zero temperature limit all occupation numbers are either 0 (for excited states) or infinity (for the ground states). In either case the contribution to entropy is zero, and the system at $T=0$ has zero entropy.

Kardar.prt-7.16 Relativistic Bose gas in d dimensions

Consider a gas of non-interacting (spinless) bosons with energy $\epsilon=c|\vec{p}|$, contained in a box of "volume" $V=L^d$ in d dimensions.

(a) Calculate the grand potential $\mathcal{G}=-k_{\mathrm{B}}T\ln\mathcal{Q}$, and the density $n=N/V$, at a chemical potential μ. Express your answers in terms of d and $f_m^+(z)$, where $z=e^{\beta\mu}$, and

$$f_m^+(z)=\frac{1}{(m-1)!}\int_0^\infty\frac{x^{m-1}}{z^{-1}e^x-1}dx$$

(Hint: Use integration by parts on the expression for $\ln\mathcal{Q}$.)

(c) Find the critical temperature, $T_{\mathrm{c}}(n)$, for Bose-Einstein condensation, indicating the dimensions where there is a transition.

(d) What is the temperature dependence of the heat capacity $C(T)$ for $T<T_{\mathrm{c}}(n)$?

(e) Evaluate the dimensionless heat capacity $C(T)/\left(Nk_B\right)$ at the critical temperature $T=T_c$, and compare its value to the classical (high temperature) limit.

Sloution to a

We have

$$\mathcal{Q}=\sum_{N=0}^{\infty}e^{N\beta\mu}\sum_{\{n_i\}}^{\sum_i n_i=N}\exp\left(-\beta\sum_i n_i\epsilon_i\right)=\prod_i\sum_{\{n_i\}}e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i}=\prod_i\frac{1}{1-e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}}$$

whence $\ln\mathcal{Q}=-\sum_i\ln\left(1-e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}\right)$.

$\sum_i \quad\to\quad \int_0^\infty Vd^dk/(2\pi)^d=\left[VS_d/(2\pi)^d\right]\int_0^\infty k^{d-1}dk$, where $S_d=2\pi^{d/2}/(d/2-1)!$, leads to

$$\ln\mathcal{Q}=-\frac{VS_d}{(2\pi)^d}\int_0^\infty k^{d-1}dk\ln\left(1-ze^{-\beta\hbar ck}\right)$$

The change of variable $x=\beta\hbar ck$ results in

$$\ln\mathcal{Q}=-\frac{VS_d}{(2\pi)^d}\left(\frac{k_BT}{\hbar c}\right)^d\int_0^\infty x^{d-1}dx\ln\left(1-ze^{-x}\right)$$

Finally, integration by parts yields

$$\ln\mathcal{Q}=\frac{VS_d}{(2\pi)^d}\frac{1}{d}\left(\frac{k_BT}{\hbar c}\right)^d\int_0^\infty x^d dx\frac{ze^{-x}}{1-ze^{-x}}=V\frac{S_d}{d}\left(\frac{k_BT}{hc}\right)^d\int_0^\infty dx\frac{x^d}{z^{-1}e^x-1}$$

leading to

$$\mathcal{G}=-k_BT\ln\mathcal{Q}=-V\frac{S_d}{d}\left(\frac{k_BT}{hc}\right)^d k_BTd!f^+_{d+1}(z),$$

which can be somewhat simplified to

$$\mathcal{G}=-k_BT\frac{V}{\lambda_c^d}\frac{\pi^{d/2}d!}{(d/2)!}f^+_{d+1}(z)$$

where $\lambda_c\equiv hc/\left(k_BT\right)$. The average number of particles is calculated as

$$N=-\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial\mu}=-\beta z\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial z}=\frac{V}{\lambda_c^d}\frac{\pi^{d/2}d!}{(d/2)!}f^+_d(z),$$

where we have used $z\partial f_{d+1}(z)/\partial z=f_d(z)$. Dividing by volume, the density is obtained as

$$n=\frac{1}{\lambda_c^d}\frac{\pi^{d/2}d!}{(d/2)!}f^+_d(z)$$

(b) Calculate the gas pressure P, its energy E, and compare the ratio $E/(PV)$ to the classical value.

Sloution to b

We have $PV=-\mathcal{G}$, while

$$E=-\left.\frac{\partial\ln\mathcal{Q}}{\partial\beta}\right|_z=+d\frac{\ln\mathcal{Q}}{\beta}=-d\mathcal{G}$$

Thus $E/(PV)=d$, identical to the classical value for a relativistic gas.

Sloution to c

The critical temperature $T_{\rm c}(n)$ is given by

$$n = \frac{1}{\lambda_c^d}\frac{\pi^{d/2}d!}{(d/2)!}f_d^+(z=1) = \frac{1}{\lambda_c^d}\frac{\pi^{d/2}d!}{(d/2)!}\zeta_d$$

This leads to

$$T_{\rm c} = \frac{hc}{k_B}\left(\frac{n(d/2)!}{\pi^{d/2}d!\zeta_d}\right)^{1/d}$$

However, ζ_d is finite only for $d > 1$, and thus a transition exists for all $d > 1$.

title

At $T < T_{\rm c}, z = 1$ and $E = -d\mathcal{G} \propto T^{d+1}$, resulting in

$$C(T) = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{z=1} = (d+1)\frac{E}{T} = -d(d+1)\frac{\mathcal{G}}{T} = d(d+1)\frac{V}{\lambda_c^d}k_B\frac{\pi^{d/2}d!}{(d/2)!}\zeta_{d+1} \propto T^d.$$

title

We can divide the above formula of $C(T \leq Tc)$, and the one obtained earlier for $N(T \geq Tc)$, and evaluate the result at $T = T_c(z = 1)$ to obtain

$$\frac{C\left(T_c\right)}{Nk_B} = \frac{d(d+1)\zeta_{d+1}}{\zeta_d}$$

In the absence of quantum effects, the heat capacity of a relativistic gas is $C/\left(Nk_B\right) = d$; this is the limiting value for the quantum gas at infinite temperature.

Kardar.prt-7.17. Graphene

Graphene is a single sheet of carbon atoms bonded into a two dimensional hexagonal lattice. It can be obtained by exfoliation (repeated peeling) of graphite. The band structure of graphene is such that the single particles excitations behave as relativistic Dirac fermions, with a spectrum that at low energies can be approximated by

$$\mathcal{E}_{\pm}(\vec{k}) = \pm\hbar v|\vec{k}|$$

There is spin degeneracy of $g = 2$, and $v \approx 10^6$ ms^{-1}. Recent experiments on unusual transport properties of graphene were reported in Nature 438, 197 (2005). In this problem, you shall calculate the heat capacity of this material.

(a) If at zero temperature all negative energy states are occupied and all positive energy ones are empty, find the chemical potential $\mu(T)$.

According to Fermi statistics, the probability of occupation of a state of of energy $\mathcal{E}$ is

$$p[n(\mathcal{E})] = \frac{e^{\beta(\mu-\mathcal{E})n}}{1+e^{\beta(\mu-\mathcal{E})}}, \quad \text{for} \quad n = 0, 1$$

For a state of energy $\mu + \delta$,

$$p[n(\mu+\delta)] = \frac{e^{\beta\delta n}}{1+e^{\beta\delta}}, \quad \Longrightarrow \quad p[n(\mu+\delta)=1] = \frac{e^{\beta\delta}}{1+e^{\beta\delta}} = \frac{1}{1+e^{-\beta\delta}}.$$

Similarly, for a state of energy $\mu - \delta$,

$$p[n(\mu-\delta)] = \frac{e^{-\beta\delta n}}{1+e^{-\beta\delta}}, \quad \Longrightarrow \quad p[n(\mu-\delta)=0] = \frac{1}{1+e^{-\beta\delta}} = p[n(\mu+\delta)=1],$$

i.e. the probability of finding an occupied state of energy $\mu+\delta$ is the same as that of finding an unoccupied state of energy $\mu - \delta$.

At zero temperature all negative energy Dirac states are occupied and all positive energy ones are empty, i.e. $\mu(T = 0) = 0$. The above result implies that for $\mu = 0$, $\langle n(\mathcal{E})\rangle + \langle n - \mathcal{E})\rangle$ is unchanged for all temperatures; any particle leaving an occupied negative energy state goes to the corresponding unoccupied positive energy state. Adding up all such energies, we conclude that the total particle number is unchanged if μ stays at zero. Thus, the particle-hole symmetry enforces $\mu(T) = 0$.

(b) Show that the mean excitation energy of this system at finite temperature satisfies

$$E(T) - E(0) = 4A \int \frac{d^2\vec{k}}{(2\pi)^2} \frac{\mathcal{E}_+(\vec{k})}{\exp\left(\beta\mathcal{E}_+(\vec{k})\right) + 1}$$

Using the label $+(-)$ for the positive (energy) states, the excitation energy is calculated as

$$\begin{aligned} E(T) - E(0) &= \sum_{k,s_z} \left[\langle n_+(k)\rangle \mathcal{E}_+(k) - (1 - \langle n_-(k)\rangle)\mathcal{E}_-(k)\right] \\ &= 2\sum_k 2\langle n_+(k)\rangle \mathcal{E}_+(k) = 4A \int \frac{d^2\vec{k}}{(2\pi)^2} \frac{\mathcal{E}_+(\vec{k})}{\exp\left(\beta\mathcal{E}_+(\vec{k})\right) + 1} \end{aligned}$$

(c) Give a closed form answer for the excitation energy by evaluating the above integral.
For $\mathcal{E}_+(k) = \hbar v|k|$, and

$$\begin{aligned} E(T) - E(0) &= 4A \int_0^\infty \frac{2\pi k dk}{4\pi^2} \frac{\hbar v k}{e^{\beta\hbar v k} + 1} = \quad (\text{ set } \beta\hbar c k = x) \\ &= \frac{2A}{\pi} k_B T \left(\frac{k_B T}{\hbar v}\right)^2 \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x + 1} \\ &= \frac{3\zeta_3}{\pi} A k_B T \left(\frac{k_B T}{\hbar v}\right)^2. \end{aligned}$$

For the final expression, we have noted that the needed integral is $2! f_3^-(1)$, and used $f_3^-(1) = 3\zeta_3/4$

$$E(T) - E(0) = A \int \frac{d^2\vec{k}}{(2\pi)^2} \frac{\mathcal{E}_+(\vec{k})}{\exp\left(\beta\mathcal{E}_+(\vec{k})\right) - 1}$$

(d) Calculate the heat capacity, C_V, of such massless Dirac particles.
The heat capacity can now be evaluated as

$$C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V = \frac{9\zeta_3}{\pi} A k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar v}\right)^2$$

(e) Explain qualitatively the contribution of phonons (lattice vibrations) to the heat capacity of graphene. The typical sound velocity in graphite is of the order of 2×10^4 ms^{-1}. Is the low temperature heat capacity of graphene controlled by phonon or electron contributions?

The single particle excitations for phonons also have a linear spectrum, with $\mathcal{E}_p = \hbar v_p|k|$ and correspond to $\mu = 0$. Thus qualitatively they give the same type of contribution to energy and heat capacity. The difference is only in numerical pre-factors. The precise contribution from a single phonon branch is given by

$$\begin{aligned} E_p(T) - E_p(0) &= A \int_0^\infty \frac{2\pi k dk}{4\pi^2} \frac{\hbar v_p k}{e^{\beta\hbar v_p k} - 1} = \quad (\text{set } \beta\hbar c k = x) \\ &= \frac{A}{2\pi} k_B T \left(\frac{k_B T}{\hbar v_p}\right)^2 \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} \\ &= \frac{\zeta_3}{\pi} A k_B T \left(\frac{k_B T}{\hbar v_p}\right)^2, \quad C_{V,p} = \frac{3\zeta_3}{\pi} A k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar v_p}\right)^2. \end{aligned}$$

We see that the ratio of electron to phonon heat capacities is proportional to $(v_p/v)^2$. Since the speed of Dirac fermions is considerably larger than that of phonons, their contribution to heat capacity of graphene is negligible.

Kardar.prt-7.18 Graphene bilayer

The layers of graphite can be peeled apart through different exfoliation processes. Many such processes generate single sheets of carbon atoms, as well as bilayers in which the two sheets are weakly coupled. The hexagonal lattice of the single layer graphene, leads to a band structure that at low energies can be approximated by $\mathcal{E}_\pm^{1\text{ layer}}(\vec{k}) = \pm t_\parallel(ak)$, as in relativistic Dirac fermions. (Here $k = |\vec{k}|$, a is a lattice spacing, and $t_\parallel$is a typical in-plane hopping energy.) A weak hopping energy $t_\perp$ between the two sheets of the bilayer modifies the low energy excitations drastically, to

$$\mathcal{E}_{\pm}^{\text{bilayer}}(\vec{k}) = \pm\frac{t_{\parallel}^2}{2t_{\perp}}(ka)^2$$

i.e. resembling massive Dirac fermions. In addition to the spin degeneracy, there are two branches of such excitations per unit cell, for an overall degeneracy of $g = 4$.

(a) For the undoped material with one electron per site, at zero temperature all negative energy states are occupied and all positive energy ones are empty. Find the chemical potential $\mu(T)$.

(b) Show that the mean excitation energy of this system at finite temperature satisfies

$$E(T) - E(0) = 2gA\int\frac{d^2\vec{k}}{(2\pi)^2}\frac{\mathcal{E}_+(\vec{k})}{\exp\left(\beta\mathcal{E}_+(\vec{k})\right)+1}$$

(c) Give a closed form answer for the excitation energy of the bilayer by evaluating the above integral.

(d) Calculate the heat capacity, C_A, of such massive Dirac particles.

(e) A sample contains an equal proportion of single and bilayers. Estimate (in terms of the hopping energies) the temperature below which the electronic heat capacity is dominated by the bilayers.

(f) Explain qualitatively the contribution of phonons (lattice vibrations) to the heat capacity of graphene. The typical sound velocity in graphite is of the order of 2×10^4 ms^{-1}. Is the low temperature heat capacity of (monolayer) graphene controlled by phonon or electron contributions?

Sloution to a

According to Fermi statistics, the probability of occupation of a state of of energy $\mathcal{E}$ is

$$p[n(\mathcal{E})] = \frac{e^{\beta(\mu-\mathcal{E})n}}{1+e^{\beta(\mu-\mathcal{E})}}, \quad \text{for} \quad n = 0, 1$$

For a state of energy $\mu+\delta$,

$$p[n(\mu+\delta)] = \frac{e^{\beta\delta n}}{1+e^{\beta\delta}}, \quad \Longrightarrow \quad p[n(\mu+\delta)=1] = \frac{e^{\beta\delta}}{1+e^{\beta\delta}} = \frac{1}{1+e^{-\beta\delta}}.$$

Similarly, for a state of energy $\mu-\delta$,

$$p[n(\mu-\delta)] = \frac{e^{-\beta\delta n}}{1+e^{-\beta\delta}}, \quad \Longrightarrow \quad p[n(\mu-\delta)=0] = \frac{1}{1+e^{-\beta\delta}} = p[n(\mu+\delta)=1],$$

i.e. the probability of finding an occupied state of energy $\mu+\delta$ is the same as that of finding an unoccupied state of energy $\mu-\delta$.

At zero temperature all negative energy Dirac states are occupied and all positive energy ones are empty, i.e. $\mu(T=0)=0$. The above result implies that for $\mu=0$, $\langle n(\mathcal{E})\rangle + \langle n-\mathcal{E})\rangle$ is unchanged for all temperatures; any particle leaving an occupied negative energy state goes to the corresponding unoccupied positive energy state. Adding up all such energies, we conclude that the total particle number is unchanged if μ stays at zero. Thus, the particle-hole symmetry enforces $\mu(T)=0$.

Sloution to b

Using the label $+(-)$ for the positive (energy) states, the excitation energy is calculated as

$$\begin{aligned}E(T)-E(0) &= \sum_{k,s_z,\alpha}\left[\langle n_+(k)\rangle\,\mathcal{E}_+(k) + (1-\langle n_-(k)\rangle)\,\mathcal{E}_-(k)\right]\\ &= g\sum_k 2\,\langle n_+(k)\rangle\,\mathcal{E}_+(k) = 2gA\int\frac{d^2\vec{k}}{(2\pi)^2}\frac{\mathcal{E}_+(\vec{k})}{\exp\left(\beta\mathcal{E}_+(\vec{k})\right)+1}\end{aligned}$$

Sloution to c

Let $\mathcal{E}_+(k) = \alpha k^2$, with $\alpha = \left(t_{\parallel}a\right)^2/(2t_{\perp})$, to get

$$E(T)-E(0)=2gA\int_0^\infty \frac{2\pi k dk}{4\pi^2}\frac{\alpha k^2}{e^{\beta\alpha k^2}+1}= \quad \left(\text{ set } \beta\alpha k^2=x\right)$$
$$=\frac{gA}{2\pi}k_BT\left(\frac{k_BT}{\alpha}\right)\int_0^\infty dx\frac{x}{e^x+1}$$
$$=\frac{g\pi}{24}Ak_BT\left(\frac{k_BT}{\alpha}\right)=\frac{\pi}{3}\frac{A}{a^2}\left(\frac{k_BT}{t_\parallel}\right)^2 t_\perp.$$

For the final expression, we have noted that the needed integral is $f_2^-(1)$, and used $f_2^-(1)=\zeta_2/2=\pi^2/12$.

Sloution to d

The heat capacity can now be evaluated as

$$C_A=\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_A=\frac{2\pi}{3}\frac{A}{a^2}k_B\left(\frac{k_BTt_\perp}{t_\parallel^2}\right).$$

Sloution to e

As stated earlier, the monolayer excitations for phonons have a linear spectrum, with $\mathcal{E}^{1\text{ layer}}=\pm t_\parallel(ka)$. Their contribution to energy and heat capacity can be calculated as before. Including the various prefactors (which are not required for the solution), we have

$$E^{1\text{ layer}}(T)=2gA\int_0^\infty \frac{2\pi k dk}{4\pi^2}\frac{t_\parallel ak}{e^{\beta t_\parallel ak}+1}= \quad \left(\text{set } \beta t_\parallel ak=x\right)$$
$$=\frac{gA}{\pi}k_BT\left(\frac{k_BT}{t_\parallel a}\right)^2\int_0^\infty dx\frac{x^2}{e^x+1}$$
$$\propto\frac{A}{a^2}k_BT\left(\frac{k_BT}{t_\parallel}\right)^2, \quad C_A^{1\text{ layer}}\propto\frac{A}{a^2}k_B\left(\frac{k_BT}{t_\parallel}\right)^2.$$

The bilayer heat capacity, which is proportional to T is more important at lower temperatures. By comparing the two expressions, it is apparent that the electronic heat capacity per particle is larger in the bilayer for temperatures smaller than $T^*\approx t_\perp/k_B$.

Sloution to f

The single particle excitations for phonons also have a linear spectrum, with $\mathcal{E}_p=\hbar v_p|k|$ and correspond to $\mu=0$. Thus qualitatively they give the same type of contribution to energy and heat capacity. The difference is only in numerical pre-factors. The precise contribution from a single phonon branch is given by

$$E_p(T)-E_p(0)=A\int_0^\infty \frac{2\pi k dk}{4\pi^2}\frac{\hbar v_p k}{e^{\beta\hbar v_p k}-1}= \quad \left(\text{ set } \beta\hbar ck=x\right)$$
$$=\frac{A}{2\pi}k_BT\left(\frac{k_BT}{\hbar v_p}\right)^2\int_0^\infty dx\frac{x^2}{e^x-1}$$
$$=\frac{\zeta_3}{\pi}Ak_BT\left(\frac{k_BT}{\hbar v_p}\right)^2, \quad C_{V,p}=\frac{3\zeta_3}{\pi}Ak_B\left(\frac{k_BT}{\hbar v_p}\right)^2.$$

13.1.13 Problems about Thermodynamic Effects 1

KP-1.11 Резинка

Эмпирическое уравнение состояния резиновой ленты имеет вид:

$$f = aT\left(\frac{l}{l_0} - \left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right),$$

где l - длина ленты, l_0 - длина ленты в нерастянутом состоянии, f - сила натяжения ленты, a - некоторая положительная постоянная. От каких термодинамических переменных зависит внутренняя энергия ленты? Найти работу, совершенную при изотермическом растяжении ленты от длины l_1 до l_2, и количество поглощенной ею при этом теплоты. Найти конечную температуру ленты при ее обратимом растяжении между значениями длины l_1 и l_2, если начальная температура T_1. Теплоемкость C_l ленты при постоянной длине считать постоянной.

Solution

Суть решения в том, что

Уравнение состояния ленты задано в явном виде, поэтому внутреннюю энергию можно найти с помощью метода, изложенного в двух предыдущих задачах. (????????) Интегрируем выражение (?? почему оно такое)

$$dF = -SdT + fdl$$

$$\int\limits_{l_0\ T=\text{const}}^{l} \quad \Rightarrow \qquad F = F_0(T) + aT\left(\frac{l^2}{2l_0} + \frac{l_0^2}{l} - \frac{3}{2}l_0\right)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = S_0(T) - ab(l),$$

$$U = F + TS = F_0(T) + TS_0(T) \equiv U_0(T).$$

Разумеется, этот результат можно было получить и с помощью уравнения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = -T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l + f = 0$$

которое можно вывести с помощью соотношения (1.56).

Для теплоемкости ленты C_l с помощью (1.57) имеем:

$$C_l = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l = T\frac{\partial S_0(T)}{\partial T},$$

т.е. C_l может зависеть от температуры, но по условию задачи она считается постоянной.

Работа, совершаемая при изотермическом растяжении ленты, легко вычисляется с помощью уравнения состояния и оказывается положительной, как это и следует из элементарных соображений:

$$A = \int\limits_{l_1}^{l_2} fdl = aT\int\limits_{l_1}^{l_2}\left(\frac{l}{l_0} - \left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right)dl = aT\frac{l_2 - l_1}{l_0}\left(\frac{l_1 + l_2}{2} - \frac{l_0^3}{l_1 l_2}\right).$$

При изотермическом процессе внутренняя энергия ленты с заданным уравнением состояния не изменится. Поэтому $Q = -A$: лента не поглощает, а отдает тепло, величина которого равна совершенной работе при ее растяжении.

При обратимом растяжении ленты ее энтропия остается постоянной, поэтому из $dU = TdS + fdl$ имеем

$$C_l dT = fdl = a\left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2}\right)dl,$$

$$C_l \ln\frac{T_2}{T_1} = a\frac{l_2 - l_1}{l_0}\left(\frac{l_1 + l_2}{2} - \frac{l_0^3}{l_1 l_2}\right).$$

Отсюда находим значение T_2.

КР-1.12. Система с условиями на два потенциала

Найти уравнение состояния системы, для которой выполняются условия $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = 0.$

Solution

Суть решения в том, что

Известны соотношения $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$, и $\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, поэтому

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{T}{p}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{T}{V}$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = \frac{T}{p}dp + \frac{T}{V}dV$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V}.$$

$$pV = CT$$

где C - произвольная постоянная, которую нельзя определить термодинамически. Получается, имеем идеальный газ.

КР-1.13 Системы с условиями на два потенциала

Найти уравнение состояния идеального газа в случаях:
а) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = b,$
б) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = a, \left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = 0,$ где a и b - некоторые постоянные.

Solution а)

Суть решения в том, что

Известны соотношения $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$, и $\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, поэтому

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0, \qquad V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = b.$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{T}{p}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{T}{V-b}.$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{T}{p}dp + \frac{T}{V-b}dV$$

$$p(V-b) = CT$$

где C - некоторая постоянная. Мы получили «укороченное» уравнение Ван-дер-Ваальса, в котором учтена только поправка b, связанная с собственными размерами молекул, но не с их взаимодействием между собой. Таким образом, замена V на $V - b$ в уравнении состояния идеального газа соответствует постоянному ненулевому значению производной от энтальпии по давлению $\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T$.

Solution б)

Аналогичные преобразования в случае б) приводят к соотношению

$$(p-a)V = CT$$

которое также похоже на некоторое «укороченное уравнение Ван-дер-Ваальса, в котором учтена только поправка, связанная с взаимодействием молекул друг с другом. В действительности эта поправка в

уравнении Ван-дер-Ваальса зависит от объёма и имеет вид $\frac{a}{V^2}$. Чему при этом равна производная $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$? Это можно выяснить с помощью уравнения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Вычисляя производную $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

и подставляя ее в приведенное выше уравнение, получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{V^2}$$

С помощью уравнения $\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ видим, что в этом случае $\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T \neq$const.

KP-1.14 Тождество для потенциалов

Вычислить значение выражения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V$$

Solution

Сразу видим якобиан, помним пару соотношений якобианов, к ним переходим, а дальше пользуемся тождеством для производных из основ термодинамики.

Тождество из условия можно записать в виде якобианов и сделать преобразование, чтобы подставить известные выражения: (??)

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,T)}\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,V)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^{-1}$$

Но из $d\Phi = -SdT + Vdp$ следует равенство $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. (!??!?!? почему?!?!) Поэтому исходное выражение равно единице.

KP-1.15 Энтропия при медленном расширении

Выяснить, как меняется энтропия однородной системы при ее квазистатическом расширении при постоянном давлении. Зависит ли характер изменения энтропии от коэффициента теплового расширения $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$?

Solution

Суть решения в том, что

(?? опять нужно метод Якобианов учить.)

Нас интересует знак производной $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$. Выразим эту величину через коэффициент теплового расширения α. Имеем с помощью метода якобианов

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial(S,p)}{\partial(V,p)} = \frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)}\frac{\partial(T,p)}{\partial(V,p)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{TV\alpha}$$

так как $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$. Использованное в (1.58) преобразование очевидно, поскольку справа мы хотим получить производную $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

Теплоемкость при постоянном давлении неотрицательна, поэтому знак $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$ определяется знаком α. Энтропия возрастает, если α положительно, и убывает, если α отрицательно. Например, при изобарическом расширении воды от 0 до 4°C энтропия убывает.

(?? энтропия может убывать? или тут речь, об энтропии подсистемы?)

КР-1.16 Тождество для потенциалов

Доказать тождество

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2$$

Solution 1 способом

Суть решения в том, что

Подобные равенства удобно доказывать, рассматривая стоящую слева функцию $V(p,S)$ как сложную функцию переменных p и S, от которых зависят переменные V и T, фигурирующие в правой части тождества:

$$V(p,S) = V(p,T(S,p))$$

Теперь, пользуясь правилами дифференцирования сложных функций, получим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

Раскрывая производную:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,S)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,T)}\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,S)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$$

с учетом выражений $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ и $d\Phi = -SdT + Vdp$ получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Подставлем его в первое преобразование, получаем требуемое равенство.

Solution 2 способом (???)

(суть?)

Задачу можно решить непосредственно, записывая левую часть с помощью якобиана

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)}$$

Теперь, учитывая, что в правой части интересующего нас тождества фигурируют переменные p и T, имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(V,S)}{\partial(p,T)}\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,S)} = \frac{\partial(V,S)}{\partial(p,T)}\cdot\frac{T}{C_p} = \frac{T}{C_p}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right].$$

Раскрывая квадратные скобки и учитывая приведенные выражения для C_p и $d\Phi$, получаем требуемое равенство. (???)

КР-1.17 Тождество для потенциалов (??)

Доказать тождество

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2$$

Solution

Суть решения в том, что

Задача аналогична предыдущей. Используя, например, способ II, имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(p,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(p,S)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} = \frac{T}{C_V}\frac{\partial(p,S)}{\partial(V,T)} = \frac{T}{C_V}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right].$$

$dF = -SdT - pdV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$; $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V/T$, поэтому приходим к интересующему нас равенству.

КР-1.18 Градиент температуры в атмосфере (???)

Считая, что основной причиной изменения температуры T воздуха с высотой h в нижней части земной атмосферы являются конвекционные потоки (движение воздуха вверх-вниз), определите градиент температуры $\frac{dT}{dh}$, считая воздух идеальным газом, а все процессы - расширение воздуха при его подъеме и сжатие при опускании - адиабатическими вследствие низкой теплопроводности воздуха.

Solution

Пишем заготовки для распределения Больцмана, находим $dp(T, p, dh)$, подставляем в дифференциал уравнения адиабаты.

Рассмотрим горизонтальный слой воздуха толщиной dh, расположенный на высоте h над уровнем моря. Для изменения давления dp воздуха при переходе от нижней до верхней поверхности слоя имеем

$$dp = -\rho g dh$$

где ρ - плотность воздуха, по уравнению Менделеева-Клапейрона $\rho = \frac{\mu p}{RT}$. Тогда

$$dp = -\frac{\mu p}{RT} g dh$$

Эти уравнения, выражающие условия механического равновесия выделенного слоя воздуха, справедливы при любых происходящих в воздухе процессах, которые не приводят к существенному нарушению механического равновесия. Например, это могут быть процессы теплопередачи в неподвижном воздухе. Однако в условии задачи указано, что основным процессом является конвективное вертикальное движение воздуха без теплообмена с окружением. Будем поэтому считать, что происходящие в атмосферном воздухе процессы соответствуют самому началу конвективного режима, при котором еще приближенно выполняются условия механического равновесия произвольных слоев воздуха.

Из уравнения адиабаты для идеального газа $Tp^{\frac{1}{\gamma}-1} = \text{ const}$, $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, получаем

$$\frac{dT}{T} = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{dp}{p}$$

Подставим dp:

$$\frac{dT}{dh} = \left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) \frac{g\mu}{R}$$

Полагая $\gamma = 7/5, \mu = 28,9$ г/моль, находим

$$\frac{dT}{dh} = -9,8 \text{ К/км}.$$

Это значение по модулю несколько больше, чем наблюдаемое на опыте среднее снижение температуры с высотой. Разница объясняется (в основном) эффектом конденсации водяного пара в расширяющемся при подъеме воздухе. (??? мб про это потом больше подумаю.)

КР-1.19 Равновесность воздух в земной атмосфере (????)

Рассмотрим земную атмосферу. Выясните законность предположения о возможности использования условия механического равновесия при рассмотрении конвекции воздуха $dp = -\rho g dh$ в адиабатических условиях.

Solution.

(????)

Сделанное в решении предыдущей задачи предположение о том, что адиабатические процессы в воздухе соответствуют самому началу конвективного режима, справедливо если «элемент» воздуха, поднявшись адиабатически (т. е. при неизменной энтропии) на некоторую высоту Δz, окажется там тяжелее, чем «вытесненный» им при переходе в новое положение воздух. Таким образом, использование условия механического равновесия можно считать оправданным, если выполняется равенство:

$$\rho\left(p', s\right) - \rho\left(p', s'\right) > 0,$$

где p и s давление воздуха и энтропия единицы объема на высоте z, p' и s' - значения этих величин на высоте $z' = z + \Delta z$. Раскладывая $s'(z')$ в ряд Тейлора и ограничиваясь линейными членами разложения

$$\mathrm{s}'(\mathrm{z}') = s'(z + \Delta z) = s(z) + \frac{ds}{dz}\Delta z$$

а затем подставляя $s'(z')$ в (1.64), получаем условие

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial s}\right)_p \cdot \frac{ds}{dz} < 0$$

Входящую в эту формулу производную $\left(\frac{\partial \rho}{\partial s}\right)_p$ получаем по методу якобианов:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial s}\right)_p = \frac{\partial(\rho, p)}{\partial(s, p)} = \frac{\partial(\rho, p)}{\partial(T, p)}\frac{\partial(T, p)}{\partial(s, p)} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p \frac{T}{C_p},$$

где $C_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$ - теплоемкость единицы объема воздуха при постоянном давлении. Так как для воздуха $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p < 0$, то из (1.65) следует, что искомое условие устойчивости слоя воздуха принимает вид

$$\frac{ds}{dz} > 0$$

Рассматривая энтропию s как функцию температуры и давления, имеем с помощью (1.66)

$$\frac{ds}{dz} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dz} + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dz} > 0.$$

С помощью последнего из равенств (1.4) получим:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

откуда следует, что производная $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$ равна взятому с обратным знаком коэффициенту теплового расширения воздуха $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\beta$$

Далее,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_T = \frac{c_p}{T}$$

а для $\frac{dp}{dz}$ можно воспользоваться выражением (1.60) из предыдущей задачи. Теперь условие (1.67) принимает вид

$$\frac{c_p}{T}\frac{dT}{dz} - \beta\rho g > 0$$

откуда

$$\frac{dT}{dz} > \frac{\rho g \beta T}{c_p}.$$

Для идеального газа, как легко убедиться, справедливо равенство $\beta T = -1$, и условие (1.68) переписывается следующим образом:

$$\frac{dT}{dz} > -\frac{\rho g}{c_p}$$

Правая часть (1.69) совпадает с правой частью равенства (1.63) в решении предыдущей задачи:

$$\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right)\frac{g\mu}{R} = -\frac{\rho g}{c_p}$$

поскольку $C_p = c_p\frac{\mu}{\rho}$. Таким образом, используемое в предыдущей задаче выражение для градиента температуры соответствует предельному значению, при котором возможно возникновение режима конвекции в атмосфере.

13.1.14 Problems about Thermodynamic Effects 2

KP-1.20 Расширение с постоянной энергией (??)

Термодинамическая система расширяется таким образом, что ее энергия U остается постоянной. Как изменяется при этом температура системы? Будет ли такой процесс обратимым?

Solution.

Необходимо определить, от чего зависит значение производной $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$. Для этого удобно перейти к естественным переменным функции $U-V$ и S, поскольку при этом возникают непосредственно измеримые на опыте термодинамические параметры:

$$dU = TdS - pdV$$

Поэтому преобразуем $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ следующим образом:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U &= \frac{\partial(T,U)}{\partial(V,U)} = \frac{\partial(T,U)}{\partial(V,S)}\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,U)} = \frac{1}{T}\frac{\partial(T,U)}{\partial(V,S)} \\ &= \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right] = \\ &= \frac{1}{T}\left[T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + p\frac{T}{C_V}\right] = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S + \frac{p}{C_V}\end{aligned}$$

Остается вычислить производную $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$. Учитывая соотношение (1.70), переходим к переменным T, V, чтобы выделить в явном виде теплоемкость C_V:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\frac{\partial(p,V)}{\partial(S,V)} = -\frac{\partial(p,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(S,V)} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\frac{T}{C_V}$$

Подставим, получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V}\left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right].$$

Искомая производная выражена через теплоемкость системы при постоянном объеме C_V, давление p, температуру T и изохорический температурный коэффициент давления $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$. Знак изменения температуры определяется соотношением между слагаемыми в квадратных скобках в формуле (1.73).

Чтобы выяснить, будет ли описанный процесс обратимым, необходимо рассмотреть производную $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$. Из соотношения (1.70) при $dU = 0$ имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0$$

Итак, происходящий с системой процесс всегда необратим независимо от того, как конкретно он реализуется: система расширяется в пустоту, не совершая работы и не получая или не отдавая теплоты, или система совершает работу при расширении, но к ней подводится теплота для обеспечивания постоянства ее энергии.

О давлении в системе (??)

Аналогично можно исследовать вопрос, как будет изменяться давление в системе. Для этого достаточно рассмотреть производную $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U$. Опять переходя к естественным переменным функции U, имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U = \frac{\partial(p,U)}{\partial(V,S)}\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,U)} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S T + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V p\right].$$

Входящую сюда производную $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ заменяем в соответствии с формулой (1.72), а производную $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$ вычисляем, выделяя в явном виде теплоемкость C_V:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)}\frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)} = \frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Теперь выражение (1.74) переписывается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V}\left[C_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V p\right]$$

Используя тождество $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$ и вводя изотермический модуль упругости $K_T = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$, запишем его:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_U = \frac{K_T}{VC_V}\left[p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - C_p\right]$$

Видно, что характер изменения давления определяется соотношением между слагаемыми в квадратных скобках.

Замечание. Обратим внимание на то, что у идеального газа $pV = RT$ температура при рассмотренном процессе не меняется, а давление падает, в чем легко убедиться прямым вычислением по формулам (1.73) и (1.76).

КР-1.21 Скорость звука в жидкости через изотермический модуль сжатия

Используя уравнение неразрывности $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$ и уравнение движения идеальной жидкости $\rho\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}\right] = -\nabla p$ выразить в линейном по возмущениям приближении скорость звука в такой системе через изотермический модуль всестороннего сжатия $K_T = \rho\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$.

Р е ш е н и е.

(???? скорость звука вообще не отработана. а в термаче что-то про это решал я??? как решать простые задачи на МСС???? пока оставил такое.)

Использование линейного по возмущениям приближения означает, что во всех выражениях следует пренебречь членами, содержащими квадраты и более высокие степени переменных величин $\delta\rho$ и δp. Сюда же следует отнести и скорость движения жидкости v, ибо в термодинамическом равновесии $v = 0$. Поэтому уравнения (1.77) и (1.78) следует переписать в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\rho + \operatorname{div}\rho_0\mathbf{v} = 0,$$
$$\rho_0\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla\delta p,$$

где ρ_0 - равновесная плотность жидкости. (?????? сяду с ручкой скоро за этот переход.) Дифференцируя уравнение (1.79) по времени и беря дивергенцию от уравнения (1.80), приходим к равенству

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\delta\rho - \nabla^2\delta\mathrm{p} = 0.$$

Теперь необходимо связать между собой величины $\delta\rho$ и δp. При распространении низкочастотного звука система находится в состоянии локального термодинамического равновесия, поэтому, выбирая в качестве независимых переменных ρ и S, имеем

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \delta\rho + \left(\frac{\partial \rho}{\partial S}\right)_\rho \delta S.$$

В идеальной жидкости диссипация отсутствует, поэтому все происходящие процессы являются обратимыми. Это означает, что энтропия системы не меняется, т. е. $\delta S = 0$. Поэтому соотношение (1.79) принимает вид

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \delta\rho$$

Подставляя (1.83) в (1.81), приходим к волновому уравнению

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\delta\rho - \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \nabla^2\delta\rho = 0$$

в котором производная $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S$ равна квадрату скорости u^2 распространения возмущений продольного звука. Теперь остается преобразовать адиабатическую производную $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S$ в изотермическую производную $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$. Используя метод якобианов, имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{\partial(p,S)}{\partial(\rho,S)} = \frac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)}\frac{\partial(p,T)}{\partial(\rho,T)}\frac{\partial(\rho,T)}{\partial(\rho,S)}$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\rho = \frac{C_V}{T},$$

окончательно получаем

$$u^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \frac{C_p}{C_V}\frac{K_T}{\rho}$$

КР-1.22. Изменение температуры в звуковой волне (???)

Связать изменение температуры при изменении плотности жидкости в звуковой волне со скоростью распространения звука.

Solution

Изменение температуры приводит к необратимому характеру процессов, протекающих в звуковой волне, поскольку в системе возникает тепловой поток. Однако скорость передачи теплоты в реальной системе много меньше скорости распространения звука, поэтому в первом приближении можно считать, что процессы происходят обратимо, т е. $dS = 0$.

Итак, искомая величина - это производная $\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S$. Преобразуя ее с помощью метода якобианов, сразу выделим квадрат скорости звука $u^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(\rho,S)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,S)}\frac{\partial(p,S)}{\partial(\rho,S)} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S u^2$$

С помощью соотношения $dW = TdS + Vdp$ находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

Поэтому для искомой производной имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p u^2$$

Производную $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ преобразуем, выделяя в явном виде изобарический коэффициент теплового расширения $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial(V,p)}{\partial(S,p)} = \frac{\partial(V,p)}{\partial(T,p)}\frac{\partial(T,p)}{\partial(S,p)} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \alpha V\frac{T}{C_p}.$$

В результате выражение (1.85) для производной $\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S$ принимает вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S = \frac{\alpha V T}{C_p}u^2$$

Отношение теплоемкости системы при постоянном давлении C_p к ее объему V есть теплоемкость единицы объема c_p. Поэтому окончательно результат можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_S = \frac{\alpha T u^2}{c_p}$$

(?? а с подходом фононов что можно про это сказать?)

КР-1.23. Разность теплоемкостей диэлектрика (???)

Для единицы объема диэлектрика с постоянной плотностью найти разность $C_E - C_D$ между теплоемкостями однородного изотропного диэлектрика при постоянной напряженности электрического поля **E** и индукции **D**.

Solution

.
(??? такое пока тоже не умею делать, тренироваться нужно. казалось бы, почему они не одинаковы??)
Задачу удобно решать, используя определение теплоемкости через энтропию. В рассматриваемом случае имеем

$$c_E = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_E, \quad c_D = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_D.$$

Преобразуем выражение для c_E с помощью метода якобианов:

$$c_E = T\frac{\partial(s,T)}{\partial(T,E)} = T\frac{\partial(s,E)}{\partial(T,D)}\frac{\partial(T,D)}{\partial(T,E)}.$$

Раскрывая первый якобиан в правой части (1.86) и учитывая, что в изотропном диэлектрике $D = \varepsilon E$, имеем

$$c_E = T\varepsilon\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_D \frac{1}{\varepsilon} - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D \left(\frac{\partial s}{\partial D}\right)_T\right]$$

Используя выражение для дифференциала свободной энергии единицы объема

$$df = -sdT + \frac{1}{4\pi}\mathbf{E}d\mathbf{D}$$

убеждаемся в справедливости соотношения

$$\left(\frac{\partial s}{\partial D}\right)_T = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D.$$

Подставляя равенство (1.88) в выражение (1.87), получаем

$$c_E = c_D + \frac{T\varepsilon}{4\pi}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D^2.$$

Теперь осталось вычислить производную

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D = \left(\frac{\partial}{\partial}\left(\frac{D}{\varepsilon}\right)\right)_D = -\frac{D}{\varepsilon^2}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_D.$$

Подставляя это соотношение в (1.89), находим окончательно

$$c_E - c_D = \frac{TE^2}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_D^2$$

Поскольку $\varepsilon > 0$, то правая часть этого выражения всегда положительна при $T > 0$, то $c_E > \mathrm{c}_D$.

КР-1.24. Разность теплоемкостей магнетика

Для единицы объема магнетика с постоянной плотностью найти разность $c_H - c_M$ теплоемкостями однородного изотропного магнетика при постоянной напряженности магнитного поля **H** и магнитного момента **M**.

Solution

Задача решается аналогично предыдущей. Используя соотношения

$$c_H = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H, \quad c_M = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_M$$

преобразуем выражение для c_H:

$$c_H = T\frac{\partial(s,H)}{\partial(T,H)} = T\frac{\partial(s,H)}{\partial(T,M)}\frac{\partial(T,M)}{\partial(T,H)} = T\chi\frac{\partial(s,H)}{\partial(T,M)},$$

поскольку $M = \chi H$, где H - напряженность поля, то

$$c_H = T_\chi\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_M\frac{1}{\chi} - \left(\frac{\partial s}{\partial M}\right)_T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M\right] = c_M - T_\chi\left(\frac{\partial s}{\partial M}\right)_T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M.$$

Производную $\left(\frac{\partial s}{\partial M}\right)_T$ вычисляем с помощью соотношения, справедливого для изотропных магнетиков:

$$df_2 = -sdT \pm HdM$$

Знак плюс относится к пара- и ферромагнетикам, где $\mathbf{M}\|\mathbf{H}$; знак минус - к диамагнетикам, где $\mathbf{M}$ и $\mathbf{H}$ направлены в противоположные стороны. Отсюда имеем

$$\left(\frac{\partial s}{\partial M}\right)_T = \mp\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M$$

Подставляя это соотношение в (1.90), получаем

$$c_H = c_M \pm T\chi\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M^2$$

Поскольку для пара- и ферромагнетиков $\chi > 0$, а для диамагнетиков $\chi < 0$, то c_H во всех случаях больше c_M.

КР-1.25. Плотность внутренней энергии диэлектрика (?????)

Найти выражение для плотности внутренней энергии u однородного изотропного диэлектрика.

Solution

(?? пока нет сил смотреть это.)
В рассматриваемом случае $D = \varepsilon E$ и выражение (1.11) записывается в виде

$$du = Tds + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi\varepsilon}DdD.$$

Интегрировать непосредственно это равенство нельзя: диэлектрическая проницаемость ε не остается неизменной при фиксированных ρ и 8, поскольку в ходе такого процесса изменяется температура системы. Но в общем случае $\varepsilon = \varepsilon(T)$. Поэтому исходить следует из выражения для дифференциала плотности свободной энергии f:

$$df = -8dT + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi\varepsilon}DdD$$

Интегрируя выражение (1.91) при постоянных T и ρ (диэлектрическая проницаемость ε в линейной электродинамике при этом остается постоянной), находим

$$f = f_0(T,\rho) + \frac{1}{8\pi\varepsilon}D^2,$$

где $f_0(T,\rho)$ - плотность свободной энергии в отсутствие электрического поля. Учитывая, что $s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\rho,D}$, с помощью (1.92) получаем

$$s = -\left(\frac{\partial f_0(T,\rho)}{\partial T}\right)_\rho + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_{D,\rho} = s_0(T,\rho) + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_{\rho,D}.$$

Здесь $s_0(T,\rho)$ - плотность энтропии в отсутствие электрического поля. Теперь можно воспользоваться соотношением $u = f + Ts$. Учитывая, что $f_0 + Ts_0$ есть плотность внутренней энергии системы u_0 в отсутствие электрического поля, получаем

$$u = u_0(T,\rho) + \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2}\left[1 + \frac{T}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_{\rho,D}\right]$$

Второе слагаемое в квадратных скобках дает существенный вклад в плотность энергии при сильной зависимости диэлектрической проницаемости от температуры.

КР-1.26. Конденсатор с диэлектриком

Конденсатор, заполненный диэлектриком с проницаемостью ε, подсоединен к источнику питания с постоянной ЭДС. Как изменится теплоемкость единицы объема диэлектрика после отсоединения конденсатора от источника питания? Выразить начальную и конечную теплоемкости через диэлектрическую проницаемость. Изменением объема диэлектрика пренебречь.

Рещение.

При замкнутой цепи напряжение на конденсаторе неизменно и равно ЭДС источника. Следовательно, остается неизменной напрнженность электрического поля между его обкладками. Поэтому в первом случае теплоемкость системы есть c_{E}. При разомкнутой цепи неизменным остается электрический заряд на обкладках конденсатора. Это соответствует неизменной индукции электрического поля. Итак, изменение теплоемкости системы равно разности $c_{\mathbf{D}} - \mathbf{c_E}$, значение которой получено в задаче 23. Ответ можно получить иначе, используя формулу (1.93) и определение теплоемкости $C_\gamma = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\gamma$. Имеем

$$C_D = T\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right) = C_0(T) + \frac{D^2T}{8\pi\varepsilon^2}\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial T^2}\right)_{\mathbf{D},\rho} - \frac{D^2T}{8\pi\varepsilon^3}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2_{\mathbf{D},\rho},$$

где $C_0(T)$ - теплоемкость незаряженного конденсатора. При вычислении теплоемкости C_{E} следует учесть равенство $D^2 = \varepsilon^2E^2$. Поэтому

$$C_{\mathbf{E}} = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathbf{E},\rho} = C_0(T) + \frac{TD^2}{8\pi\varepsilon^2}\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_{\mathbf{D},\rho}\right)_{\mathbf{E},\rho}.$$

Не представляет труда убедиться в том, что вторые слагаемые в правых частях этих равенств одинаковы. Действительно, в рамках линейной электродинамики диэлектрическан проницаемость среды определяется ее равновесными свойствами в отсутствие электрического поля. Поэтому производные от диэлектрической проницаемости по температуре при постоянной индукции поля и при постоянной напряженности поля одинаковы и совпадают с производной по температуре в отсутствие поля. Составляя разность полученных выражений для c_{D} и c_{E} и учитывая приведенное утверждение, находим

$$c_{\mathrm{D}} - c_{\mathbf{E}} = -\frac{TD^2}{4\pi\varepsilon^3}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2_{\mathbf{D},\rho}$$

КР-1.27.

Изменение внутренней энергии обратимого гальванического элемента в результате прохождения через него заряда при изотермическом процессе дается выражением

$$U(T,\epsilon) = U(T) - ew(T)$$

где $w(T)$ - уменьшение энергии элемента при прохождении через него единичного заряда. Найти уравнение, связывающее электродвижущую силу источника E и энергию w.

Solution

Работа dR, совершаемая элементом при прохождении через него заряда de, равна

$$dR = \varepsilon de,$$

если пренебрегается изменением объема элемента. При малых токах джоулево тепло, пропорциональное квадрату силы тока, есть величина второго порядка малости. Поэтому процесс протекания тока в элементе можно считать термодинамически обратимым, если, конечно, изменение направления протекающего через элемент тока вызывает химические реакции, противополокные тем, которые происходят в элементе при нормальном направлении тока. Тогда при учете соотношения (1.94) фундаментальное равенство Гиббса можно записать в виде

$$dU = TdS - Ede$$

Вычисляя производную $\left(\frac{\partial U}{\partial e}\right)_T$ с помощью заданного в условии задачи соотношения и с помощьв (1.95), приходим к равенству

$$-w = T\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_T - E$$

Входящую в (1.96) производную $\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_T$ можно выразить с помощью формулы для дифференциала свободной энергии Гельмгольца F:

$$dF = -SdT - Ede.$$

Действительно, из (1.97) следует равенство

$$\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_e$$

Подставляя $\left(\frac{\partial S}{\partial e}\right)_T$ из (1.98) в равенство (1.96), приходим к уравнению, которое называется уравнением Гельмгольца:

$$E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_e = w$$

Отметим, что в отсутствие теплообмена между гальваническим элементом и окружающей средой естественно было бы ожидать, что $E = w$. Однако слагаемое $T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_e$ в (1.99) описывает эффект, связанный с поглощением (или выделением) теплоты элементом из окружающей среды во время протекания электрического тока. Если, например, ЭДС элемента с повышением температуры увеличивается $\left(\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_c > 0\right)$, то, согласно (1.99), гальванический элемент совершает работу не только за счет уменьшения внутренней энергии при химической реакции, но и за счет теплоты, получаемой из окружающей среды. Работая адиабатически, такой элемент будет охлаждаться.

KP-1.28.

Диэлектрик с проницаемостью ε заполняет пространство между пластинами плоского конденсатора. Определите количество теплоты, выделяющейся в конденсаторе при квазистатическом возрастании напрнжения на конденсаторе от 0 до U.

Рещение.

Используя полученное в задаче 25 выражение для плотности энтропии диэлектрика, можем записать выражение для энтропии диэлектрика, находящегося между обкладками конденсатора:

$$S(U,T) = S(0,T) + \frac{E^2}{8\pi}V\frac{d\varepsilon}{dT}$$

где V - объем пространства мекду пластинами. Поскольку $\delta Q = TdS$, то, считая температуру при квазистатическом возрастании напряжения на конденсаторе постоянной, получим для количества теплоты:

$$Q = T\int_0^U dS = T\left\{S\left(\frac{U}{d},T\right) - S(0,T)\right\} = VT\frac{U^2}{8\pi d^2}\frac{d\varepsilon}{dT},$$

где d - расстояние между пластинами конденсатора. Эту формулу можно переписать в другом виде. В гауссовой системе единиц:

$$Q = \frac{1}{2}CU^2\frac{d\ln\varepsilon}{d\ln T}$$

где C - электроемкость конденсатора. Величина $\frac{CU^2}{2}$ представляет собой работу, совершенную при зарядке конденсатора.

KP-1.29.

Найдите связь между изотермической и адиабатической восприимчивостнми $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$ магнетика.

Рещение.

С помощью метода якобианов имеем

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S = \frac{\partial(M,S)}{\partial(H,S)} = \frac{\partial(M,S)}{\partial(M,T)}\frac{\partial(M,T)}{\partial(H,T)}\frac{\partial(H,T)}{\partial(H,S)} = \frac{C_M}{C_H}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T,$$

где C_M и C_H - теплоемкости при постоянном магнитном моменте и постоянной напряженности магнитного поля соответственно. Соотношение (1.101) означает, что

$$\chi_{\Delta M} = \frac{C_M}{C_H}\chi_T$$

KP-1.30.

Один из способов получения предельно низких температур заключается в использовании адиабатического размагничивания парамагнитных кристаллов. Определите количественную характеристику этого эффекта $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$ для парамагнетика, подчиняющегося закону Кюри

$$M = \frac{aH}{T}$$

где a - константа Кюри. Решение. Запишем выражение для дифференциала энтальпии W магнетика, помещенного в магнитное поле напряженности H:

$$dW = TdS + VdpMdH$$

Отсюда имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{p,H}.$$

Преобразуя правую часть этого равенства по методу якобианов, получим:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{p,H} = \frac{\partial(M,H)}{\partial(S,H)} = \frac{\partial(M,H)}{\partial(T,H)}\frac{\partial(T,H)}{\partial(S,H)} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H_p}\frac{T}{C_{H,}}$$

поскольку все частные производные в этом равенстве выполняются при постоянном давлении p. Теперь равенство (1.102) принимает вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} = -\frac{T}{C_{H,P}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}.$$

Вычисляя производную $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}$ для магнетика, подчиняющегося закону Кюри, найдем

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} = -\frac{aH}{T^2}$$

В результате равенство (1.104) окончательно переписывается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} = \frac{aH}{C_{p,H}T}$$

При размагничивании, когда напряженность магнитного поля уменьшается, температура убывает ($dT < 0$). При низких температурах теплоемкость $C_{p,H}$, согласно закону Дебая, пропорциональна кубу температуры, поэтому

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} \sim \frac{1}{T^4}$$

При низких температурах изменение температуры очень велико - обратно пропорционально четвертой степени температуры.

13.1.15 Problems about Classical Gases 1: General Properties

МФТИ-дз.з.8 Свойства 1- и 2-атомного газа (!?!?)

Вычислить для одноатомного и двухатомного больцмановских газов F, μ, P, S, C, $(\partial P/\partial\rho)_S$

Поиск параметров одноатомного газа

(?? maybe I'll create several paragraphs for it)

Пользуемся обычным формализмом канонического ансамбля. (?? почти отработал его, но еще нет.)
(!!!хорошая задача, прорешаю еще ее пару раз!!!)
Одночастичная статсумма:

$$Z_1 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{-\frac{p^2}{2mT}}d^3xd^3p = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\left(\int e^{-\frac{p^2}{2mT}}dp_x\right)^3 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi mT)^{3/2}$$

Полная статсумма:

$$Z = \frac{e^N V^N}{N^N(2\pi k)^{3N}}(2\pi mT)^{3N/2}$$

Свободная энергия:

$$F = -T\ln Z = -NT\ln\left(\frac{eV}{(2\pi\hbar)^3 N}(2\pi mT)^{3/2}\right)$$

Энергия:

$$E = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}NT;$$

Теплоемкость, химпотенциал, давление:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}N; \quad \mu = \frac{\partial E}{\partial N} = \frac{3}{2}T; \quad P = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{NT}{V};$$

Энтропия:

$$S = -\frac{\partial E}{\partial T} = N\left(\ln\left(\frac{eV}{(2\pi\hbar)^3 N}(2\pi mT)^{3/2}\right) + \frac{5}{2}\right)$$

(?? хз, почему дальше такие переходы, подумаю потом.)

$$S = const \Rightarrow VT^{3/2} = const; \quad V \sim \rho^{-1}, T \sim p/\rho \Rightarrow p\rho^{-5/3} = const \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{5p}{3\rho}$$

Поиск параметров двухатомного газа

(?!??!?!!??!???!??!)

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вращ}} \Rightarrow Z = Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{вращ}}$$

$$\hat{H}_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2}{2I}\hat{L}^2 \Rightarrow E_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2}{2I}L(L+1)$$

$$Z_{\text{вращ}} = \sum_{i=1}^{\infty}(2L+1)\exp\left(-\frac{2\hbar}{2I}\frac{L(L+1)}{T}\right) \equiv \sum_{i=1}^{\infty}(2L+1)\exp\left(-\frac{T_c L(L+1)}{T}\right)$$

где $T = \frac{\hbar^2}{2I} \approx 1 \div 10K$
при $T \gg T_c Z_{\text{вращ, 1}} \approx \int\limits_0^\infty (2L+1)e^{-T_c L(L+1)/T}dL \equiv \int\limits_0^\infty e^{-T_c z/T}dz = \frac{T}{T_c}$
т.о. $Z_{\text{вращ}} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^N$
поэтому

$$Z = \frac{e^N V^N}{N^N(2\pi k)^{3N}}(2\pi m)^{3N/2}\frac{T^{5N/2}}{T_c^N}$$

$$F = -T\ln Z = -NT\ln\left[\frac{eV}{N(2\pi k)^3}(2\pi m)^{3/2}\frac{T^{5/2}}{T_c}\right]$$

$$E = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{5}{2}NT$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{5}{2}N; \quad \mu = \frac{\partial E}{\partial N} = \frac{5}{2}T; \quad P = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{NT}{V};$$

$$S = const \Rightarrow VT^{5/2} = const \Rightarrow p\rho^{-7/5} = const \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{7p}{5\rho}$$

13.1.16 Problems about Classical Gases 2: Different Spectra and Potentials

(!!!delete later words in all typical problems that are solved algorithmically, just with slightly different math!)

Б-3.1.1-a1) Универсальность уравнения идеального газа

Проверить, что уравнение состояния идеального газа $PV = NT$ не зависит от энергетического спектра его частиц $\varepsilon = \varepsilon_p$ и размерности пространства d.

Solution

(???? write this better in the theory)

Б-3.1.1-a2) Теплоемкость при особом спектре

Найти энергию и теплоемкость классического газа частиц со спектром $\varepsilon_p = cp^k (k > 0)$.

Solution

This is done by typical counting energy and then taking a derivative.

Статистическая сумма равна $Z = z_0^N/N!$, где N - число частиц газа, а одночастичная статистическая сумма z_0 имеет вид

$$z_0 = \int d^d x \int \frac{d^d p}{(2\pi\hbar)^d} e^{-\varepsilon_p/T}.$$

Для спектра $\varepsilon_p = cp^k$ мы имеем

$$z_0 = AVT^{d/k},$$

где A - постоянная величина, $V - d$-мерный объем, занимаемый газом, и T - температура.
Proof:

```
Integrate[x^{d - 1} Exp[-a x^k], {x, 0, +Infinity}]
```

```
(a^(-(d/k)) Gamma[d/k])/k
```

(??? to do it analytically, just to transform to the gamma function? check!)

$$F = -T \ln \frac{z_0^N}{N!} \approx -NT \ln \frac{ez_0}{N} = -NT \ln \frac{Ae}{N} - NT \ln V - NT \frac{d}{k} \ln T.$$

$P := -(\partial F/\partial V)_T = NT/V$;

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = N\left(\frac{d}{k} + \ln \frac{Ae}{N}\right) + N \ln V + N \frac{d}{k} \ln T.$$

Энергия газа $E = F + TS = (d/k)NT$ прямо пропорциональна температуре, а теплоемкость не зависит от температуры:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{d}{k}N.$$

При этом можно сказать, что на каждую степень свободы в энергии частицы приходится по равной доле $1/k$ в ее энергии и теплоемкости.

Б-3.1.1-b) Теплоемкость при особом спектре (!?!??!)

Рассмотреть температурное поведение теплоемкости $C(T)$ для газа частиц со спектром $\varepsilon_p = cp + p^2/(2m)$ в $d = 3$. Consider high-T and low-T limits.

Solution

The solution is straightforward, one just needs to do computations carefully.

$$F = -T\ln\frac{z_0^N}{N!} \approx -NT\ln\frac{ez_0}{N}, \qquad z_0 = \int d^dx \int \frac{d^dp}{(2\pi\hbar)^d} e^{-\varepsilon_p/T}.$$

$$F(T,V) = -NT\ln\frac{eV}{N}\int\limits_0^\infty e^{-\varepsilon/T} g(\varepsilon)d\varepsilon,$$

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3}p^2(\varepsilon)\frac{dp(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{2m^3}{\pi^2\hbar^3}\frac{1}{\left(mc+\sqrt{m^2c^2+2m\varepsilon}\right)^2}\frac{\varepsilon^2}{\sqrt{m^2c^2+2m\varepsilon}}.$$

At low T, we have

$$g\big(\varepsilon\big|\varepsilon \lesssim T \ll mc^2\big) \approx \frac{\varepsilon^2}{2\pi^2\hbar^3c^3}\left(1-\frac{2\varepsilon}{mc^2}\right).$$

(???? math!!???)

$$F = -NT\ln\left[\frac{eV}{N}\frac{T^3}{2\pi^2\hbar^3c^3}\left(1-\frac{6T}{mc^2}\right)\right] \approx -NT\ln\frac{eV}{N}\frac{T^3}{2\pi^2\hbar^3c^3} + \frac{6NT^2}{mc^2}.$$

$$C_V(T \ll mc^2) \approx 3N\left(1-\frac{4T}{mc^2}\right).$$

At high T, we have

$$g\left(\varepsilon \gg mc^2\right) = \frac{m\sqrt{2m\varepsilon}}{2\pi^2\hbar^3} - \frac{m^2c}{\pi^2\hbar^3} + \ldots = \frac{m\sqrt{2m\varepsilon}}{2\pi^2\hbar^3}\left(1-\sqrt{\frac{2mc^2}{\varepsilon}}+\ldots\right)$$

вклад в интеграл вносит область $\varepsilon \sim T \to \infty$, (??? math??)

$$F = -NT\ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\left(1-2\sqrt{\frac{2mc^2}{\pi T}}\right)\right] \approx -NT\ln\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} + 2N\sqrt{\frac{mc^2T}{\pi}},$$

since $\ln(1-x) = -x$.

$$C_V(T \gg mc^2) = \frac{3}{2}N\left(1+\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2mc^2}{\pi T}}\right).$$

Таким образом, теплоемкость газа зависит от температуры и изменяется в пределах между $3N$ и $3N/2$. No Nernst theorem here, because we have a classical particle.

Б-3.1.2 Теплоемкость газа в поле (!?!?)

Идеальный газ объемом V находится во внешнем поле $U(\mathbf{r})$. Найти поправку к теплоемкости газа от внешнего поля в пределе высоких температур $T \to \infty$.

Solution

Считаем свободную энергию, раскладываем по полю, из неё получаем теплоемкость двукратным дифференцированием.

$$F(T,V) = -NT\ln\frac{e}{N}\int d^3r\int\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}e^{-(\varepsilon(p)+U(\mathrm{r}))/T} = F_0(T,V) - NT\ln\frac{1}{V}\int d^3r e^{-U(\mathbf{r})/T}.$$

$$\Delta F = F - F_0 \approx -NT\ln\frac{1}{V}\int d^3r\left(1-\frac{U(\mathbf{r})}{T}+\frac{U^2(\mathbf{r})}{2T^2}+\ldots\right).$$

$\ln(1-x) = -x-\frac{x^2}{2}$,

$$\Delta F = N\langle U\rangle + N\frac{\langle U\rangle^2 - \langle U^2\rangle}{2T}+\ldots, \qquad \langle U\rangle := V^{-1}\int U(\mathbf{r})d^3r.$$

$C = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)$,

$$\Delta C = N\frac{\langle U^2\rangle - \langle U\rangle^2}{T^2}.$$

(допишу комментарий про применение результата. Check it on some particular model??!!!)

Б-3.1.3 Газ в цилиндре в поле

Найти, как изменится свободная энергия и теплоемкость идеального газа, заключенного в цилиндрический сосуд высотой H, если поместить сосуд с газом в однородное поле тяжести $U(z) = mgz$.

Solution

One needs to use typical counting and do nontrivial integrals.
(there is a bad solution here, I need to write math much better!!!)

$$\Delta F = -NT\ln\frac{1}{\pi R^2 H}\int\limits_{r<R} d^2r\int\limits_0^H dz e^{-mgz/T} =$$
$$= -NT\ln\frac{T}{mgH}\left(1-e^{-mgH/T}\right) =$$
$$+ N\frac{mgH}{2} - NT\ln\frac{\operatorname{sh} mgH/2T}{mgH/2T} = N\frac{mgH}{2} - NT\ln(\operatorname{sh} mgH/2T) - NT\ln(mgH/2) + NT\ln T.$$

$C_{V,N} = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$, so we carefully take two derivatives and only two terms will survive. Here, expressions are such that two other terms after the second derivative cancel one with another and the result is relatively simple:

$$\Delta C_V = N\left(1-\frac{(mgH/2T)^2}{\operatorname{sh}^2 mgH/2T}\right).$$

This can be also checked by:

```
FullSimplify[t D[t Log[Sinh[x/t]/(x/t)], {t, 2}]]
```

By the way, same can be done by using initial expression:

```
FullSimplify[t D[t Log[t/x (1 - Exp[-x/t])], {t, 2}]]
```

$$x := \frac{mgH}{2T}, \qquad x\sim\frac{1}{T}$$

$x \ll 1$: $\quad \sinh x = x + \frac{x^3}{6}+\cdots \Rightarrow \sinh^2 x = x^2 + \frac{x^4}{3}+\ldots \quad \Rightarrow \quad \frac{x^2}{\sinh^2 x} = \frac{x^2}{x^2+\frac{x^4}{3}+\ldots} = 1-\frac{x^2}{3}+\ldots$

$x \gg 1$: $\quad \sinh x \approx \frac{1}{2}e^x \Rightarrow \sinh^2 x \approx \frac{1}{4}e^{2x} \quad \frac{x^2}{\sinh^2 x} \approx \frac{4x^2}{e^{2x}} \to 0$

$$\Delta C_V = N\cdot\begin{cases}\frac{(mgH)^2}{12T^2}, & T\gg mgH,\\ 1, & T\ll mgH.\end{cases}$$

(TODO: попробую этот же ответ получить формулой $\Delta C = N\frac{\langle U^2\rangle - \langle U\rangle^2}{T^2}$, сделав просто интегралы в ней.)

Б-3.1.4 Газ в цилиндре в $U(r) \sim r^2$

Цилиндрический сосуд радиуса R с идеальным газом внутри поместили во внешнее поле с потенциалом $U(r) = U_0(r/R)^2$ ($U_0 > 0$), где r - расстояние от оси цилиндра. Найти, как при этом изменится свободная энергия и теплоемкость газа.

Solution

One needs to use typical counting of statistical sum and do nontrivial integrals.

$$\Delta F = -NT \ln \frac{1}{\pi R^2} \int\limits_{r<R} d^2 r \exp\left[-\frac{U_0}{T}\left(\frac{r}{R}\right)^2\right].$$
$$= -NT \ln \frac{T}{U_0}\left(1 - e^{-U_0/T}\right) = N\frac{U_0}{2} - NT \ln \frac{\operatorname{sh} U_0/2T}{U_0/2T} =$$
$$= N\frac{U_0}{2} - NT \ln \operatorname{sh}(U_0/2T) - NT \ln T + NT \ln(U_0/2).$$

$C_{V,N} = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$,

```
Simplify[2 /r^2 Integrate[x Exp[-a x^2/r^2], {x, 0, r}]]
```

$$\Delta C_V = N\left(1 - \frac{(U_0/2T)^2}{\operatorname{sh}^2 U_0/2T}\right).$$

Fun fact: heat capacity is the same for $U(r) = U_0(r/R)^2$ ($U_0 > 0$) and for $U(z) = mgz$, but with fixed height. I think, this is just because mathematics is the same, there is no deep reason for it.

Б-3.1.5 Газ в двухъямной ловушке

Идеальный одномерный газ из $N \gg 1$ частиц массой m находится в двухъямной ловушке с потенциалом

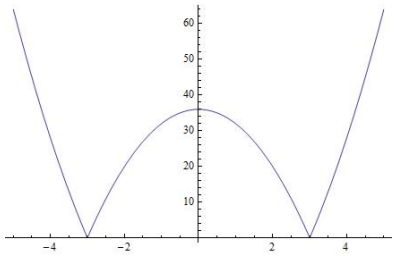
$$U(x) = \frac{m\omega^2 \left|x^2 - x_0^2\right|}{2}$$

Найти свободную энергию газа и оценить его теплоемкость в низко- и высокотемпературном пределах.

Solution

One need to use basic canonical ensemble summation methods, but then also use properties of erf function.

Sketch of the potential:



(??? why in the formulas above we devided by space volume and here we don't do it?)

$$F(T,N) = -NT \ln \frac{e}{N} \int dx \int \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{-(\varepsilon(p)+U(x))/T} = -NT \ln\left[\frac{e}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{1/2} 2\int\limits_0^\infty dx e^{-m\omega^2\left|x^2-x_0^2\right|/(2T)}\right].$$

$$s := \sqrt{m\omega^2 x_0^2/(2T)},$$

$$F=-NT\ln\left\{\frac{eT}{N\hbar\omega}\left[e^{-s^2}\,\mathrm{erfi}(s)+e^{s^2}(1-\mathrm{erf}(s))\right]\right\};\qquad \mathrm{erf}(s):=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^s e^{-y^2}dy,$$
$$\mathrm{erfi}(s):=\frac{\mathrm{erf}(is)}{i}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^s e^{y^2}dy.$$

This transformation is done by considering two intervals, for example:

$$I_1:=\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{1/2}2\int\limits_0^\infty dxe^{m\omega^2\left(x^2-x_0^2\right)/(2T)}=\frac{T}{\hbar}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^{x_0}dx\frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2T}}e^{-s^2}e^{m\omega^2x^2/(2T)}=$$
$$=\frac{T}{\hbar}e^{-s^2}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^{x_0\sqrt{\frac{m\omega^2}{2T}}}\frac{1}{\omega}d\left(x\sqrt{m\omega^2/(2T)}\right)e^{m\omega^2x^2/(2T)}=\frac{T}{\hbar\omega}e^{-s^2}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^s dye^{y^2}=\frac{T}{\hbar\omega}e^{-s^2}\,\mathrm{erfi}(s)$$

(??? write for another one, should be similarly easy)
$C(T)=-T\left(\partial^2F/\partial T^2\right)$.
(???? the solution has a mistake, since for big T there is a little s. But I can't explain why there is also a numerical plot that is consistent with solution that I consider as a wrong one?)

For $T\ll m\omega^2x_0^2/2$, one decomposes near $s\gg1$ (??? this is exactly where there is a mistake in the textbook) as

$$\mathrm{erf}(s)=1+e^{-s^2}\left(-\frac{1}{\sqrt{\pi}s}\frac{1}{s}+\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{1}{s^3}-\frac{3}{4\sqrt{\pi}}\frac{1}{s^5}\cdots\right),$$
$$\mathrm{erfi}(s)=e^{s^2}\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{s}+\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{1}{s^3}+\frac{3}{4\sqrt{\pi}}\frac{1}{s^5}\cdots\right).$$

(?? math?? I tried ones, didn't get answer, I'll write my version here later!!!)

$$C(T\ll m\omega^2x_0^2/2)=\frac{3}{2}N+18N\left(\frac{T}{m\omega^2x_0^2}\right)^2,$$
$$E(T\ll m\omega^2x_0^2/2)=\frac{3}{2}NT+6N\frac{T^3}{\left(m\omega^2x_0^2\right)^2}.$$

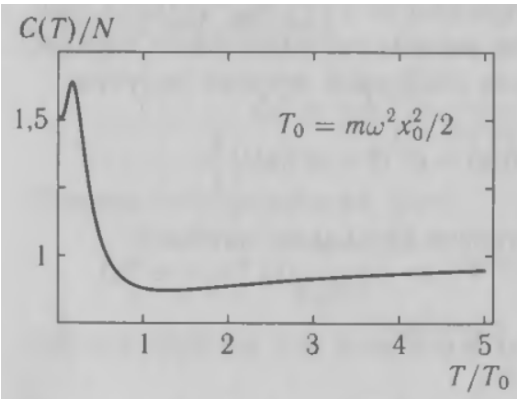
For $T\gg m\omega^2x_0^2/2$, разложениями при большом аргументе $s\ll1$ (?? same mistake):

$$\mathrm{erf}(s)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}s+\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{s^3}{3}+\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{s^5}{10}+...,$$
$$\mathrm{erfi}(s)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}s-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{s^3}{3}+\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{s^5}{10}+...$$

(?? math?? I tried ones, didn't get answer, I'll write my version here later!!!)

$$C(T\gg m\omega^2x_0^2/2)=N-\frac{2N}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m\omega^2x_0^2}{2T}\right)^{3/2},$$
$$E(T\gg m\omega^2x_0^2/2)=NT-N\frac{m\omega^2x_0^2}{2}+\frac{2N}{\sqrt{\pi}}m\omega^2x_0^2\left(\frac{m\omega^2x_0^2}{2T}\right)^{1/2}.$$

В целом, система демонстрирует интересное немонотонное поведение теплоемкости (рис. 3.1). С понижением температуры теплоемкость уменьшается от значения N, характерного для гармонической ловушки, и проходит через минимальное значение при температуре, несколько превышающей высоту барьера; после чего начинает расти, достигая своего максимума, а затем опять уменьшается, приближаясь к своему предельному значению 3 N/2 при нулевой температуре.



(???? I also did not succeed in reproduction of it. my attempt:)

```
Plot[T D[T (Log[4 T (Exp[-1/T^2] Erfi[1/Sqrt[T]] + Exp[1/T^2] (1 - Erf[1/Sqrt[T]]))]), {T,
    2}], {T, 0.4, 10}]
```

Wolfram don't like the function D inside plot, so I evaluated it separately, copied the output to this construction and did not get the plot. so I can't do it numerically also. (????????)

Б-3.1.6 Газ в гармоническом потенциале (!?!)

Идеальный газ N частиц находится в ловушке с гармоническим потенциалом

$$U(x,y,z) = \frac{m\left(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2\right)}{2}$$

Найти одночастичную плотность состояний, химический потенциал и теплоемкость газа.

Solution

One needs to do again typical calculation in a canonical ensemble.

$$g(\varepsilon) := \int d^3r \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r})), \qquad \varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r}) = \mathbf{p}^2/(2m) + U(\mathbf{r}).$$

$$\int_0^\infty p^2\delta\left(\frac{p^2}{2m} - (\varepsilon - U)\right)dp = \frac{p^2}{|f'(p)|}\bigg|_{p=\sqrt{2m(\varepsilon-U)}} = \frac{2m(\varepsilon-U)}{\sqrt{2m(\varepsilon-U)}/m} = m\sqrt{2m(\varepsilon-U)},$$

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi\sqrt{2}m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\int\limits_{U(\mathbf{r}<\varepsilon)} d^3r\sqrt{\varepsilon - U(\mathbf{r})}.$$

$$x \to x\sqrt{2/\left(m\omega_x^2\right)}; \qquad y \to x\sqrt{2/\left(m\omega_y^2\right)}; \qquad z \to x\sqrt{2/\left(m\omega_z^2\right)};$$

$$g(\varepsilon) = \frac{16}{8\pi^2\hbar^3\omega_x\omega_y\omega_z}\underbrace{\int\limits_{x^2+y^2+z^2<\varepsilon} dxdydz\sqrt{\varepsilon - (x^2+y^2+z^2)}}_{=\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi}d\theta\sin\theta\int_0^{\sqrt{\epsilon}}drr^2\sqrt{\varepsilon-r^2}}$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi, \quad \int_0^{\pi}\sin\theta d\theta = 2$$

$$r^2 = u, \quad \sqrt{\varepsilon - r^2} = \sqrt{\varepsilon - u} \quad \Rightarrow \quad dr = \frac{du}{2\sqrt{u}} \quad \Rightarrow \quad r^2\sqrt{\varepsilon - r^2}dr = u\sqrt{\varepsilon - u}\cdot\frac{du}{2\sqrt{u}} = \frac{1}{2}\sqrt{u(\varepsilon-u)}du,$$

$u \in (0,\varepsilon)$,

```
1/2 Integrate[Sqrt[u (ve - u)], {u, 0, ve}]
```

(?? how to do it analytically??? if something is different, e.g. `Integrate[Sqrt[u (ve - u)], {u, 0, ve^2}]`, wolfram does not compute it!!anyway, maybe it is solved by complex analysis, it is not important here)

$$I_r = \frac{\pi\varepsilon^2}{16}$$

$$g(\varepsilon) = \frac{\epsilon^2}{2\hbar^3\omega_x\omega_y\omega_z}.$$

$$F = -NT\ln\frac{e}{N}\int d\varepsilon g(\varepsilon)e^{-\varepsilon/T} = -NT\ln\left[\frac{e}{2\hbar^3\omega_x\omega_y\omega_z N}\int\limits_0^\infty d\varepsilon\varepsilon^2 e^{-\varepsilon/T}\right] = -NT\ln\frac{eT^3}{\hbar^3\omega_x\omega_y\omega_z N}.$$

```
Integrate[u^2 Exp[-u/T], {u, 0, Infinity}]
```

(this one is taken by IPB, it should be really easy)

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -3T\ln\frac{T}{\hbar\left(\omega_x\omega_y\omega_z N\right)^{1/3}}, \qquad C(T) = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = 3N.$$

Here, that e inside the exponent is canceled with the result of derivative of ln that depends also on N.

Б-3.1.7 2D Gas in logarithmic potential

Идеальный двумерный газ помещен в осесимметричную ловушку с потенциалом

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r < R \\ U_0 \ln r/R, & r > R \end{cases} (U_0 > 0)$$

Показать, что одночастичная плотность состояний растет экспоненциально с энергией. Найти теплоемкость газа и обосновать, что система обладает предельной температурой $T_{\text{пр}} = U_0/2$, выше которой газ невозможно нагреть.

Solution

One needs to do again typical calculation in a canonical ensemble.

$$g(\varepsilon) := \int d^2r \int \frac{d^2p}{(2\pi\hbar)^2}\delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r})). \qquad \varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r}) := \mathbf{p}^2/(2m) + U(\mathbf{r})$$

(??? write same integration as in the problem before!!!)

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi m}{(2\pi\hbar)^2}\int\limits_{U(\mathbf{r})<\varepsilon} d^2r = \frac{2\pi m}{(2\pi\hbar)^2}\int\limits_0^{Re^{\varepsilon/U_0}} 2\pi r dr.$$

Here, the limit comes from the condition $U(r) \equiv U_0 \ln\frac{r}{R} = \varepsilon$

$$g(\varepsilon) = \frac{m}{2\pi\hbar^2}\pi R^2 \exp\left(2\varepsilon/U_0\right)$$

$$F = -NT\ln\frac{e}{N}\int d\varepsilon g(\varepsilon)e^{-\varepsilon/T} = -NT\ln\left[\frac{e}{N}\frac{mR^2}{2\hbar^2}\int\limits_0^\infty d\varepsilon\exp\left(\frac{2\varepsilon}{U_0} - \frac{\varepsilon}{T}\right)\right] = -NT\ln\left[\frac{e}{N}\frac{mR^2}{2\hbar^2}\frac{TU_0}{U_0 - 2T}\right].$$

Написанная формула верна при $T < U_0/2$. При $T > U_0/2$ интеграл расходится и термодинамическое равновесие невозможно. Таким образом, существует предельная температура $T_{\text{пр}} = U_0/2$, выше которой систему нагреть нельзя. Физическая причина заключается в том, что из-за медленного роста потенциала ловушки частицы с возрастанием энергии расходятся очень далеко, и их кинетическая энергия оказывается малой (?? maybe big??) по сравнению с потенциальной (??? so what??? write this in the theory!!!).

$$C(T) = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = N\left(\frac{U_0}{U_0 - 2T}\right)^2.$$

(??? check math!)

Теплоемкость обращается в бесконечность при стремлении температуры к предельному значению $U_0/2$. Такой теплоемкости соответствует следующая энергия газа в ловушке:

$$E = NT\frac{U_0}{U_0 - 2T}.$$

Б-3.1.8 2D Gas in potential with pillar

Идеальный трехмерный газ помещен в центрально-симметричную ловушку с непроницаемой сердцевиной раднуса R и внешним потенциалом

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r = R \\ U_0 \ln r/R, & r > R\,(U_0 > 0)\,. \end{cases}$$

Найти теплоемкость газа и предельную температуру, выше которой газ невозможно нагреть.

Solution

One needs to do again typical calculation in a canonical ensemble.

$$F = -NT\ln\frac{e}{N}\int\limits_{r>R} d^3r \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left(-\frac{p^2}{2mT} - \frac{U(r)}{T}\right) =$$

$$= -NT\ln\left[\frac{e}{N}\frac{(2\pi mT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}4\pi\int\limits_R^\infty dr r^2\exp\left(-\frac{U_0}{T}\ln\frac{r}{R}\right)\right].$$

Последний интеграл сходится только при $T < U_0/3$, тем самым определяя предельную температуру $T_{\text{пр}} = U_0/3$, при которой еще возможно термодинамически равновесное состояние газа. Физически это связано с экспоненциальным ростом плотности состояний с увеличением энергии.

(do calculations!!!)

$$F = -NT\ln\left[\frac{e}{N}\frac{(2\pi mT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}4\pi R^3\frac{T}{U_0 - 3T}\right].$$

$$C(T) = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = N\left[\frac{3}{2} + \left(\frac{U_0}{U_0 - 3T}\right)^2\right],$$

To compute energy, we can use $E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$, or just integrate the heat capacity:

```
Integrate[(u/(u - 3 t))^2, {t, 0, T}]
```

(???how to do the integral analytically?)

(?? I think, it worked also with $E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$, I'll add this derivation later, with it we don't need to bother with the integral)

$$E = NT\left(\frac{3}{2} + \frac{U_0}{U_0 - 3T}\right).$$

Б-3.1.9 2D Gas in potential inside a well

Идеальный двумерный газ находится в ловушке с непроницаемой стенкой радиуса R в центральном поле с притяжением к центру ловушки:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r = R \\ -U_0 \ln R/r, & r < R\,(U_0 > 0) \end{cases}$$

Вычислить энергию газа, теплоемкость и показать, что существует предельная температура T_{lim}, ниже которой газ не может быть охлажден.

Solution

One needs to do again typical calculation in a canonical ensemble.
(similar are solved I'll check math later)

$\varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r}) = \mathbf{p}^2/(2m) + U(\mathbf{r})$,

$$g(\varepsilon) = \int\limits_{r<R} d^2r \int \frac{d^2p}{(2\pi\hbar)^2}\delta(\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r})) = \frac{2\pi m}{(2\pi\hbar)^2}\int\limits_{U(r)<\varepsilon}^{R} 2\pi r dr.$$

При $\varepsilon > 0$ ннжний предел интегрирования равен $r = 0$, а при $\varepsilon < 0$ равен $r = R\exp(\varepsilon/U_0) < R$. Окончательно найдем

$$g(\varepsilon) = \frac{mR^2}{2\hbar^2}\begin{cases}1, & \varepsilon > 0,\\ \exp(2\varepsilon/U_0), & \varepsilon < 0.\end{cases}$$

(?? check math!)

$$F = -NT\ln\frac{e}{N}\int\limits_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon)e^{-\varepsilon/T} = -NT\ln\left[\frac{e}{N}\frac{mR^2}{2\hbar^2}\left(\int\limits_{-\infty}^{0}\exp\left(\frac{2\varepsilon}{U_0}-\frac{\varepsilon}{T}\right)d\varepsilon + \int\limits_{0}^{\infty}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right)d\varepsilon\right)\right].$$

Первый интеграл сходится только при условии $T > U_0/2$. Тем самым газ в рассматриваемой ловушке не может быть охлажден ниже предельной температуры $T_{\text{пр}} = U_0/2$. Физически это связано с экспоненциально малой плотностью состояний при отрицательных энергиях частиц газа. Вычисляя интегралы, получим свободную энергию:

$$F = -NT\ln\left(\frac{e}{N}\frac{m}{n^2}\frac{T^2}{2T-U_0}\right).$$

(?? check math!)

$$C(T) = N\left[1 + \left(\frac{U_0}{2T-U_0}\right)^2\right]$$

$$E = NT\left(1 - \frac{U_0}{2T-U_0}\right).$$

При $T \to T_{\text{пр}}$ теплоемкость газа стремится к бесконечности, а его энергия неограниченно уменьшается.

МФТИ-дз.з.9 Газ в конусе (!?!?!??!?)

Найти теплоемкость идеального газа без внутренних степеней свободы, помещенного в однородное гравитационное поле в коническом сосуде высоты h (основание конуса расположено внизу, вверху). Рассмотреть случаи: $mgh \ll T, mgh \gg T$

Solution для основная конуса снизу.

Суть решения в том, что аккуратно нужно посчитать статсумму.
(DO TI AGAIN AND CHECK THE BELOUSOV, IS THERE THE SIMILAR PROBLEM ABOUT IT????? IT IS A GOOD PROBLEM!!!)

Как всегда:

$$E = \frac{p^2}{2m} + mgz$$

$$Z = \frac{1}{N!}Z_1^N \approx \left(\frac{eZ_1}{v}\right)^N$$

$$Z_1 = \int \frac{d^3pd^3x}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left(-\frac{p^2}{2mT}\right)\exp\left(-\frac{mgz}{T}\right) = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\int\limits_0^h \pi)tgz)^2\exp\left(\frac{mgz}{T}\right)dz =$$

$$= \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\pi tg^2\alpha\left(\frac{T}{mg}\right)^2\left[\exp\left(\frac{mgh}{T}\right)\left(\frac{mgh}{T}-1\right)+1\right]$$

$$E = -\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\beta} = N\left(\frac{9}{2}T - mgh\frac{\exp\left(\frac{mgh}{T}\right)\left[\frac{mgh}{T}-1\right]}{\exp\left(\frac{mgh}{T}\right)\left[\frac{mgh}{T}-1\right]+1} - \frac{mgh}{\left[\frac{mgh}{T}-1\right]+1}\right)$$

$$E = N\left[\frac{9}{2}T - \frac{(mgh)^2}{T}\frac{\exp\left(\frac{mgh}{T}\right)\left[\frac{mgh}{T}-1\right]}{\left(\frac{mgh}{T}\right)\left[\frac{mgh}{T}-1\right]+1}\right]$$

$mgh \ll T$ - тогда $E = \frac{9}{2}NT - NT = \frac{5}{2}NT \Rightarrow C = \frac{7}{2}N$
$mgh \gg T$ - тогда $E = \frac{9}{2}NT - mghN = \frac{7}{2}NT \Rightarrow C = \frac{9}{2}N$

Solution для основная конуса сверху.

(?? тут мб все не верно, так что заново нужно решить.)
просто заменим h на $-h$
$mgh \ll T \;\Rightarrow\; C = \frac{7}{2}N$
$mgh \gg T \;\Rightarrow\; C = \frac{9}{2}N$

13.1.17 Problems about Classical Gases 3: Magnetic effects

Б-3.1.10 Two level systems

Термодинамическая система представляет собой ансамбль из $N \gg 1$ невзаимодействующих двухуровневых систем с одинаковой энергией возбуждения, равной ε. Кратность основного уровня энергии равна g_1, а возбужденного уровня - g_2. Найти энтропию системы:

а) с помощью статистического определения энтропии;

б) через распределение Гиббса.

Определить теплоемкость системы и показать, что область отрицательных температур отвечает термодинамически неустойчивым состояниям системы с инверсной заселенностью.
Состояние аморфных веществ (стекол) при низких температурах описывают, как состояние с макроскопически большим набором различных двухуровневых систем, у которых энергия возбуждения ε представляет случайную величину с плотностью распределения $\rho(\varepsilon)$, нормированной на число двухуровневых систем в единице объема $\int_0^\infty \rho(\varepsilon)d\varepsilon = N$. Предполагая, что плотность распределения двухуровневых систем $\rho(\varepsilon)$ остается конечной и непрерывной при $\varepsilon = 0$, найти поведение теплоемкости аморфных веществ в пределе низких температур.

Solution a)

Суть решения в том, что
(??? maybe I'll put it to the separate section, since it is a conceptually important model)

Если уровни энергии не вырождены, то число состояний с энергией $E = n\varepsilon$ есть число сочетаний из N по n:

$$\Gamma(E = n\varepsilon) = C_N^n = \frac{N!}{(N-n)!n!}.$$

Если нижний уровень g_1-кратно вырожденный, а верхний $-g_2$-кратно вырожденный, то число состояний с энергией $E = n\varepsilon$ будет равно

$$\Gamma(E = n\varepsilon) = g_1^{N-n} g_2^n C_N^n.$$

Соответственно, энтропия системы дается выражением

$$S(E) = \ln\Gamma(E = n\varepsilon) = (N-n)\ln g_1 + n\ln g_2 + \ln\frac{N!}{(N-n)!n!}.$$

В макроскопическом пределе $N \to \infty$ и $n \to \infty$ достаточно ограничиться приближением

$$S(E) \approx (N-n)\ln g_1 + n\ln g_2 + N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n.$$

Обозначая максимально возможную энергию ансамбля двухуровневых систем как $E_{\max} = N\varepsilon$, найдем для энтропии:

$$S(E) = N\left(\ln g_1 + \ln\frac{E_{\max}}{E_{\max}-E} + \frac{E}{E_{\max}}\ln\left(\frac{E_{\max}-E}{E}\frac{g_2}{g_1}\right)\right).$$

$1/T := \partial S(E)/\partial E$,

$$T = \frac{\varepsilon}{\ln\left(\frac{E_{\max}-E}{E}\frac{g_2}{g_1}\right)}.$$

Доля возбужденных двухуровневых систем (заселенность возбужденного уровня) $n(T)/N$:

$$\frac{n(T)}{N} = \frac{E}{E_{\max}} = \frac{g_2}{g_1 e^{\varepsilon/T} + g_2}$$

и выразить энтропию также как функцию температуры:

$$S(T) = N\left(\ln g_1 + \ln\frac{E_{\max}}{E_{\max}-E} + \frac{\varepsilon}{T}\frac{E}{E_{\max}}\right) = N\left(\ln\left(g_1 + g_2 e^{-\varepsilon/T}\right) + \frac{\varepsilon}{T}\frac{g_2 e^{-\varepsilon/T}}{g_1 + g_2 e^{-\varepsilon/T}}\right).$$

Так как энтропия связана со свободной энергией соотношением $S(T) = -\partial F/\partial T$, то несложно найти и свободную энергию системы, которая оказывается равной

$$F(T) = -NT\ln\left(g_1 + g_2 e^{-\varepsilon/T}\right) = -T\ln z_0^N.$$

6) При использовании распределения Гиббса для определения свободной энергии необходимо только вычислить статистическую сумму системы. В данном случае, когда система представляет ансамбль независимых подсистем, это нетрудно выполнить, так как полная статистическая сумма Z сводится к произведению статистических сумм всех независимых подсистем, т.е. $Z = z_0^N$, где z_0 - статистическая сумма отдельной двухуровневой системы:

$$z_0 = g_1 + g_2 e^{-\varepsilon/T}.$$

Очевидно, что оба подхода дают одинаковый результат. Зная энтропию $S(T)$, нетрудно найти теплоемкость системы:

$$C(T) = N\frac{\varepsilon^2}{T^2}\frac{g_1 g_2 e^{-\varepsilon/T}}{\left(g_1 + g_2 e^{-\varepsilon/T}\right)^2} = N\frac{\varepsilon^2}{T^2}\begin{cases}\frac{g_2}{g_1}e^{-\varepsilon/T}, & T \ll \varepsilon\\ \frac{g_1 g_2}{(g_1+g_2)^2}, & T \gg \varepsilon\end{cases}$$

Максимум теплоемкости лежит в области температур $T \sim \varepsilon$. Предельные выражения для энтропии очевидны. При $T = 0$ все двухуровневые системы находятся в основном состоянии, и $S(T=0) = N\ln g_1$. В пределе высоких темлератур $T \to \infty$ все состояния - основное и возбужденное - становятся равновероятными, так что заселенность возбужденных состояний становится равной $n/N = g_2/(g_1+g_2)$, а энтропия достигает своего максимального значения $S(T\to\infty) = N\ln(g_1+g_2)$.

Характерной особенностью рассматриваемой системы является то, что ее энергетический спектр ограничен сверху. В этом случае можно осуществить аномальные состояния с инверсной заселенностью, когда заселенность возбужденных состояний (верхних энергетических уровней) превышает заселенность основных состояний (нижних уровней). В нашем случае - это $n/N > g_2/(g_1+g_2)$. Предельный случай инверсной заселенности реализуется, когда все двухуровневые системы находятся только в возбужденном состоянии, так что $n/N = 1$, и энергия системы достигает своего максимального значения $E_{\max} = N\varepsilon$.

Очевндно, что инверсные состояния термодинамически неустойчнвы и должны распадаться. Рассматривая функцию $T = T(E)$ при всех допустимых значениях энергии $0 \leqslant E \leqslant E_{\max}$, мы можем формально охарактеризовать инверсные состояния как состояния с отрицательной температурой. Причем, чем менее отрицательна температура, тем большей энергией обладает система. Энергия системы достигает максимума при $T = -0$, а соответствующая ей энтропия $S(T=-0) = \ln g_2$ меньше максимально возможного значения.

Если термодинамнческие величины (заселенность, энтролия, теплоемкость) при переходе от области нормальных состояний с $T \geqslant 0$ к области инверсных состояний с $T < 0$ при увеличении энергии меняются плавным образом, то температура испытывает скачок от $T = +\infty$ к $T = -\infty$.

Теплоемкость отдельной двухуровневой системы с энергией возбуждения ε определяется выражением

$$c(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2}{T^2}\frac{g_1 g_2 e^{-\varepsilon/T}}{\left(g_1 + g_2 e^{-\varepsilon/T}\right)^2}.$$

Усредненное значенне теплоемкости $C(T)$ для ансамбля двухуровневых систем со случайными значениями энергии возбуждения ε и их числом, задаваемым распределением $\rho(\varepsilon)$, будет равно

$$C(T) = \int\limits_0^\infty c(\varepsilon)\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^2}{T^2}\frac{g_1 g_2 e^{-\varepsilon/T}}{\left(g_1 + g_2 e^{-\varepsilon/T}\right)^2}\rho(\varepsilon)d\varepsilon = T\int\limits_0^\infty \frac{g_1 g_2 x^2 e^{-x}}{\left(g_1 + g_2 e^{-x}\right)^2}\rho(xT)dx.$$

Если функция $\rho(\varepsilon)$ непрерывна и остается конечной в нуле, то в пределе низких температур $T \to 0$ теплоемкость аморфного вещества (стекла) будет линейна по температуре:

$$C(T) = T\rho(0)\int\limits_0^\infty \frac{g_1 g_2 x^2 e^{-x}}{\left(g_1 + g_2 e^{-x}\right)^2}dx \sim T\rho(0).$$

При $g_1 = g_2$ интеграл легко вычисляется и равен $\pi^2/6$.

Арсеев-2021.8 Газ диполей

Найти поляризуемость газа свободных электрических диполей с заданной концентрацией. Вычислить статсумму и свободную энергию в заданном электрическом поле $\vec{E}$ (энергия взаимодействия каждого диполя с полем равна $-\vec{E}\cdot\vec{p}$), затем найти среднюю поляризацию в системе как $P = -\frac{\partial F(E)}{\partial E}$. Определить величину среднеквадратичного отклонения (флуктуации) поляризации от её среднего значения.

Solution

Проекция дипольного момента на направление поля:

$$p_{||} = p\cos\theta$$

Энергия взаимодействия поля с диполем:

$$U(\theta) = -\vec{E}\cdot\vec{p} = -Ep_{||} = -Ep\cos\theta$$

Доля диполей, расположенных в телесном угле $d\Omega$:

$$d\mathcal{N} = e^{-\frac{U(\theta)}{kT}}d\Omega = e^{\frac{Ep\cos\theta}{kT}}\sin\theta d\theta d\varphi$$

Статистическая сумма:

$$\mathcal{Z} = \int d\mathcal{N} = \int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{\pi} e^{\frac{Ep_{||}}{kT}}\sin\theta d\theta d\varphi = \int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{\pi} e^{\frac{Ep\cos\theta}{kT}}\sin\theta d\theta d\varphi = \frac{2\pi kT}{Ep}\left(e^{\frac{Ep}{kT}} - e^{-\frac{Ep}{kT}}\right) = \frac{4\pi kT}{pE}\,\mathrm{sh}\left(\frac{pE}{kT}\right)$$

Число диполей, расположенных в телесном угле $d\Omega$:

$$dN = N\frac{d\mathcal{N}}{\mathcal{Z}}$$

где N – общее число диполей в газе.

$$F = -NkT\ln\mathcal{Z} = -NkT\ln\left(\frac{4\pi kT}{pE}\,\mathrm{sh}\left(\frac{pE}{kT}\right)\right)$$

Поляризация среды:

$$\vec{P} = \frac{\sum\limits_i \vec{p}_i}{V} \to \langle\vec{P}\rangle = \frac{\langle\sum\limits_i \vec{p}_i\rangle}{V} = \frac{\sum\limits_i\langle\vec{p}_i\rangle}{V} = \frac{N}{V}\langle\vec{p}\rangle$$

Средний дипольный момент:

$$\langle\vec{p}\rangle = \frac{\int\vec{p}dN}{N} \to \vec{P} = \frac{\int\vec{p}dN}{V}$$

Проекция средней поляризации среды на направление $\vec{E}$:

$$\langle P_{||}\rangle = \frac{\int p_{||}dN}{V} = \frac{N\int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{\pi} p_{||}e^{\frac{Ep_{||}}{kT}}\sin\theta d\theta d\varphi}{\mathcal{Z}V} = \frac{NkT}{\mathcal{Z}V}\frac{\partial\mathcal{Z}}{\partial E} = \frac{NkT}{V}\frac{\partial\ln\mathcal{Z}}{\partial E}$$

Сравним выражения (13.1.17) и (13.1.17):

$$\langle P_{||}\rangle = -\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial E} = \frac{NkT}{V}\left(\frac{p\operatorname{cth}\left(\frac{Ep}{kT}\right)}{kT} - \frac{1}{E}\right) = np\left(\operatorname{cth}\left(\frac{Ep}{kT}\right) - \frac{kT}{Ep}\right)$$

где n – концентрация диполей в газе.

$$\langle P_{||}\rangle = npL\left(\frac{pE}{kT}\right)$$

где $L(x) = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x}$ – функция Ланжевена (её график с асимптотиками см. на рис. 2).

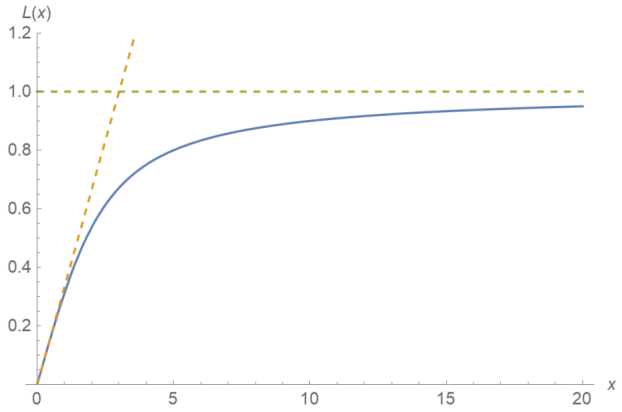


Figure 2: Функция Ланжевена $L(x)$ (синий график), $\frac{x}{3}$ (жёлтый), 1 (зелёный)

Рассмотрим случай малого поля $E \ll \frac{kT}{p}$.

$$L\left(\frac{pE}{kT}\right) = \frac{pE}{3kT} + \mathcal{O}\left(\frac{pE}{kT}\right)^3$$

$$\langle P_{||}\rangle = \frac{np^2}{3kT}E$$

Связь поляризации среды и поля $\vec{E}$:

$$\langle P_{||}\rangle = \chi E$$

где χ – поляризуемость газа. Таким образом,

$$\chi = \frac{np^2}{3kT}$$

Рассмотрим случай большого поля $E \gg \frac{kT}{p}$.

$$L\left(\frac{pE}{kT}\right) \approx 1$$

$$\langle P_{||}\rangle = np$$

С увеличением напряжённости поля дипольные моменты всё более интенсивно ориентируются в направлении напряжённости. Достигается максимально возможная поляризация и дальнейшее увеличение напряжённости поля не приводит к её увеличению.

Проекция средней поляризации среды на направление, перпендикулярное $\vec{E}$:

$$\langle P_{\perp}\rangle = \frac{\int p_{\perp} dN}{V} = \frac{N\left(\int_0^{\pi}\int_0^{\pi} p_{\perp} e^{\frac{Ep_{||}}{kT}} \sin\theta d\theta d\varphi - \int_{\pi}^{2\pi}\int_0^{\pi} p_{\perp} e^{\frac{Ep_{||}}{kT}} \sin\theta d\theta d\varphi\right)}{\mathcal{Z}V} = 0$$

Средняя поляризация:

$$\langle \vec{P}\rangle = \begin{pmatrix} np\left(\operatorname{cth}\left(\frac{Ep}{kT}\right) - \frac{kT}{Ep}\right) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Среднеквадратичное отклонение поляризации:

$$\sigma_P^2 = \langle \vec{P}^2 \rangle - \langle \vec{P} \rangle^2$$

Средний квадрат поляризации:

$$\langle \vec{P}^2 \rangle = \frac{\langle (\sum\limits_i \vec{p}_i)^2 \rangle}{V^2} = \frac{\langle \sum\limits_i p_i^2 + \sum\limits_{i \neq j} \vec{p}_i \cdot \vec{p}_j \rangle}{V^2} = \frac{N\langle p^2 \rangle + N(N-1)\langle \vec{p} \rangle^2}{V^2}$$

Дисперсия:

$$\sigma_P^2 = \langle \vec{P}^2 \rangle - \langle \vec{P} \rangle^2 = \frac{N\langle p^2 \rangle + N(N-1)\langle \vec{p} \rangle^2}{V^2} - \frac{N^2}{V^2}\langle \vec{p} \rangle^2 = \frac{N}{V^2}(\langle p^2 \rangle - \langle \vec{p} \rangle^2)$$

$$\sigma_P^2 = \frac{N}{V^2}p^2 - \frac{N}{V^2}p^2 \left(\operatorname{cth}\left(\frac{Ep}{kT}\right) - \frac{kT}{Ep} \right)^2$$

$$\sigma_P^2 = \frac{Np^2}{V^2}\left(1 - \left(\operatorname{cth}\left(\frac{Ep}{kT}\right) - \frac{kT}{Ep} \right)^2 \right)$$

Дисперсия проекции $\vec{P}$ на направление $\vec{E}$:

$$\sigma_{P_{||}}^2 = \langle P_{||}^2 \rangle - \langle P_{||} \rangle^2 = \frac{N\langle p_{||}^2 \rangle + N(N-1)\langle p_{||} \rangle^2}{V^2} - \frac{N^2}{V^2}\langle p_{||} \rangle^2 = \frac{N}{V^2}(\langle p_{||}^2 \rangle - \langle p_{||} \rangle^2)$$

$$\langle p_{||}^2 \rangle = \frac{\int p_{||}^2 dN}{N} = \frac{N \int\limits_0^{2\pi} \int\limits_0^{\pi} p_{||}^2 e^{\frac{Ep_{||}}{kT}} \sin\theta d\theta d\varphi}{\mathcal{Z}N} = \frac{k^2T^2}{\mathcal{Z}}\frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial E^2}$$

$$\sigma_{P_{||}}^2 = \frac{N}{V^2}\left(\frac{k^2T^2}{\mathcal{Z}}\frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial E^2} - \left(\frac{kT}{\mathcal{Z}}\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial E} \right)^2 \right) = \frac{Nk^2T^2}{V^2}\left(\frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial E^2} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2}\left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial E} \right)^2 \right)$$

$$\sigma_{P_{||}}^2 = \frac{Nk^2T^2}{V^2E^2}\left(1 - \frac{p^2E^2}{k^2T^2 \sinh^2\left(\frac{pE}{kT}\right)} \right)$$

Дисперсия проекции $\vec{P}$ на направление, перпендикулярное к $\vec{E}$:

$$\sigma_{P_\perp}^2 = \langle P_\perp^2 \rangle - \langle P_\perp \rangle^2 = \frac{N\langle p_\perp^2 \rangle + N(N-1)\langle p_\perp \rangle^2}{V^2} - \frac{N^2}{V^2}\langle p_\perp \rangle^2 = \frac{N}{V^2}(\langle p_\perp^2 \rangle - \langle p_\perp \rangle^2)$$

$$\langle p_\perp^2 \rangle = p^2 - \langle p_{||}^2 \rangle = p^2 - \frac{k^2T^2}{\mathcal{Z}}\frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial E^2}$$

$$\sigma_{P_\perp}^2 = -\frac{Nk^2T^2}{V^2E^2}\left(1 - \frac{pE \coth\left(\frac{pE}{kT}\right)}{kT} \right)$$

Рассмотрим случай малого поля $E \ll \frac{kT}{p}$.

$$\sigma_P^2 = \frac{Np^2}{V^2}, \quad \sigma_{P_{||}}^2 = \frac{Np^2}{3V^2}, \quad \sigma_{P_\perp}^2 = \frac{2Np^2}{3V^2}$$

Рассмотрим случай большого поля $E \gg \frac{kT}{p}$.

$$\sigma_P^2 = \sigma_{P_{||}}^2 = \sigma_{P_\perp}^2 = 0$$

Б-3.1.11 System of magnetic moments

Найти намагниченность, магнитную восприимчивость, энтропию и магнитную теплоемкость N классических магнитных моментов величиной μ во внешнем магнитном поле H.

Solution

Суть решения в том, что

Энергия магнитного дипольного момента во внешнем поле H равна $-(\boldsymbol{\mu}\mathbf{H})$, где $\boldsymbol{\mu} = \mu\mathbf{n}$, μ - величина момента, а $\mathbf{n}$ - единичный вектор, указывающий направление момента в пространстве.

Поскольку магнитные моменты независимы, и, соответственно, в полной энергии их энергии складываются, то статистическая сумма сводится к произведению N одинаковых статистических сумм каждого из моментов, деленного на $N!$ для учета неразличимости магнитных моментов, т. е. $Z = z_0^N/N!$, где

$$z_0 = \int \exp(-(-\mu\mathbf{H})/T))d\mathbf{n} = \int \exp(\mu\mathbf{H}/T)\frac{d\Omega_n}{4\pi}.$$

Интеграл вычисляется по всему пространству изменения единичного вектора n и нормирован на одно состояние в полном телесном угле $\Omega = 4\pi$.

Выбирая ось z вдоль направления магнитного поля H, мы находим:

$$z_0 = \frac{1}{4\pi}\int\limits_0^\pi \sin\theta d\theta \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \exp\left(\frac{\mu H\cos\theta}{T}\right) = \frac{1}{2}\int\limits_{-1}^{1} \exp\left(\frac{\mu H x}{T}\right)dx = \frac{\operatorname{sh} a}{a},$$

где через $a = \mu H/T$ обозначено отношение характерной магнитной энергни к температуре. Соответственно, свободная энергия равна

$$F = NT\ln N! - NT\ln(\operatorname{sh} a/a).$$

Полная намагниченность или полный магнитный момент определяется выражением

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = -\frac{dF}{da}\frac{\partial a}{\partial H} = \mu N\mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{T}\right).$$

где функция

$$\mathcal{L}(a) = \operatorname{cth} a - 1/a$$

называется функцией Ланжевена. Предельное поведение намагниченности в слабых и сильных полях имеет вид

$$M = \begin{cases} H\mu^2 N/3T, & \mu H \ll T, \\ \mu N(1 - T/\mu H), & \mu H \gg T. \end{cases}$$

В пределе бесконечно большого поля наступает насыщение $M = \mu N$, когда все магнитные моменты ориентируются вдоль направления магнитного поля.

Магнитная восприимчивость определяется соотношением $\chi = \partial M/\partial H$ и равна

$$\chi = \frac{\mu^2 N}{T}\mathcal{L}'(\mu H/T), \quad \text{где } \mathcal{L}'(a) = \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 a}\right).$$

Положительность восприимчивости означает парамагнитный отклик на магнитное поле. В слабом поле или при высоких температурах

$$\chi = \frac{1}{3}\frac{\mu^2 N}{T} \quad (\mu H \ll T).$$

Изменение магнитной восприимчивости, обратно пропорциональное температуре, называется законом Кюри. В сильном поле или в пределе низких температур магнитная восприимчивость падает степенным образом с ростом величины поля:

$$\chi = N\frac{T}{H^2} \quad (\mu H \gg T).$$

что характерно для систем с бесщелевым спектром возбуждений. Вычисление энтропии $S = -\partial F/\partial T$ дает

$$S(H) = \ln N! + N\left(\ln\frac{\operatorname{sh}\mu H/T}{\mu H/T} - \frac{\mu H}{T}\mathcal{L}(\mu H/T)\right).$$

В рамках классической статистической физики имеет смысл говорнть только об изменении энтропии при физическом процессе, а не об абсолютном значении энтропии. Поэтому найдем изменение энтропии в магнитном поле или магнитную часть энтропии:

$$\Delta S(H) = S(H) - S(0) = N\left(\ln\frac{\operatorname{sh}\mu H/T}{\mu H/T} - \frac{\mu H}{T}\mathcal{L}(\mu H/T)\right).$$

Предельные выражения для слабого и сильного поля:

$$\Delta S(H) = \begin{cases} -\frac{N}{6}\left(\frac{\mu H}{T}\right)^2, & \mu H \ll T, \\ -N\ln\frac{2\mu H}{T}, & \mu H \gg T. \end{cases}$$

Упорядочение магнитных моментов в поле ведет к уменьшению энтропии системы, и в пределе бесконечно большого поля, когда система находится в полностью улорядоченном состоянии, полное изменение энтропии стремится к минус бесконечности. Таким образом, можно считать, что в нулевом поле система имела бесконечную энтропию и была бесконечно вырождена, Магнитная часть теплоемкости находится из соотношения

$$\Delta C_m(T,H) = T\frac{\partial \Delta S(T,H)}{\partial T} = N(\mu H/T)^2\mathcal{L}'(\mu H/T) = N\left(1 - \frac{(\mu H/T)^2}{\mathrm{sh}^2(\mu H/T)}\right) = \begin{cases} \frac{N}{3}\left(\frac{\mu H}{T}\right)^2, & \mu H \ll T, \\ N, & \mu H \gg T. \end{cases}$$

Интересно отметить, что теплоемкость магнитных моментов совпадает с изменением теплоемкости идеального газа в однородном поле тяжести, если в соответствующем выражении заменить энергию магнитного момента μH на среднюю энергию частицы в поле тяжести $mgH/2$.

Б-3.1.12 Magnetism of a gas with spin S

Найти намагниченность, магнитную восприимчивость, энтропию и магнитную теплоемкость N частиц, обладающих спином S и эффективным магнетоном Бора μ_{eff}, во внешнем магнитном поле H. Рассмотреть переход к классическому пределу большого спина $S \to \infty$.

Solution

This is a very typical derivation in magnetism.

В отсутствие магнитного поля энергия частицы не зависит от ее спина, и кратность вырождения по энергии равна $2S+1$ - числу возможных проекций спина на некоторую ось. Магнитное поле полностью снимает вырождение с образованием $2S+1$ равноотстоящих друг от друга магнитных уровней. При этом энергня n-го уровня равна $E_n = \mu_{\text{eff}} nH$, где μ_ϕ - эффективный магнетон Бора, а целое число n пробегает подряд $2S+1$ значений от $-S$ до S. В силу независимости частиц и аддитивности их энергией полная статистическая сумма дается произведением одночастичных сумм $Z = z_0^N$, где z_0 вычисляется суммированием геометрической прогрессин:

$$z_0 = \sum_{n=-S}^{S} e^{-E_n/T} = \sum_{n=-S}^{S}\left(e^{-a/S}\right)^n = \frac{\mathrm{sh}(1+1/2S)a}{\mathrm{sh}\, a/2S}.$$

Здесь через $a = \mu SH/T$ обозначено отношение характерной магнитной энергии к температуре. Свободная энергия равна

$$F = -NT\ln\frac{\mathrm{sh}(1+1/2S)a}{\mathrm{sh}\, a/2S}$$

Полная намагниченность или полный магнитный момент определяется выражением

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = -\frac{dF}{da}\frac{\partial a}{\partial H} = \mu_{\text{eff}} SN\mathcal{B}_S(a),$$

где функция

$$\mathcal{B}_S(a) = \left(1+\frac{1}{2S}\right)\mathrm{cth}\left(1+\frac{1}{2S}\right)a - \frac{1}{2S}\,\mathrm{cth}\,\frac{a}{2S}$$

называется функцией Бриллюэна. Для спина $S = 1/2$ функция Бриллюэна принимает простой вид $\mathcal{B}_{1/2}(a) = \mathrm{th}\, a$. В пределе большого значения $S \to \infty$ функция Бриллюэна переходит в свой классический аналог - функцию Ланжевена $\mathcal{L}(a)$. Предельное поведение намагниченности в слабых и сильных полях имеет вид

$$M = \begin{cases} \frac{H\mu_{\text{eff}}^2 S(S+1)N}{3T}, & \mu_{\text{eff}} H \ll T, \\ \mu_{\text{eff}} SN\left(1 - S^{-1}e^{-\mu_{\text{eff}}H/T}\right), & \mu_{\text{eff}} H \gg T. \end{cases}$$

В пределе бесконечно большого поля наступает насыщение, и $M = \mu_{\text{eff}} SN$, когда все спины ориентируется вдоль направления магнитного поля. Магнитную восприимчивость найдем из определения $\chi = \partial M/\partial H$:

$$\chi = N\frac{(\mu_{\text{eff}} S)^2}{T}\mathcal{B}'_S\left(\mu_{\text{eff}} SH/T\right),$$

где

$$\mathcal{B}'_S(a) = \left(\frac{1}{2S}\right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2 a/2S} - \left(1+\frac{1}{2S}\right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2(1+1/2S)a}.$$

Положительность восприимчивости означает парамагнитный отклик на магнитное поле. В слабом поле или при высоких температурах

$$\chi = N\frac{\mu_{\text{eff}}^2 S(S+1)}{3T} \quad (\mu_{\text{eff}} H \ll T)$$

и температурное поведение магнитной восприимчивости демонстрирует закон Кюри. Множитель $S(S+1)$ отражает тот факт, что в квантовой механике собственное значение $\widehat{\mathbf{S}}^2$ равно $S(S+1)$. В сильном поле или в пределе низких температур, в отличие от классического случая, магнитная восприимчивость вымерзает экспоненциальным образом:

$$\chi = N\frac{\mu_{\text{eff}}^2}{T} e^{-\mu_{\text{eff}} H/T} \quad (\mu_{\text{eff}} H \gg T)\,.$$

Такое низкотемпературное поведение напрямую связано с наличием энергетической щели $\mu_{\text{sф}}\ H$ в спектре возбуждений. Вычисление энтропии $S = -\partial F/\partial T$ дает:

$$S(T,H) = N\left(\ln\frac{\operatorname{sh}(1+1/2S)a}{\operatorname{sh} a/2S} - a\mathcal{B}_S(a)\right).$$

где $a = \mu_{\text{eff}}\text{SH}/T$.

В отличие от классической системы магнитных моментов здесь имеет смысл уже говорить об абсолютном значении энтропии. Предельные выражения для слабого и сильного поля:

$$S(T,H) = \begin{cases} N\left(\ln(2S+1) - \frac{\mu_{\text{eff}}^2 S(S+1)}{6T^2}H^2\right), & \mu_{\text{eff}} H \ll T, \\ N\frac{\mu_{\text{eff}} H}{T} e^{-\mu_{\text{eff}} H/T}, & \mu_{\text{eff}} H \gg T \end{cases}$$

Упорядочение спинов в магнитном поле ведет к уменьшению энтропии системы, и в пределе бесконечно большого поля, когда система находится в полностью упорядоченном и единственном состоянии, энтропия обращается в нуль. Магнитная часть теплоемкости находится из соотношения

$$C_m(T,H) = T\frac{\partial S(T,H)}{\partial T} = N\left(\mu_{\text{eff}} SH/T\right)^2 \mathcal{B}'_S\left(\mu_{\text{eff}} SH/T\right) = N\begin{cases} \frac{\mu_{\text{eff}}^2 S(S+1)}{3T^2}H^2, & \mu_{\text{eff}} H \ll T \\ \left(\frac{\mu_{\text{eff}} H}{T}\right)^2 e^{-\mu_{\text{eff}} H/T}, & \mu_{\text{eff}} H \gg T \end{cases}$$

Отметим, что следующее отношение не зависит от температуры и магнитного поля, оставаясь постоянной величиной:

$$\frac{TC_m(T,H)}{H^2\chi(T,H)} = 1.$$

Переход к классическому пределу должен происходить, когда постоянная Планка $h \to 0$. Так как эффективный магнетон Бора пропорционален $\hbar$, то он также должен исчезать в классическом пределе. Это можно компенсировать устремлением величины спина S к бесконечности, так что величина μS остается постоянной и переходит в классический магнитный момент, т. е. Функция Бриллюэна при этом переходит в функцию Ланжевена.

Б-3.1.13 Квадрупольный момент газа

Квадрупольный момент молекул с аксиально-симметричным распределением электрического заряда можно представить в виде: $Q_{ik} = Q\left(3n_i n_k - \delta_{ik}\right)$, где $\mathbf{n}$ - единичный вектор, направленный вдоль оси молекулы. Энергия E квадрупольного момента во внешнем электрическом поле, потенциал которого равен φ, выражается через вторые производные по координатам: $E = Q_{ik}\sigma_{ik}$, где $\sigma_{ik} = \frac{1}{6}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_i \partial x_k}$ Найти средний квадрупольный момент газа в пределе высоких температур или слабого поля.

Solution

Суть решения в том, что

3.1.13. В отсутствие внешнего поля ось квадруполя ориентирована в пространстве случайным образом, поэтому средний квадрупольный момент молекул газа $\bar{Q}_{ik}$ равен нулю. Действительно:

$$\bar{Q}_{ik} = Q\left(3\left\langle n_i n_k\right\rangle - \delta_{ik}\right) = 0$$

в силу того, что среднее по пространственному углу Ω равно

$$\langle n_i n_k \rangle \equiv \int n_i n_k d\Omega/4\pi = \delta_{ik}/3.$$

Запишем статистическую сумму N квадруполей во внешнем поле $Z = z_0/N!$, где z_0 - статистическая сумма отдельного квадруполя:

$$z_0 = \int \exp\left(-Q_{ik}\sigma_{ik}/T\right) d\Omega/4\pi,$$

и интеграл вычисляется по всему пространству изменения единичного вектора n и нормирован на одно состояние в полном телесном угле $\Omega = 4\pi$. В пределе высоких температур разложим экспоненту до второго порядка и усредним по углу:

$$z_0 = 1 - \frac{\langle Q_{ik}\rangle \sigma_{ik}}{T} + \frac{\langle Q_{ik}Q_{lm}\rangle \sigma_{ik}\sigma_{lm}}{2T^2} + ...$$

Второе слагаемое обращается в ноль, а при вычислении последнего слагаемого мы воспользуемся также соотношением

$$\langle n_i n_k n_l n_m \rangle = \frac{\delta_{lk}\delta_{lm} + \delta_{il}\delta_{km} + \delta_{im}\delta_{kl}}{15}.$$

После алгебраических вычислений найдем

$$z_0 = 1 + \Delta z_0 = 1 + \frac{Q^2\left(3\delta_{it}\delta_{km} - \delta_{ik}\delta_{lm}\right)\sigma_{ik}\sigma_{lm}}{5T^2}.$$

Свободная энергия N квадруполей во внешнем поле равна $F = -NT\ln z_0 = -NT\ln\left(1+\Delta z_0\right) \approx -NT\Delta z_0 = -\frac{NQ^2(3\delta_{il}\delta_{km}-\delta_{ik}\delta_{im})\sigma_{ik}\sigma_{lm}}{5T}$. Средний квадрупольный момент находим из соотношения

$$\bar{Q}_{ik} = \frac{\partial F}{\partial \sigma_{ik}} = -\frac{2}{5}\frac{Q^2}{T}N\left(3\delta_{il}\delta_{km} - \delta_{ik}\delta_{lm}\right)\sigma_{lm} = -\frac{2}{5}\frac{Q^2}{T}N\left(3\sigma_{ik} - \delta_{ik}\sigma_{ll}\right).$$

Зависимость от температуры отвечает закону Кюри. Соотношение для следа отдельного квадруполя $Q_{ii} = 0$ сохраняется, естественно, и для следа средней величины $\bar{Q}_{ii} = 0$.

Б-3.1.14 Магнитокалорический эффект

Изменение температуры магнетика при его адиабатическом намагничивании или размагничивании во внешнем магнитном поле называется магнитокалорическим эффектом. Найти величину эффекта, т. е. отношение изменения температуры к изменению величины магнитного поля, предполагая известными намагниченность и теплоемкость магнетика.

Solution

Суть решения в том, что

3.1.14. В условиях адиабатичности магнетик находится в теплонзолированных условиях, не поглощая н не отдавая тепло. Поэтому энтропия магнетика не меняется, оставаясь постоянной. Рассматривая энтропию $S(T,H)$ как функцию температуры и внешнего магнитного поля, в условиях адиабатичности для изменения энтропии мы запишем:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH = 0.$$

Отсюда для величины магнитокалорического эффекта имеем:

$$\frac{dT}{dH} = -\frac{(\partial S/\partial H)_T}{(\partial S/\partial T)_H}.$$

Производная $(\partial S/\partial T)_H = C_H/T$, где C_H - теплоемкость магнетика в постоянном магнитном поле. Вторую производную преобразуем, пользуясь цепочкой равенств

$$(\partial S/\partial T)_H = -\partial^2 F/\partial H\partial T = -\partial^2 F/\partial T\partial H = (\partial M/\partial T)_H.$$

где M - намагниченность магнетика. Окончательно, найдем:

$$\frac{dT}{dH} = -\frac{T(\partial M/\partial T)_H}{C_H}.$$

Поскольку $C_H/T > 0$, охлаждение магнетика ($dT < 0$) или его нагрев ($dT > 0$) целиком зависит от знака производной и знака изменения магнитного поля dH. Более обычная ситуация реализуется, когда $(\partial M/\partial T)_H < 0$, поэтому при выключении магнитного поля ($dH < 0$) будет происходить охлаждение магнетика. При использовании парамагнетиков метод адиабатического размагничивания особенно эффективен, если исходная температура достаточно низкая, поскольку теплоемкость парамагнетика при низких температурах становится малой благодаря тому, что $C_H \sim T^3$.

Б-3.1.15 Магнитокалорический эффект при повороте поля

В ферромагнетике при быстром адиабатическом изменении направления вектора намагниченности относительно кристаллографических осей, которое может быть достигнуто поворотом ферромагнитного монокристалла в сильном постоянном магнитном поле, также возникает магнитокалорический эффект, приводящий к изменению температуры магнетика (Л.В. Киренский, 1939). Найти изменение температуры при адиабатическом повороте одноосного ферромагнетика в сильном магнитном поле на 90°. Константа магнитной кристаллографической анизотропии $K(T)$ зависит от температуры, а свободная энергия, связанная с магнитной анизотропией, равна $F_{\text{ан}} = K(T)\sin^2\theta$, где θ - угол между направлением вектора намагниченности и кристаллографической осью кристалла.

Solution

Суть решения в том, что

3.1.15. Свободная энергия, которая обусловлена вкладом магнитной анизотропии, дает для соответствующей энтропии выражение

$$S_{\text{аН}} = -\left(\frac{\partial F_{\text{аН}}}{\partial T}\right)_H = -\left(\frac{\partial K(T)}{\partial T}\right)_H \sin^2\theta.$$

С другой стороны, изменение энтропии определяется равенством

$$\Delta S = \frac{C_H}{T}\Delta T.$$

Отсюда, поскольку полная энтропия в процессе поворота ферромагнетика не меняется, находим изменение температуры:

$$\Delta T = \frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial K(T)}{\partial T}\right)_H \Delta\left(\sin^2\theta\right).$$

При повороте на 90° полное приращение равно $\Delta\left(\sin^2\theta\right) = 1$.

Б-3.1.16 Орто и пара водород (???)

На примере орто- и параводорода рассмотреть влияние ядерного спина на вращательный вклад в теплоемкость газа молекул, образованных двумя одинаковыми атомами. Найти теплоемкость смеси орто- и параводорода: а) при заданной концентрации и б) термодинамически равновесной.

Solution

Вклад в энергию двухатомной молекулы, связанный с вращением молекулы относительно ее центра инерции, может быть приближенно описан с помощью гамильтониана $H = h^2\widehat{\mathbf{k}}^2/(2J)$, где $h\widehat{\mathbf{k}}$ - оператор вращательного момента молекулы и J - ее момент инерции (см. также задачу 2.11.14). Энергетнческие уровни даются выражением

$$E_{K\cdot K_z} = \frac{h^2}{2J}K(K+1),$$

где $K = 0, 1, 2, \ldots$ - вращательное квантовое число, и каждый уровень энергии вырожден $2K+1$ раз по проекцин $\widehat{K}_z$ оператора момента $\hat{\mathbf{k}}$. Соответствующая одночастичная статистическая сумма равна

$$z_0 = \sum_{K=0}^{\infty}(2K+1)\exp\left[-\frac{T_0}{T}K(K+1)\right].$$

где мы обозначили через $T_0 = \hbar^2/(2J)$ - характерную вращательную энергию молекулы. Отсюда вращательная часть свободной энергии, отнесенная к одной молекуле, определится как $F_{\rm ap} = -T \ln z_0$.

Если молекула образована двумя одинаковыми атомами, то возникает специфика, связанная с перестановкой тождественных частиц и соответствующей ей симметрии волновых функций ядер. Наиболее ярко эффект проявляется в молекуле водорода, где $T_0 \approx 85$ K - одно из наибольших значений. Обратим внимание на спин ядра атома водорода, который является протоном, т. е. фермионом со спином $i = 1/2$. Тогда полная волновая функция двух ядер, включающая в себя произведение спиновой и пространственной (орбитальной) частей, должна быть антисимметричной. При перестановке ядер или изменении направления радиус-вектора, равного разности радиус-векторов положений ядер, пространственная (орбитальная) часть волновой функции умножается на $(-1)^K$. В свою очередь, изменение знака спиновой части волновой функции будет зависеть от суммарного ядерного спина I, который в нашем случае может быть либо равен нулю, когда ядерные спины антипараллельны, либо единице, когда спины параллельны. Число состояний с полным спином $I = 0$ всего одно, н оно антисимметрично по перестановке ядер. Число состояний со спином $I = 1$ будет равно трем, и они все симметричны по перестановке ядер. Таким образом, в целом полная волновая функция ядер при их перестановке умножается на $(-1)^{l-1+K}$ и требование антисимметричности волновой функции двух фермионов приводит к тому, что $I + K$ обязано быть четным числом. Водород с $I = 1$ называется ортоводородом, а с $I = 0$ - параводородом. Соответственно, в ортоводороде - три ядерных состояния, и вращательные числа K принимают только нечетные целые значения. В параводороде - всего лишь одно ядерное состояние, и вращательные числа K принимают только четные целые значения. Отметим, что при столкновениях молекул полный спин ядер I может изменяться, и об этом говорят как об орто-пара конверсии. В газе малой плотности вероятность столкновений невелика, и процесс орто-пара конверсии достаточно медленный. Смесь, в которой все возможные спиновые состояния ядер представлены в равной вероятности, называется статистической смесью и, соответственно, в ней молекул ортоводорода в три раза больше молекул параводорода.

В чистом параводороде одночастичная статистическая сумма записывается следующим образом:

$$z_p = \sum_{K=0,2,\ldots} (2K+1) \exp\left[-\frac{T_0}{T} K(K+1)\right]$$

а в чистом ортоводороде как

$$z_0 = \sum_{K=1.3} 3(2K+1) \exp\left[-\frac{T_0}{T} K(K+1)\right].$$

Отсюда в пределе низких температурах $T \ll T_0$ найдем

$$z_p = 1 + 5e^{-6T_0/T} + \ldots$$
$$z_o = 9e^{-2T_0/T} + 21e^{-12T_0/T} + \ldots.$$

Чтобы найти степенную асимптотику при высоких температурах $T \gg T_0$. удобно воспользоваться формулой типа Эйлера-Маклорена для медленно изменяющихся функций:

$$\sum_{n=0}^{N} f(n) = \int_{-1/2}^{N+1/2} f(n)dn - \frac{\Delta f'}{24} + \frac{7}{5760}\Delta f''' - \frac{31}{967680}\Delta f^{(V)} + \ldots$$

где $\Delta f^{(k)} = f^{(k)}(N+1/2) - f^{(k)}(-1/2)$ - разность производных k-го порядка на границах в точках $N+1/2$ и $-1/2$.

Асимптотические разложения статистнческих сумм z_ρ и z_0 по обратной температуре имеют одинаковую структуру в обонх случаях:

$$z_p = \frac{1}{2}\frac{T}{T_0} + \frac{1}{6} + \frac{1}{30}\frac{T_0}{T} + \frac{2}{315}\frac{T_0^2}{T^2} + \ldots$$
$$z_o = 3\left(\frac{1}{2}\frac{T}{T_0} + \frac{1}{6} + \frac{1}{30}\frac{T_0}{T} + \frac{2}{315}\frac{T_0^2}{T^2} + \ldots\right).$$

Далее находим предельные поведения теплоемкости пара и ортоводорода на одну молекулу:

$$C_p(T) = \begin{cases} 180\left(\frac{T_0}{T}\right)^2 e^{-6T_0/T}, & T \ll T_0 \\ 1 + \frac{1}{45}\left(\frac{T_0}{T}\right)^2 + \frac{16}{945}\left(\frac{T_0}{T}\right)^3, & T \gg T_0 \end{cases}$$

Данная высокотемпературная асимптотика удовлетворительно работает только в области $T > 10T_0$. Обе функции $C_p(T)$ и $C_o(T)$ с понижением температуры проходят через максимумы и далее экспоненциально вымерзают (рис. 3.2). Для ортоводорода максимум теплоемкости численно весьма

невелик. Существенная количественная разница в теплоемкости пара и ортоводорода в области невысоких температур начинается уже при $T \lesssim 5T_0$. Величины $6T_0$ и $10T_0$ в показателях экспонент представляют собой разницу между первым возбужденным и нижним уровнями, соответственно.

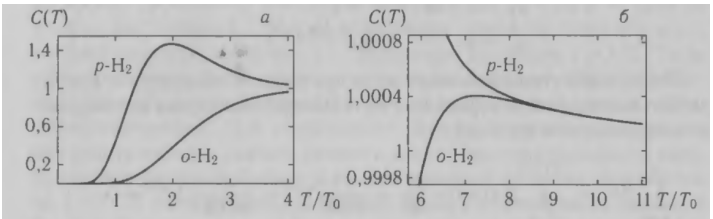


Рис. 3.2. График температурной зависимости теплоемкости параводорода (p-H_2) и ортоводорода (o-H_2) в области низких температур ($а$) и промежуточных температур ($б$)

При полном тепловом равновесии между пара и ортомолекулами каждое ядерное спиновое состояние, пара или орто, должно быть учтено только один раз в статистической сумме с весом $(2K+1)\exp\left[-T_0K(K+1)/T\right]$, т. е. одночастичная статистическая сумма будет суммой статистических сумм пара и ортосостояний:

$$z_{eq} = z_p + z_0 = \sum_{K=0}^{\infty} \left(2-(-1)^K\right)(2K+1)\exp\left[-\frac{T_0}{T}K(K+1)\right].$$

Вероятность в тепловом равновесии найти молекулу в состоянии с вращательным числом K равна

$$w_K = \frac{1}{z_{\text{eq}}}\left(2-(-1)^K\right)(2K+1)\exp\left[-\frac{T_0}{T}K(K+1)\right].$$

(!!!!!think about it!!!)

Вероятность найти молекулу в парасостоянии с четными K будет равна сумме w_K по всем четным вращательным числам, а вероятность в ортосостоянии - по всем нечетным. Соответственно, для вероятностей получим

$$\frac{z_p}{z_{eq}} \text{ и } \frac{z_0}{z_{eq}}.$$

Таким образом, при тепловом равновесии отношение чисел молекул орто и параводорода $x(T)$ зависит от температуры согласно

$$x(T) = \frac{N_o}{N_p} = \frac{z_o}{z_p},$$

и изменяется от 0 до 3 с ростом температуры от 0 до ∞. Термодинамическое равновесие при орто-пара конверсии можно рассмотреть и с точки зрения условия равновесия для химической реакции типа $o \rightleftarrows p$, когда равновесие относительно взаимного превращения достигается при условии равенства химических потенциалов пара и ортомолекул:

$$\mu_p = -T\ln\frac{z_\rho}{N_p} = -T\ln\frac{z_o}{N_o} = \mu_o.$$

Отсюда следует предыдущее соотношение. Используя равенства $N_p = Nz_p/\left(z_p+z_p\right), N_o = Nz_o/\left(z_0+z_o\right)$, где N - полное число всех молекул, можно проверить, что свободная энергия равновесного газа F_{eq} есть сумма свободных энергий пара и ортоводорода F_ρ и F_0, т. е.

$$F_{eq} = -NT\ln\frac{e\left(z_p+z_o\right)}{N} = -T\ln\left(\frac{e\left(z_p+z_o\right)}{N}\right)^{N_p}\left(\frac{e\left(z_p+z_o\right)}{N}\right)^{N_0} =$$

$$= -T\ln\left(\frac{ez_p}{N_p}\right)^{N_p}\left(\frac{ez_o}{N_o}\right)^{N_o} = -N_pT\ln\frac{ez_p}{N_p} - N_oT\ln\frac{ez_o}{N_o} = F_p + F_o.$$

Если ядро атома водорода было бы бесспиновой частицей, то в сумму по вращательным числам входили бы только четные числа.

13.1.18 Problems about Classical Gases 3: Chemical Reactions

Б-3.1.17 Простейшая ионизация

Определить степень однократной тепловой ионизации $\alpha(T)$ одноатомного идеального газа плотностью n, если энергия однократной ионизации равна I_i, а масса электрона m много меньше массы атома M_a

Solution

Посмотрим на процесе ионизации атома A как на химическую реакцию

$$A \rightleftarrows A^+ + e^-.$$

При тепловом равновесии должно выполняться равенство суммы химических потенциалов веществ в левой и правой частях уравнения. Действительно, пусть

$$A_1 \rightleftarrows A_2 + A_3,$$
$$N_1 \rightleftarrows N_2, N_3.$$

Термодинамический потенциал зависит от числа частиц каждого из веществ $\Phi = \Phi\left(P, T; N_1, N_2, N_3\right)$, но в тепловом равновесии при фиксированных давлении P и температуре T числа частиц N_2 и N_3 есть функции числа частиц N_1. Требование минимума потенциала дает

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2} + \frac{\partial \Phi_3}{\partial N_3} = 0$$
$$\mu_1 + \mu_2 \frac{\partial N_2}{\partial N_1} + \mu \frac{\partial N_3}{\partial N_1} = 0.$$

Так как $\Delta N_2 = -\Delta N_1$ н $\Delta N_2 = -\Delta N_1$. то имеем $\mu_1 - \mu_2 - \mu_3 = 0$.

Химический потенциал одноатомного газа с энергией частиц $\varepsilon_p = p^2/(2m) + \varepsilon_0$ дается выражением

$$\mu(P,T) = -T \ln \left[\frac{T}{P} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g e^{-\varepsilon_0/T} \right],$$

где g - кратность вырождения или статистический вес нижнего уровня частицы. Таким образом, в равновесии имеем следующее равенство:

$\varepsilon_a + T \ln \left[\frac{P_a}{g_a T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M_a T} \right)^{3/2} \right] = \varepsilon_i + T \ln \left[\frac{P_c}{g_i T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M_i T} \right)^{3/2} \right] + T \ln \left[\frac{P_e}{g_e T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right],$

и энергия электронов отсчитывается от нуля $\varepsilon_e = 0$, а P_a, P_i и P_e - парциальные давления атомов, ионов и электронов, соответственно. Далее найдем, что

$$T \ln \left[T \frac{P_a}{P_i P_e} \frac{g_c g_i}{g_a} \left(\frac{m M_i}{M} \frac{T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] = \varepsilon_t - \varepsilon_a = I_i$$

где мы ввели потенциал ионизации атома согласно $I_i = \varepsilon_i - \varepsilon_a$,

Вводя степень нонизации газа $a = N_i/N$ как отношение числа ионизованных атомов к полному чнслу атомов, будем иметь с учетом $N_i = N_e = \alpha N$ и числа ненонизованных атомов, равного $N_\alpha = (1-\alpha)N$, для парциальных давлений, выраженных через полное давление $P = P_c + P_i + P_e$:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_a \sim N_a \sim (1-\alpha)N. \\ P_i \sim N_i \sim \alpha N. \\ P_e \sim N_e \sim \alpha N \end{array} \right. \Longrightarrow P \sim (1+\alpha)N \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} P_a \sim \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P. \\ P_t \sim \frac{\alpha}{1+\alpha} P. \\ P_e \sim \frac{\alpha}{1+\alpha} P. \end{array} \right.$$

Учитывая, что $M_i \approx M_a$ в силу $m \ll M_a$ и что кратность вырождения состояний электрона с одной и той же энергией равна $g_e = 2$, получим

$$\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2 P} = \frac{g_a}{2gi} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \frac{e^{I_{i/T}}}{T^{5/2}} \equiv K(T).$$

Здесь $K(T)$ - константа равновесия реакиии, а выражение

$$a(P,T) = \frac{1}{\sqrt{1 + PK(T)}}$$

полностью определяет зависимость степени ионизации от полного давления и температуры.

В пределе низких температур степень ионизации газа становится экспоненцнально малой величиной. Посмотрим, при какой температуре степень ионизации достигает 50%. Выразим сначала полученный ответ для α через плотность неионизованного газа $n = N/V$. используя соотношение $P = (1+\alpha)nT$

$$\alpha = \frac{\sqrt{1 + 4nTK(T)} - 1}{2nTK(T)}$$

Величину $nTK(T)$ удобно записать в явном безразмерном виде:

$$nTK(T) = \left(\frac{T_\mathrm{e}}{T} \right)^{3/2} e^{T_i/\tau}$$

вводя температуру T_e согласно

$$T_e = \left(\frac{g_0}{g_i}\right)^{2/3} 2^{1/3}\pi\frac{\hbar^2 n^{2/3}}{m} \sim \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{m}$$

которая имеет смысл температуры вырождения электронного газа той же плотности n, что и плотность ненонизованного газа атомов. Наполовину ионизованным таз становится при $TK(T) = 2$, т.е. при темпе ратуре, удовлетворяющей уравнению

$$\left(\frac{T_e}{T}\right)^{3/2} e^{l_1/T} = 2, \quad \text{или} \quad T = \frac{I_t}{(3/2)\ln\left(2^{2/3}T/T_e\right)}.$$

Наиболее интересный случай возникает в пределе достаточно разреженного газа, когда $T_e \ll I_i$. Решая уравнение с помощью последовательных приближений и используя в качестве первого приближения $T \approx I_,$, во втором приближении найдем

$$T \approx \frac{I_i}{(3/2)\ln\left(2^{2/3}L_i/T_e\right)} \ll I_i, \quad \text{если } \ln\frac{I_i}{T_e} \gg 1.$$

Таким образом, заметная ионизация газа достигается уже при температуре, заметно меньшей потенциала нонизации атома. В случае, когда T_e сравнима с I_i или превышает I_i, для достижения той же половинной степени ионизании уже необходима большая температура порядка I_i.

Б-3.1.18 Диссоциация

Найти степень диссоциации α, энтропию S и теплоемкость C_p диссоциирующего идеального газа двухатомных молекул AB, образованных разными атомами A и B. Энергия диссоциации молекулы равна I. Теплоемкости каждого из газов AB, A и B считать постоянными.

Solution

Для химической реакции

$$AB \rightleftarrows A + B,$$
$$N_1 \rightleftarrows N_2, N_3$$

тепловое равновесие достигается прн следующем условии на химические потенциалы μ_1, μ_2, μ_3, соответственно, газов AB, A, и B:

$$\mu_1 = \mu_2 + \mu_3.$$

Химический потенциал μ и энтропия S идеального газа с постоянной теплоемкостью C_p даются выражениями

$$\mu(P,T) = \varepsilon_0 + T\ln P - C_p T\ln T - \zeta T = T\ln P + \chi(T),$$
$$S = N\left(C_p + \frac{(\varepsilon_0 - \mu)}{T}\right).$$

Здесь постоянная ζ называется химической постоянной газа, а постоянная ε_0 - химический потенциал при нулевой температуре или минимальная энергия частицы газа, от которой отсчитывается ее кинетическая энергия.

Введем степень ионизации газа $\alpha = (N - N_1)/N$ как отношение числа диссоциированных молекул к полному числу исходных молекул N. Далее с учетом стехиометрии реакции для числа атомов A и B, т. е. $N_2 = N_3 = N - N_1$, найдем парциальные давления газа молекул P_1 и атомов P_2, P_3, выраженные через полное давление $P = P_1 + P_2 + P_3$ в системе:

$$N_1 = (1-\alpha)N, \quad N_2 = N_3 = \alpha N :$$
$$\frac{P_1}{P} = \frac{N_1}{N_1 + N_2 + N_3} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad \frac{P_2}{P} = \frac{P_3}{P} = \frac{N_2}{N_1 + N_2 + N_3} = \frac{\alpha}{1+\alpha}.$$

Из условия на химические потенциалы имеем

$$T\ln\frac{(1-\alpha)P}{1+\alpha} + \lambda_1 = T\ln\frac{\alpha P}{1+\alpha} + \chi_2 + T\ln\frac{\alpha P}{1+\alpha} + x_3.$$

Отсюда получаем, что степень диссоциании определяется выраженнем

$$\alpha(P,T) = \frac{1}{\sqrt{1 + PK(T)}}$$

а константа равновесия реакции $K(T)$ равна

$$K(T) = \frac{e^{\zeta_1-\zeta_2-\zeta_3}}{T^{C_{22}+\zeta_{21}-C_{21}}} e^{I/T}$$

Энергия диссоциации дается соотношением $I = \varepsilon_{02} + \varepsilon_{03} - \varepsilon_{01}$.
Энтропию находим как сумму энтропий каждой из компонент смеси газов:

$$S = \sum_{i=1}^{3} N_i \left(C_{pi} + \frac{\varepsilon_{0i}}{T} - \frac{N_i \mu_i}{T} \right) \Bigg|_{\mu_i = \mu_i + \mu_3}$$

Продолжая далее, найдем

$$S = \sum_{i=1}^{3} N_i \left(C_{pi} + \frac{\varepsilon_{01}}{T} \right) - \frac{(N_1 + N_2)(\mu_2 + \mu_3)}{T} =$$
$$= N \left(C_{p1} + \alpha (C_{p2} + C_{p3} - C_{p1}) - (1-\alpha)\frac{l}{T} - \ln P_2 + C_{p2} \ln T + C_2 - \ln P_3 + C_{p3} \ln T + C_3 \right)$$

Отсюда получаем окончательный результат для энтропии:

$$S = N \left(C_{p1} + \alpha (C_{p2} + C_{p3} - C_{p1}) - (1-\alpha)\frac{l}{T} - 2\ln\frac{\alpha}{1+\alpha} + (C_{p2} + C_{p3}) \ln T + \zeta_2 + C_3 - 2\ln P \right).$$

Теперь мы можем найти теплоемкость, как $T(\partial S/\partial T)$ при постоянном давлении P. При дифференцировании по температуре нужно учесть, что степень диссоциации зависит от температуры. Итак,

$$\frac{C_p}{N} = C_{p2} + C_{p3} + (1-\alpha)\frac{I}{T} + 1\alpha' - \frac{2T\alpha'}{\alpha(1+\alpha)} + (C_{p2} + C_{p3} - C_{p1})\, T\alpha'.$$

Это выражение можно упростить, выразив производную $\alpha' = \partial\alpha/\partial T$ через α. Действительно.

$$\alpha' = -\frac{\alpha^3 p K'}{2} = -\frac{\alpha\left(1-\alpha^2\right)(\ln K)'}{2} - T(\ln K)' = C_{p2} + C_{p3} - C_{p1} + \frac{1}{T}$$
$$T\alpha' = \frac{\alpha\left(1-\alpha^2\right)(C_{p2} + C_{p3} - C_{p1} + 1/T)}{2}.$$

Окончательно для теплоемкости, отнесенной к одной частице, получим

$$\frac{C_p}{N} = (1-\alpha) C_{p1} + \alpha (C_{p2} + C_{p3}) + \frac{\alpha\left(1-\alpha^2\right)}{2} \left(C_{p2} + C_{p3} - C_{p1} + \frac{l}{T} \right)^2.$$

Предельные значения теплоемкости при $\alpha = 0$ и $\alpha = 1$ очевидны.

МФТИ-дз?. Параметры одноатомного и двухатомного больцмановских газов (???)

Вычислить для одноатомного и двухатомного больцмановских газов $F, \mu, P, S, C, (\partial P/\partial \rho)_S$

Вычисление для одноатомного больцмановского газа

Статсумма легко считается, в теории мы это обсуждали, дальше по простым формулам канонического ансамбля (?? в нем же работаем?) считаем другие параметры. (?? потом укажу лучше метод поиска частной производной давления от плотности, тут прикольный метод рассмотреть зависимости и дальше найти зависимость давления от плотности.)

$$Z_1 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\frac{p^2}{2mT}} d^3x d^3p = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\int e^{-\frac{p^2}{2mT}} dp_x \right)^3 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m T)^{3/2}$$

$$Z = \frac{e^N V^N}{N^N (2\pi k)^{3N}} (2\pi m T)^{3N/2}$$

$$F = -T \ln Z = -NT \ln \left(\frac{eV}{(2\pi\hbar)^3 N} (2\pi m T)^{3/2} \right)$$

$$E = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}NT; \quad C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}N; \quad \mu = \frac{\partial E}{\partial N} = \frac{3}{2}T; \quad P = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{NT}{V};$$

$$S = -\frac{\partial E}{\partial T} = N\left(\ln\left(\frac{eV}{(2\pi\hbar)^3 N}(2\pi m T)^{3/2}\right) + \frac{5}{2}\right)$$

$$S = const \to VT^{3/2} = const; \quad V \sim \rho^{-1}, T \sim p/\rho \to p\rho^{-5/3} = const \to$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{5p}{3\rho}$$

Вычисление для двухатомного больцмановского газа

(???) Тут тоже все просто, нужно просто учесть, что молекула может еще вращаться, так что считаем все для вращения. (?? по идее в теории это должно быть четко написано!)
Так как $E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вращ}}$, то

$$Z = Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{вращ}}$$

так как $\hat{H}_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2}{2I}\hat{L}^2$, то

$$E_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2}{2I}L(L+1)$$

$$Z_{\text{вращ}} = \sum_{i=1}^{\infty}(2L+1)\exp\left(-\frac{2\hbar}{2I}\frac{L(L+1)}{T}\right) \equiv \sum_{i=1}^{\infty}(2L+1)\exp\left(-\frac{T_c L(L+1)}{T}\right)$$

где $T = \frac{\hbar^2}{2I} \approx 1 \div 10K$
при $T \gg T_c$

$$Z_{\text{вращ, 1}} \approx \int_0^{\infty}(2L+1)e^{-T_c L(L+1)/T}dL \equiv \int_0^{\infty} e^{-T_c z/T}dz = \frac{T}{T_c}$$

т.о. $Z_{\text{вращ}} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^N$
поэтому

$$Z = \frac{e^N V^N}{N^N(2\pi k)^{3N}}(2\pi m)^{3N/2}\frac{T^{5N/2}}{T_c^N}$$

$$F = -T\ln Z = -NT\ln\left[\frac{eV}{N(2\pi k)^3}(2\pi m)^{3/2}\frac{T^{5/2}}{T_c}\right]$$

$$E = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{5}{2}NT$$

По типичным формулам находим все параметры:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{5}{2}N; \quad \mu = \frac{\partial E}{\partial N} = \frac{5}{2}T; \quad P = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{NT}{V};$$

$$S = const \to VT^{5/2} = const \to p\rho^{-7/5} = const \to$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{7p}{5\rho}$$

Пухов.кр. Газ n-атомных молекул

Найдите теплоемкость $C(T)$ больцмановского газа, состоящего из n-атомных молекул. Как с ростом температуры изменяется $C(T)$ по мере возбуждения поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекул? Чему равна $C(\infty)$ без учета ионизации и диссоциации?

Solution.

(??? самому решать нужно, решения нету еще. отработаю - пойду решать.)

МФТИ-дз.з.10,Pukhov. Heat capacity including dissociation

Create a full plot of heat capacity as function of temperature, including high temperatures, where there dissociation is possible.

Solution.

(I did it on my 4th year of Bachelor's I'll do it again later some day...)

13.1.19 Specific Problems about Classical Gases

Kardar.prt–(KUL.sph.hw-1.3) THERMAL CONDUCTIVITY

Consider a classical gas between two plates separated by a distance w. One plate at $y = 0$ is maintained at a temperature T_1, while the other plate at $y = w$ is at a different temperature T_2. The gas velocity is zero, so that the initial zeroth-order approximation to the one-particle density is

$$f_1^0(\vec{p}, x, y, z) = \frac{n(y)}{[2\pi mkT(y)]^{3/2}} \exp\left[-\frac{\vec{p}\cdot\vec{p}}{2mkT(y)}\right]$$

(a) What is the necessary relation between $n(y)$ and $T(y)$ to ensure that the gas velocity $\vec{u}$ remains zero? (Use this relation between $n(y)$ and $T(y)$ in the remainder of this problem.)
(b) Using Wick's theorem, or otherwise, show that

$$\left\langle p^2 \right\rangle^0 \equiv \langle p_\alpha p_\alpha \rangle^0 = 3\,(mkT)\,, \quad \text{and} \quad \left\langle p^4 \right\rangle^0 \equiv \langle p_\alpha p_\alpha p_\beta p_\beta \rangle^0 = 15\,(mkT)^2\,,$$

where $\langle \mathcal{O} \rangle^0$ indicates local averages with the Gaussian weight f_1^0. Use the result $\left\langle p^6 \right\rangle^0 = 105\,(mkT)^3$ in conjunction with symmetry arguments to conclude

$$\left\langle p_y^2 p^4 \right)^0 = 35\,(mkT)^3$$

(c) The zeroth-order approximation does not lead to relaxation of temperature/density variations related as in part (a). Find a better (time-independent) approximation $f_1^1(\vec{p}, y)$, by linearizing the Boltzmann equation in the single collision time approximation to

$$\mathcal{L}\left[f_1^1\right] \approx \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{p_y}{m}\frac{\partial}{\partial y}\right] f_1^0 \approx -\frac{f_1^1 - f_1^0}{\tau_K}$$

where τ_K is of the order of the mean time between collisions.
(d) Use f_1^1, along with the averages obtained in part (b), to calculate h_y, the y component of the heat transfer vector, and hence find K, the coefficient of thermal conductivity.
(e) What is the temperature profile, $T(y)$, of the gas in steady state?

Solution

(??? про эту задачу больше ни разу никто не вспоминал, да и я тоже забыл...)

KUL.sph.hw-1.4 Zeroth-order hydrodynamics

The hydrodynamic equations resulting from the conservation of particle number, momentum, and energy in collisions are (in a uniform box):

$$\begin{cases} \partial_t n + \partial_\alpha (n u_\alpha) = 0 \\ \partial_t u_\alpha + u_\beta \partial_\beta u_\alpha = -\frac{1}{mn}\partial_\beta P_{\alpha\beta} \\ \partial_t \varepsilon + u_\alpha \partial_\alpha \varepsilon = -\frac{1}{n}\partial_\alpha h_\alpha - \frac{1}{n} P_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} \end{cases},$$

where n is the local density, $\vec{u} = \langle \vec{p}/m \rangle$, $u_{\alpha\beta} = (\partial_\alpha u_\beta + \partial_\beta u_\alpha)/2$, and $\varepsilon = \left\langle mc^2/2 \right\rangle$, with $\vec{c} = \vec{p}/m - \vec{u}$
(a) For the zeroth-order density

$$f_1^0(\vec{p}, \vec{q}, t) = \frac{n(\vec{q}, t)}{(2\pi mkT(\vec{q}, t))^{3/2}} \exp\left[-\frac{(\vec{p} - m\vec{u}(\vec{q}, t))^2}{2mkT(\vec{q}, t)}\right],$$

calculate the pressure tensor $P^0_{\alpha\beta} = mn\left\langle c_\alpha c_\beta\right\rangle^0$, and the heat flux $h^0_\alpha = nm\left\langle c_\alpha c^2/2\right\rangle^0$.

(b) Obtain the zeroth-order hydrodynamic equations governing the evolution of $n(\vec{q},t)$, $\vec{u}(\vec{q},t)$, and $T(\vec{q},t)$.

(c) Show that the above equations imply $D_t \ln\left(nT^{-3/2}\right) = 0$, where $D_t = \partial_t + u_\beta\partial_\beta$ is the material derivative along stream-lines.

(d) Write down the expression for the function $\mathrm{H}^0(t) = \int \mathrm{d}^3\vec{q}\,\mathrm{d}^3\vec{p} f_1^0(\vec{p},\vec{q},t)\ln f_1^0(\vec{p},\vec{q},t)$, after performing the integrations over $\vec{p}$, in terms of $n(\vec{q},t), \vec{u}(\vec{q},t)$, and $T(\vec{q},t)$.

(e) Using the hydrodynamic equations in (b), calculate $\mathrm{dH}^0/\mathrm{d}t$.

(f) Discuss the implications of the result in

(e) for approach to equilibrium.

Solution

(??? про эту задачу больше ни разу никто не вспоминал, да и я тоже забыл...)

KUL.sph.hw-1.5 Flat disk in dilute gas

A flat disk of unit area is placed in a dilute gas at rest with initial temperature T. Face A of the disk is at temperature T, and face B is at temperature $T_1 > T$ (see sketch (???)). Molecules striking face A reflect elastically. Molecules striking face B are absorbed by the disk, only to re-emerge from the same face with a Maxwellian distribution of temperature T_1

(a) Assume that the mean free path in the gas is much smaller than the dimension of the disk. Present an argument to show that after a few collision times the gas can be described by the hydrodynamic equations, with face B replaced by a boundary condition for the temperature.

(b) Write down the first-order hydrodynamic equations for (***a***), neglecting the flow of the gas. Show that there is no net force acting on the disk.

(c) Assume that the mean free path is much larger than the dimensions of the disk. Find the net force acting on the disk.

Solution

(??? про эту задачу больше ни разу никто не вспоминал, да и я тоже забыл...)

KUL.sph.hw-1.6 ELECTRICAL CONDUCTIVITY

A dilute gas, infinite in extension and composed of charged molecules, each of charge e and mass m, comes to equilibrium in an infinite lattice of fixed ions. In the absence of an external electric field the equilibrium distribution function is

$$f^{(0)}(\mathbf{p}) = n(2\pi mkT)^{-3/2}e^{-p^2/2mkT}$$

where n and T are constants. A weak uniform electric field E is then turned on, leading to a new equilibrium distribution function. Assume that a collision term of the form

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}$$

where τ is a collision time, adequately takes into account the effect of collisions among molecules and between molecules and lattice. Calculate

(a) the new equilibrium distribution function f, to the first order;

(b) the electrical conductivity σ, defined by the relation

$$ne\langle\mathbf{v}\rangle = \sigma\mathbf{E}.$$

Solution

(??? про эту задачу больше ни разу никто не вспоминал, да и я тоже забыл...)

Kardar.prt-5.4 Two-dimensional Coulomb gas

Consider a classical mixture of N positive and N negative charged particles in a two-dimensional box of area $A = L \times L$. The Hamiltonian is

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{2N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} - \sum_{i<j}^{2N} c_i c_j \ln\left|\vec{q}_i - \vec{q}_j\right|,$$

where $c_i = +c_0$ for $i = 1, \cdots, N$, and $c_i = -c_0$ for $i = N+1, \cdots, 2N$, denote the charges of the particles; $\{\vec{q}_i\}$ and $\{\vec{p}_i\}$ their coordinates and momenta, respectively.

(a) Note that in the interaction term each pair appears only once, and there is no selfinteraction $i = j$. How many pairs have repulsive interactions, and how many have attractive interactions?

(b) Write down the expression for the partition function $Z(N, T, A)$ in terms of integrals over $\{\vec{q}_i\}$ and $\{\vec{p}_i\}$. Perform the integrals over the momenta, and rewrite the contribution of the coordinates as a product involving powers of $\{\vec{q}_i\}$, using the identity $\mathrm{e}^{\ln x} = x$

(c) Although it is not possible to perform the integrals over $\{\vec{q}_i\}$ exactly, the dependence of Z on A can be obtained by the simple rescaling of coordinates, $\vec{q}_i{}' = \vec{q}_i/L$. Use the results in parts (a) and (b) to show that $Z \propto A^{2N-\beta c_0^2 N/2}$.

(d) Calculate the two-dimensional pressure of this gas, and comment on its behavior at high and low temperatures.

(e) The unphysical behavior at low temperatures is avoided by adding a hard core that prevents the coordinates of any two particles from coming closer than a distance a. The appearance of two length scales, a and L, makes the scaling analysis of part (c) questionable. By examining the partition function for $N = 1$, obtain an estimate for the temperature T_c at which the short distance scale a becomes important in calculating the partition function, invalidating the result of the previous part. What are the phases of this system at low and high temperatures?

Overview of the solution

(????? I'll study it soon!)

Solution to a)

There are N positively charged particles, and N negatively charged particles. Hence there are $N \cdot N = N^2$ pairs of opposite charges, and $n_{\text{attractive}} = N^2$. For like charges, we can choose pairs from the N particles of positive charge, or from the N particles with negative charges. Hence the number of pairs of like pairs is

$$n_{\text{repulsive}} = 2 \times \begin{pmatrix} N \\ 2 \end{pmatrix} = 2 \times \frac{N!}{2!(N-2)!} = N(N-1).$$

Solution to b)

The partition function is

$$\begin{aligned} Z(N,T,A) &= \frac{1}{(N!)^2 h^{4N}} \int \prod_{i=1}^{2N} d^2\vec{q}_i d^2\vec{p}_i \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{2N} \frac{p_i^2}{2m} + \beta \sum_{i<j} c_i c_j \ln|\vec{q}_i - \vec{q}_j|\right] \\ &= \frac{1}{\lambda^{4N}(N!)^2} \int \prod_{i=1}^{2N} d^2\vec{q}_i \exp\left[\beta \ln|\vec{q}_i - \vec{q}_j|^{c_i c_j}\right] \end{aligned}$$

where $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$. Further simplifying the expression for the partition function

$$Z(N,T,A) = \frac{1}{\lambda^{4N}(N!)^2} \int \prod_{i=1}^{2N} d^2\vec{q}_i \prod_{i<j}^{2N} |\vec{q}_i - \vec{q}_j|^{\beta c_i c_j},$$

where we have used the fact that $e^{\ln x} = x$.

Solution to c)

The only length scale appearing in the problem is set by the system size L. Rescaling the expression using $\vec{q}_i{}' = \vec{q}_i/L$, then yields

$$Z(N,T,A) = \frac{1}{\lambda^{4N}(N!)^2} \int \prod_{i=1}^{2N} (L^2 d^2\vec{q}_i{}') \prod_{i<j}^{2N} L^{\beta c_i c_j} |\vec{q}_i{}' - \vec{q}_j{}'|^{\beta c_i c_j}.$$

Note that there are N^2 terms for which the interaction is attractive $\left(\beta c_i c_j = -\beta c_0^2\right)$, and $N(N-1)$ terms for which the interaction is repulsive $\left(\beta c_i c_j = \beta c_0^2\right)$. Thus

$$Z(N,T,A) = L^{4N} \cdot L^{\beta c_0^2 N(N-1)} \cdot L^{-\beta c_0^2 N^2} \frac{1}{\lambda^{4N}(N!)^2} \int \prod_{i=1}^{2N} d^2\vec{q}_i{}' \prod_{i<j}^{2N} |\vec{q}_i{}' - \vec{q}_j{}'|^{\beta c_i c_j}$$
$$= L^{4N-\beta N c_0^2} Z_0\left(N,T,A'=L'^2=1\right) \propto A^{2N-\beta c_0^2 N/2},$$

since $A = L^2$.

Solution to d)

The pressure is then calculated from

$$P = -\left.\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial A}\right|_{N,T} = k_B T \frac{\partial}{\partial A} \ln\left(A^{2N-\beta c_0^2 N/2} Z_0\right)$$
$$= k_B T \left(2N - \beta c_0^2 N/2\right) \frac{\partial}{\partial A} \ln A = \frac{2N k_B T}{A} - \frac{N c_0^2}{2A}.$$

At high temperatures,

$$P = \frac{2N k_B T}{A}$$

which is the ideal gas behavior for $2N$ particles. The pressure becomes negative at temperature below

$$T_c^0 = \frac{c_0^2}{4k_B}$$

which is unphysical, indicating the collapse of the particles due to their attractions.

(e) The unphysical behavior at low temperatures is avoided by adding a hard-core which prevents the coordinates of any two particles from coming closer than a distance a. The appearance of two length scales a and L, makes the scaling analysis of part

(c) questionable. By examining the partition function for $N = 1$, obtain an estimate for the temperature T_c at which the short distance scale a becomes important in calculating the partition function, invalidating the result of the previous part. What are the phases of this system at low and high temperatures?

A complete collapse of the system (to a single point) can be avoided by adding a hard core repulsion which prevents any two particles from coming closer than a distance a. The partition function for two particles (i.e. $N = 1$) is now given by

$$Z(N=1,T,A) = \frac{1}{\lambda^4} \int d^2\vec{q}_1 d^2\vec{q}_2 \cdot |\vec{q}_1 - \vec{q}_2|^{-\beta c_0^2}$$

To evaluate this integral, first change to center of mass and relative coordinates

$$\begin{cases} \vec{Q} = \frac{1}{2}\left(\vec{q}_1 + \vec{q}_2\right), \\ \vec{q} = \vec{q}_1 - \vec{q}_2. \end{cases}$$

Integrating over the center of mass gives

$$Z(N=1,T,A) = \frac{A}{\lambda^4} \int d^2\vec{q} q^{-\beta c_0^2} \approx \frac{2\pi A}{\lambda^4} \int_a^L dq \cdot q^{1-\beta c_0^2}$$
$$= \frac{2\pi A}{\lambda^4} \left.\frac{q^{2-\beta c_0^2}}{2-\beta c_0^2}\right|_a^L = \frac{2\pi A}{\lambda^4} \frac{L^{2-\beta c_0^2} - a^{2-\beta c_0^2}}{2-\beta c_0^2}$$

If $2 - \beta c_0^2 < 0$, as $L \to \infty$,

$$Z \approx \frac{2\pi A}{\lambda^4} \frac{a^{2-\beta c_0^2}}{2-\beta c_0^2},$$

is controlled by the short distance cutoff a; while if $2 - \beta c_0^2 > 0$, the integral is controlled by the system size L, as assumed in part (c). Hence the critical temperature can be estimated by $\beta c_0^2 = 2$, giving

$$T_c = \frac{c_0^2}{2k_B},$$

which is larger than T_c^0 by a factor of 2. Thus the unphysical collapse at low temperatures is preempted at the higher temperature where the hard cores become important. The high temperature phase ($T > T_c$) is a dissociated plasma; while the low temperature phase is a gas of paired dipoles.

Kardar.prt-.(KUL.sph.hw-2.2) - HARD SPHERE GAS

Hard sphere gas: consider a gas of N hard spheres in a box. A single sphere excludes a volume ω around it, while its center of mass can explore a volume V (if the box is otherwise empty). There are no other interactions between the spheres, except for the constraints of hard-core exclusion.

(a) Calculate the entropy S, as a function of the total energy E. (Hint. $(V - a\omega)(V - (N - a)\omega) \approx (V - N\omega/2)^2$.)

(b) Calculate the equation of state of this gas.

(c) Show that the isothermal compressibility, $\kappa_T = -V^{-1}\partial V/\,\partial P|_T$, is always positive.

13.2 Problems about Quantum Gases

13.2.1 Specific Problems about Fermi Gases 1

Арсеев-2021.4 Химпотенциал 1D ферми-газа

Определить, увеличивается или уменьшается химический потенциал 1D ферми-газа при увеличении температуры от нуля. Задана концентрация ферми-частиц, закон дисперсии квадратичный.

Solution

Это известная тема теории, тем не менее, нужно очень аккуратно работать, чтобы дойти до ответа. (?? что делать??)

$$n_F(\varepsilon_p) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{kT}} + 1}$$

$$N = V\int\limits_0^\infty d\varepsilon \nu(\varepsilon) n_F(\varepsilon) = \frac{\sqrt{m}V}{2\sqrt{2}\pi\hbar}\int\limits_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}\left(e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1\right)} = -\frac{\sqrt{mkT}V}{2\sqrt{2\pi}\hbar}\mathrm{Li}_{\frac{1}{2}}\left(-e^{\frac{\mu}{kT}}\right)$$

$$\mu(T) = kT\ln\left(-\mathrm{Li}^{-1}_{\frac{1}{2}}\left(-\frac{2\sqrt{2\pi}\hbar N}{\sqrt{mkT}V}\right)\right)$$

$A := \frac{\sqrt{m}V}{2\sqrt{2}\pi\hbar}$,

$$N(T \ll \mu) = A\int\limits_0^\infty \frac{n_F d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} = 2A\sqrt{\varepsilon}n_F(\varepsilon)\Big|_0^\infty - 2A\int\limits_0^\infty \sqrt{\varepsilon}\frac{dn_F}{d\varepsilon}d\varepsilon$$

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\sqrt{\varepsilon}n_F(\varepsilon) = 0, \quad \lim_{\varepsilon\to\infty}\sqrt{\varepsilon}n_F(\varepsilon) = 0$$

$$\sqrt{\varepsilon} \approx \sqrt{\mu} + \frac{1}{2\sqrt{\mu}}(\varepsilon-\mu) - \frac{1}{8\mu^{\frac{3}{2}}}(\varepsilon-\mu)^2 + \mathcal{O}(\varepsilon-\mu)^3$$

$$N = -2A\int\limits_0^\infty \left(\sqrt{\mu} + \frac{1}{2\sqrt{\mu}}(\varepsilon-\mu) - \frac{1}{8\mu^{\frac{3}{2}}}(\varepsilon-\mu)^2\right)\frac{dn_F}{d\varepsilon}d\varepsilon =$$

$$= -2A\sqrt{\mu}(n_F(\infty) - n_F(0)) + \frac{A}{4\mu^{\frac{3}{2}}}\int\limits_{-\infty}^\infty (\varepsilon-\mu)^2\frac{dn_F}{d\varepsilon}d\varepsilon =$$

$$= 2A\sqrt{\mu} - \frac{A}{4\mu^{\frac{3}{2}}}\int\limits_{-\infty}^\infty \frac{(\varepsilon-\mu)^2 e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}}{\left(1+e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\right)^2 kT}d\varepsilon$$

Второго слагаемого нет, поскольку это интеграл произведения чётной и нечетной функций (если сдвинуть начало координат в точку $\varepsilon = \mu$).

$$\int\limits_{-\infty}^\infty \frac{(\varepsilon-\mu)^2 e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}}{\left(1+e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}\right)^2 kT}d\varepsilon = k^2T^2\int\limits_{-\infty}^\infty \frac{u^2e^u}{(1+e^u)^2}du = 2k^2T^2\int\limits_0^\infty \frac{u^2e^u}{(1+e^u)^2}du =$$

$$= -2k^2T^2\frac{t^2}{e^t+1}\Big|_0^\infty + 2k^2T^2\int\limits_0^\infty \frac{2tdt}{e^t+1} = \frac{k^2T^2\pi^2}{3}$$

$$N = A\left(2\sqrt{\mu} - \frac{k^2T^2\pi^2}{12\mu^{\frac{3}{2}}}\right) = 2A\sqrt{\mu}\left(1 - \frac{k^2T^2\pi^2}{24\mu^2}\right)$$

При $T = 0$:

$$n_F = \begin{cases} 1, & \varepsilon < E_F \\ 0, & \varepsilon > E_F \end{cases}$$

$$N = A\int_0^{E_F} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} = 2A\sqrt{E_F} \to E_F = \frac{2\pi^2\hbar^2N^2}{mV^2}$$

$$\mu(T=0) = E_F, \quad \sqrt{\mu}\left(1 - \frac{\pi^2}{24}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right) = \sqrt{E_F}$$

Параметр $\frac{kT}{\mu}$ является малым, поэтому в нём можно заменить μ на E_F:

$$\sqrt{\mu}\left(1 - \frac{\pi^2}{24}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2\right) = \sqrt{E_F} \to \mu = \frac{E_F}{\left(1 - \frac{\pi^2}{24}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2\right)^2}$$

$$\mu(T) = E_F\left(1 + \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2\right)$$

Графики точной и приближённой зависимостей $\mu(T)$ на рис. 3.

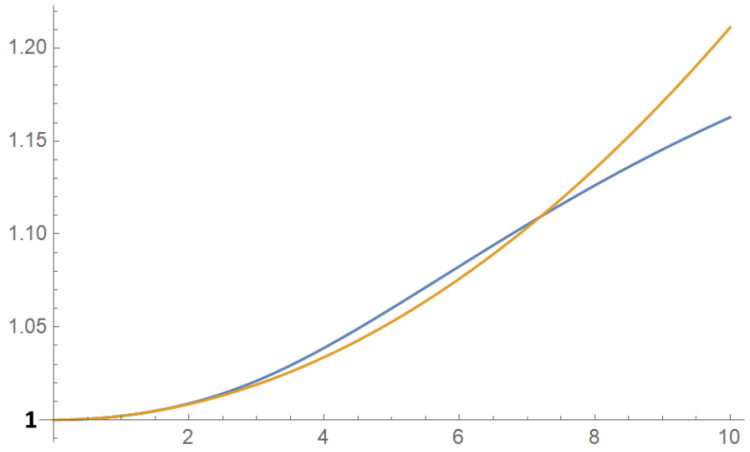


Figure 3: Точная (синий) и приближённая (жёлтый) функции $\frac{\mu}{E_F}\left(\frac{kT}{E_F}\right)$ для 1D ферми-газа

При $T = 0$ химический потенциал $\mu(0) = E_f > 0$, $\mu'(0) = 0$ и $\mu''(0) > 0$. Т.е. $\mu(T)$ начинает возрастать. Затем $\mu''(T)$ меняет знак и химический потенциал достигает своего максимума ($\mu'(T)$ меняет знак). Далее происходит уменьшение химического потенциала, $\mu(T)$ меняет знак и $\lim\limits_{T\to\infty} \mu(T) = -\infty$. График зависимости $\mu(T)$ представлен на рис. 4. То, что химический потенциал сначала будет возрастать, предсказывалось, поскольку плотность числа частиц – убывающая функция и для сохранения числа частиц $\mu(T)$ сначала должен двигаться вправо.

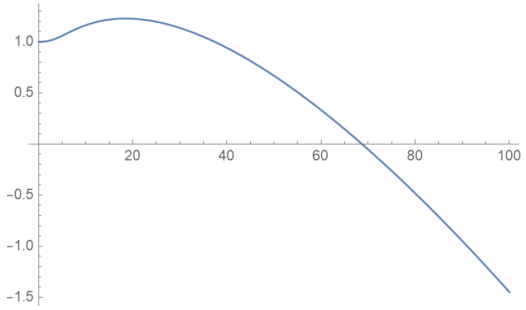


Figure 4: График зависимости $\frac{\mu}{E_F}(\frac{kT}{E_F})$ 1D ферми-газа

Арсеев-2021.5 Система фермионов после исчезновения её части

В системе 3D фермионов с заданным числом частиц (концентрацией) и данной температурой убираем все частицы с энергиями выше химического потенциала. После того, как в данной системе опять восстановится термодинамически равновесное состояние произойдет охлаждение системы. Написать систему уравнений, определяющую изменение температуры. Получить аналитические выражения при низких температурах (сильно вырожденный случай).

Solution

Используем формулы-считалочки, считаем для случая убора и после установления термодинамического равновесия энергию и число частиц, приравниваем их.

$$n_F(\varepsilon_p) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{kT}} + 1}$$

$$\nu(\varepsilon) = \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{\varepsilon}$$

$A := \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3}$.
После того, как убрали все частицы с энергией выше μ:

$$N_1 = V\int\limits_0^{\mu} \nu(\varepsilon) n_F(\varepsilon) d\varepsilon = A\int\limits_0^{\mu} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}$$

$$E_1 = V\int\limits_0^{\mu} \varepsilon\nu(\varepsilon) n_F(\varepsilon) d\varepsilon = A\int\limits_0^{\mu} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}$$

После того, как в системе установится термодинамическое равновесие:

$$N_2 = V\int\limits_0^{\infty} \nu(\varepsilon) n_F(\varepsilon) d\varepsilon = A\int\limits_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu'}{kT'}} + 1}$$

$$E_2 = V\int\limits_0^{\infty} \varepsilon\nu(\varepsilon) n_F(\varepsilon) d\varepsilon = A\int\limits_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu'}{kT'}} + 1}$$

Законы сохранения числа частиц и энергии:

$$N_1 = N_2, \quad E_1 = E_2$$

Получаем систему уравнений, определяющую изменение температуры:

$$\begin{cases} \int\limits_0^{\mu} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} = \int\limits_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu'}{kT'}} + 1}, \\ \int\limits_0^{\mu} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} = \int\limits_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu'}{kT'}} + 1}. \end{cases}$$

Solution для низких температур.

(????) Тут какие-то особые крутые методы приближений, которые еще я не понял.

$$\int\limits_0^{\mu} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \equiv \int\limits_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} - \int\limits_{\mu}^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}, \qquad \int\limits_0^{\mu} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \equiv \int\limits_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} - \int\limits_{\mu}^{\infty} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}$$

Интегралы от 0 до ∞ равны:

$$\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} = \frac{2\mu^{\frac{3}{2}}}{3}\left(1+\frac{\pi^2k^2T^2}{8\mu^2}\right), \qquad \int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} = \frac{2\mu^{\frac{5}{2}}}{5}\left(1+\frac{5\pi^2k^2T^2}{8\mu^2}\right)$$

Получаем:

$$\int\limits_\mu^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} = kT\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{kTu+\mu}du}{e^u+1} = kT\sqrt{\mu}\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{1+\frac{kTu}{\mu}}du}{e^u+1} \approx kT\sqrt{\mu}\int\limits_0^\infty \frac{\left(1+\frac{kTu}{2\mu}\right)du}{e^u+1} =$$

$$= kT\sqrt{\mu}\left(\ln 2+\frac{\pi^2kT}{24\mu}\right)$$

$$\int\limits_\mu^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} = kT\int\limits_0^\infty \frac{(kTu+\mu)^{\frac{3}{2}}du}{e^u+1} = kT\mu^{\frac{3}{2}}\int\limits_0^\infty \frac{(1+\frac{kTu}{\mu})^{\frac{3}{2}}du}{e^u+1} \approx kT\mu^{\frac{3}{2}}\int\limits_0^\infty \frac{\left(1+\frac{3kTu}{2\mu}\right)du}{e^u+1} =$$

$$= kT\mu^{\frac{3}{2}}\left(\ln 2+\frac{\pi^2kT}{8\mu}\right)$$

$$\int\limits_0^\mu \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} = \frac{2\mu^{\frac{3}{2}}}{3}\left(1+\frac{\pi^2k^2T^2}{8\mu^2}\right) - kT\sqrt{\mu}\left(\ln 2+\frac{\pi^2kT}{24\mu}\right) = \frac{2\mu^{\frac{3}{2}}}{3}\left(1+\frac{\pi^2k^2T^2}{16\mu^2}\right) - kT\sqrt{\mu}\ln 2$$

$$\int\limits_0^\mu \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} = \frac{2\mu^{\frac{5}{2}}}{5}\left(1+\frac{5\pi^2k^2T^2}{8\mu^2}\right) - kT\mu^{\frac{3}{2}}\left(\ln 2+\frac{\pi^2kT}{8\mu}\right) = \frac{2\mu^{\frac{5}{2}}}{5}\left(1+\frac{5\pi^2k^2T^2}{16\mu^2}\right) - kT\mu^{\frac{3}{2}}\ln 2$$

Пусть $\mu' = \mu + \Delta\mu$, $T' = T + \Delta T$.

$$\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu'}{kT'}}+1} = \frac{2\mu'^{\frac{3}{2}}}{3}\left(1+\frac{\pi^2k^2T'^2}{8\mu'^2}\right) = \frac{2}{3}(\mu+\Delta\mu)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2k^2(T+\Delta T)^2}{12(\mu+\Delta\mu)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu'}{kT'}}+1} = \frac{2\mu^{\frac{3}{2}}}{3}\left(1+\frac{\pi^2k^2T^2}{8\mu^2}\right) + \mu^{\frac{3}{2}}\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\left(1-\frac{\pi^2k^2T^2}{24\mu^2}\right)+\frac{\Delta T}{T}\frac{\pi^2T^2}{8\mu^2}\right)$$

$$\int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu'}{kT'}}+1} = \frac{2\mu'^{\frac{5}{2}}}{5}\left(1+\frac{5\pi^2k^2T'^2}{8\mu'^2}\right) = \frac{2}{5}(\mu+\Delta\mu)^{\frac{5}{2}} + \frac{\pi^2k^2(T+\Delta T)^2(\mu+\Delta\mu)^{\frac{1}{2}}}{4}$$

$$\int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu'}{kT'}}+1} = \frac{2\mu^{\frac{5}{2}}}{5}\left(1+\frac{5\pi^2k^2T^2}{8\mu^2}\right) + \mu^{\frac{5}{2}}\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\left(1+\frac{\pi^2k^2T^2}{8\mu^2}\right)+\frac{\Delta T}{T}\frac{\pi^2k^2T^2}{2\mu^2}\right)$$

Наконец-то для случая низких температур у нас есть приближения. Подставим их в систему, откуда мы их и взяли:

$$\begin{cases} \dfrac{2\mu^{\frac{3}{2}}}{3}\left(1+\dfrac{\pi^2k^2T^2}{16\mu^2}\right) - kT\sqrt{\mu}\ln 2 = \dfrac{2\mu^{\frac{3}{2}}}{3}\left(1+\dfrac{\pi^2k^2T^2}{8\mu^2}\right) + \mu^{\frac{3}{2}}\left(\dfrac{\Delta\mu}{\mu}\left(1-\dfrac{\pi^2k^2T^2}{24\mu^2}\right)+\dfrac{\Delta T}{T}\dfrac{\pi^2T^2}{8\mu^2}\right), \\ \dfrac{2\mu^{\frac{5}{2}}}{5}\left(1+\dfrac{5\pi^2k^2T^2}{16\mu^2}\right) - kT\mu^{\frac{3}{2}}\ln 2 = \dfrac{2\mu^{\frac{5}{2}}}{5}\left(1+\dfrac{5\pi^2k^2T^2}{8\mu^2}\right) + \mu^{\frac{5}{2}}\left(\dfrac{\Delta\mu}{\mu}\left(1+\dfrac{\pi^2k^2T^2}{8\mu^2}\right)+\dfrac{\Delta T}{T}\dfrac{\pi^2k^2T^2}{2\mu^2}\right). \end{cases}$$

$$\begin{cases} -\dfrac{\pi^2k^2T^2}{24\sqrt{\mu}} - kT\sqrt{\mu}\ln 2 = \mu^{\frac{3}{2}}\left(\dfrac{\Delta\mu}{\mu}\left(1-\dfrac{\pi^2k^2T^2}{24\mu^2}\right)+\dfrac{\Delta T}{T}\dfrac{\pi^2T^2}{8\mu^2}\right), \\ -\dfrac{5\pi^2k^2T^2\sqrt{\mu}}{8} - kT\mu^{\frac{3}{2}}\ln 2 = \mu^{\frac{5}{2}}\left(\dfrac{\Delta\mu}{\mu}\left(1+\dfrac{\pi^2k^2T^2}{8\mu^2}\right)+\dfrac{\Delta T}{T}\dfrac{\pi^2k^2T^2}{2\mu^2}\right). \end{cases}$$

Решая систему уравнений, получим ответ:

$$\Delta T = -\frac{T}{4} + \frac{\ln 2}{2\mu}T^2 \approx -\frac{T}{4}$$

МФТИ-дз.з.12. Изохоры, изобары и изотермы ферми-газа

Построить изохоры, изобары и изотермы для ферми-газа.

Solution

Суть решения в том, что

При $T << \varepsilon_r \quad p \approx \gamma \left(\frac{N}{v}\right)^{5/3}$
(тут типичные графики, все равно у меня они кривые, потом их приведу)

Б-3.2.1 Теплоемкость и химпотенциал вырожденного ферми-газа

Найти поведение теплоемкости и химического потенциала вырожденного ферми-газа в области низких температур T, много меньших энергии Ферми ε_F.

Solution

3.2.1. Запишем энергию и число частиц ферми-газа, используя понятие одночастичной плотности состояний $g(\varepsilon)$:

$$E = \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon g(\varepsilon)}{e^{(r-\mu)/T}+1}$$
$$N = \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_0^\infty d\varepsilon \frac{g(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1}$$

Химичесский потенциал неявно определяется из второго уравнения. При вычислениях в области низких температур полезно следующее разложение по температуре:

$$\int_0^\infty F(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon \approx F(\mu) + \frac{\pi^2 T^2}{6} F''(\mu)$$

Интегрируя оба выражения по частям и применяя последнее равенство, найдем низкотемпературные $T \ll \varepsilon_F$ разложения для энергии и химического потенциала:

$$E(T) = E(T=0) + \frac{\pi^2}{6} T^2 g\left(\varepsilon_F\right), \quad \mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2 T^2}{6} \frac{g'\left(\varepsilon_F\right)}{g\left(\varepsilon_F\right)}$$

Отсюда следуют линейные законы для низкотемпературного поведения теплоемкости и энтропии:

$$C(T) = \frac{\pi^2}{3} T g\left(\varepsilon_F\right) \quad \text{и} \quad S(T) = \frac{\pi^2}{3} \mathrm{Tg}\left(\varepsilon_F\right).$$

Линейный закон роста теплоемкости и энтропии ферми-газа с температурой не зависит от размерности пространства d. Для химического потенциала это свойство не выполняется. Учитывая, что для d-мерного газа плотность состояний $g(\varepsilon) \sim \varepsilon^{(d-2)/2}$, знак производной химического потенциала по температуре $d\mu/dT^2 \sim -(d-2)$ меняет знак с положительного при $d=1$ на отрицательный при $d=3$ и больше.

МФТИ.Суслов.кр2.вар-В.2 Понимание ферми-газа (?????)

Рассмотрим вырожденный Ферми-газ.
а) Вывести зависимость давления от концентрации $P(N/V)$.
6) Как изменится импульс Ферми p_F и энергия Ферми F при полной поляризации магнитным полем идеального газа фермионов со спином 1/2?

Solution

Суть решения в том, что

(?? забыл, как это делается....)

Giamarch-p40,GPT Low-T heat capacity of a 1D gas

Derive the low-temperature heat capacity of a 1D gas of non-interacting fermions with a linear dispersion relation, i.e.,

$$\varepsilon(k) = v_F k$$

where v_F is the Fermi velocity, and $\hbar = 1$.

Solution

(????? need to check it!!!)
(???? maybe it is easier to do it just myself, but okay, I'll try later. I think, it is solved in Belousov also)

We assume:
- Infinite system of 1D fermions with energy spectrum $\varepsilon(k) = v_F k$
- Two symmetric branches: left movers (around $-k_F$) and right movers (around $+k_F$)
- We compute total internal energy per unit length and differentiate to find heat capacity:

$$C(T) = \frac{dE}{dT}$$

Since the dispersion is symmetric about $\varepsilon = 0$, it suffices to integrate over all $k \in (-\infty, \infty)$.
The total energy per unit length is:

$$E(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} \varepsilon(k) f(\varepsilon(k)) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} v_F k \cdot \frac{1}{e^{\beta v_F k} + 1}$$

Now change variable:

$$x = \beta v_F k \quad \Rightarrow \quad dk = \frac{dx}{\beta v_F}$$

Then:

$$E(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{2\pi\beta v_F} \cdot \frac{x}{\beta} \cdot \frac{1}{e^x + 1} = \frac{1}{2\pi\beta^2 v_F} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x}{e^x + 1}$$

But the integrand is odd, and symmetric over $(-\infty, \infty)$, so:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx = 0$$

Therefore, the total energy at finite T must be calculated as a difference from the zeropoint (ground-state) energy. Instead, let's compute the energy correction due to thermal excitations: 2. Thermodynamic energy via density of states
The density of states per unit length in 1D for linear dispersion is:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \cdot \left| \frac{dk}{d\varepsilon} \right| = \frac{1}{2\pi v_F}$$

Then:

$$E(T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi v_F} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \cdot \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon$$

Again, the integral of an odd function over symmetric bounds gives zero. But we can instead compute the energy difference from $T = 0$:

$$\Delta E = E(T) - E(0) = \frac{1}{2\pi v_F}\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(f(\varepsilon) - \theta(-\varepsilon))d\varepsilon$$

2. Thermodynamic energy via density of states
The density of states per unit length in 1D for linear dispersion is:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi}\cdot\left|\frac{dk}{d\varepsilon}\right| = \frac{1}{2\pi v_F}$$

Then:

$$E(T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon)\varepsilon f(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi v_F}\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon\cdot\frac{1}{e^{\beta\varepsilon}+1}d\varepsilon$$

Again, the integral of an odd function over symmetric bounds gives zero. But we can instead compute the energy difference from $T = 0$:

$$\Delta E = E(T) - E(0) = \frac{1}{2\pi v_F}\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(f(\varepsilon) - \theta(-\varepsilon))d\varepsilon$$

This expression becomes:

$$\Delta E = \frac{1}{2\pi v_F}\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon\left(\frac{1}{e^{\beta\varepsilon}+1} - \theta(-\varepsilon)\right)d\varepsilon$$

This is a standard integral from thermal physics (Sommerfeld expansion or direct evaluation):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon\left(\frac{1}{e^{\beta\varepsilon}+1} - \theta(-\varepsilon)\right)d\varepsilon = \frac{\pi^2}{6}\cdot\frac{1}{\beta^2}$$

So:

$$\Delta E = \frac{1}{2\pi v_F}\cdot\frac{\pi^2}{6}\cdot\frac{1}{\beta^2} = \frac{\pi}{12 v_F}\cdot T^2$$

Now compute:

$$C(T) = \frac{dE}{dT} = \frac{d}{dT}\Delta E = \frac{\pi}{6v_F}\cdot T$$

This is the energy from one chiral branch (e.g., right-movers). Since there are two (left + right), we double the result:

$$C(T) = \frac{\pi}{3v_F}T$$

Б-3.2.2 Химпотенциал 2D ферми-газа

Вычислить химический потенциал двумерного идеального ферми-газа с поверхностной плотностью n_S при произвольной температуре. Масса фермиона m и спин равен 1/2.

Solution

Вводя поверхностную плотность ферми-частиц n_S, имеем

$$n_S = 2\int \frac{d^2p}{(2\pi\hbar)^2}\frac{1}{e^{(p^2/2m-\mu)/T}-1} = \frac{mT}{\pi}\left[\frac{\mu}{T} + \ln\left(1+e^{-\mu/T}\right)\right]$$

Отсюда химический потенциал $\mu = \mu(T)$ равен

$$\mu(T) = \varepsilon_F + T\ln\left(1-e^{-\varepsilon_F/T}\right) = \begin{cases}\varepsilon_F - Te^{-\varepsilon_F/T}, & T \ll \varepsilon_F\\ -T\ln\left(T/\varepsilon_F\right), & T \gg \varepsilon_F\end{cases}$$

тде вр $= \pi\hbar^2 n_s/m$ - энергия Ферми.

Б-3.2.3 Восприимчивость вырожденного ферми-газа

Найти поведение парамагнитной восприимчивости вырожденного ферми-газа в слабом магнитном поле H в области низких температур T, много меньших энергии Ферми ε_F. Масса фермиона m, спин равен $1/2$ и магнетон Бора $\beta = e\hbar/(2mc)$.

Solution

Это типичная задача теории ферми-газа.

Энергия частицы в магнитном поле будет равна $\varepsilon_p \pm \beta H$ в зависимости от ориентации епина вдоль или против магнитного поля. Число частиц со спином вдоль или против поля будет равно

$$N_+ = \frac{1}{2}\int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon - \beta H)g(\varepsilon), \quad N_- = \frac{1}{2}\int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon + \beta H)g(\varepsilon).$$

Множитель $1/2$ отражает тот факт, что в определение плотности состояний включено две проекции спина. Полный магнитный момент $M = \beta\left(N_+ - N_-\right)$ будет равен

$$M = \frac{\beta}{2}\int_0^\infty d\varepsilon[f(\varepsilon - \beta H) - f(\varepsilon + \beta H)]g(\varepsilon).$$

В слабом магнитном поле можно разложить под интегралом разность функиий распределения и найти парамагнитную восприимчивость согласно $M = \chi_P H$:

$$\chi_P = \beta^2 \int_0^\infty d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) g(\varepsilon)$$

Here, we used the formula $f'(x) = \frac{f(x+h)-f(x-h)}{2h}$.

Спиновая (парамагнитная) восприимчивость вырожденного ферми-газа называется также восприимчивостью Паули и при низких $T \ll \varepsilon_F$ температурах для нее имеется разложение

(??? mathematics??)

$$\chi_p = \beta^2 g\left(\varepsilon_F\right)\left(1 + \frac{\pi^2 T^2}{6}\frac{\partial^2}{\partial \varepsilon_F^2}\ln g\left(\varepsilon_F\right)\right)$$

Оставаясь конечной при нулевой температуре, парамагнитная восприимчивость Паули с ростом температуры ведет себя по-разному в зависимости от размерности системы, подобно случаю с химическим потенциалом. Нетрудно вндеть, что $\partial^2 \ln g(\varepsilon)/\partial \varepsilon^2 = -(d/2-1)/\varepsilon^2$. где d - размерность пространства.

Б-3.2.4 Поляризация ^{3}He

Найти изменение импульса Ферми и энергии Ферми при полной поляризации магнитным полем идеального газа атомов ^{3}He. Определить зависимость скорости звука от магнитного поля при нулевой температуре.

Solution

При полной поляризации газа в состояние с одним и тем же импульсом можно поместить только один фермион, а не два, как в случае нулевого магнитного поля. Поэтому размер ферми-сферы увеличится и будет равен $p_F = 2^{1/3}p_0$, где p_0 - импульс Ферми без учета магнитного поля. Соответственно, энергия Ферми равна $\varepsilon_F = 2^{2/3}\varepsilon_0$, где ε_0 - энергия Ферми в нулевом поле.

(??? think more about it???)

Пусть $N_+\left(N_-\right)$ - число частиц с магнитными моментами, ориентированными вдоль (против) магнитного поля. Тогда соответствующие импульсы Ферми и числа частиц удовлетворяют соотношениям

$$p_+^3 = 6\pi^2 N_+, \quad p_-^3 = 6\pi^3 N_-, \quad p_0^3 = 3\pi^2 N_0, \quad \text{и} \quad N_+ + N_- = N$$

Отсюда

$$\left(\frac{p_+}{p_0}\right)^3 + \left(\frac{p_-}{p_0}\right)^3 = 2$$

Для энергий Ферми фермионов с магнитными моментами, ориентированными вдоль и против поля, имеем

$$\frac{p_+^2}{2m}-\frac{p_-^2}{2m}=2,3H, \qquad \text{or} \qquad \left(\frac{p_+}{p_0}\right)^2-\left(\frac{p_-}{p_0}\right)^2=\frac{23H}{\varepsilon_0},$$

где β - магнитный момент фермиона. Два уравнения на p_+и ρ_-полностью определяют зависимости p_+и p_-от магнитного поля H_+В полях $H > H_c = \varepsilon_0/\left(2^{1/3}\beta\right)$ ферми-газ становится полностью поляризованным.

Отношение квадратов скорости звука дается соотношением

$$\frac{c^2(H)}{c^2(0)}=\frac{2p_0}{p_++p_-}, \qquad \frac{c^2(H\geqslant H)}{c^2(0)}=2^{1/3}; \qquad c(0)=\frac{p_0}{\sqrt{3}m}.$$

Химический потенциал газа в магнитном поле будет

$$\mu(H)=\varepsilon_0\frac{2p_0}{p_++p_-}-\beta H\frac{p_+-p_-}{p_++p_-}$$

Б-3.2.5 Давление ^{3}He, в сверхтекучем ^{4}He (?????)

Свойства примесных атомов ^{3}He, растворенных в сверхтекучем гелии ^{4}He, в первом приближении можно описать как идеальный газ фермиевских возбуждений (примесонов) с импульсом p и энергией $\varepsilon_{\mathrm{p}}=-\Delta+\mathrm{p}^2/(2M)$, где $\Delta/k_B\sim 2,8$ К - энергия растворения атома ^{3}He в ^{4}He и $M\sim 2,3M_{\mathrm{He^3}}$ - его эффективная масса. Эти параметры, хотя и незначительно, зависят от давления P и концентрации ^{3}He.

“Сверхтекучесть” из тонких капилляров пропускает только сверхтекучую компоненту ^{4}He и не пропускает нормальную компоненту. Определить возникающее осмотическое давление Π между чистым ^{4}He и раствором ^{3}He - ^{4}He при нулевой температуре и малых концентрациях считая Δ и M постоянными. Осмотическое давление определяется равенством химических потенциалов ^{4}He :

$$\mu_4\left(P,n_3\right)=\mu_4(P-\Pi,0),$$

где n_3 - плотность атомов ^{3}He. Как изменится осмотическое давление при полной поляризации ядерных спинов ^{3}He в магнитном поле?

Solution

3.2.5. В пренебрежении взаимолействием между атомами примеси ^{3}He своболная энергия единицы объема раствора при $T=0$ дается выражением

$$F\left(n_4,n_3\right)=F_4^{(0)}\left(n_4\right)-n_3\Delta+\frac{3}{5}\frac{p_0^2}{2M}n_3$$

где $p_0=\hbar\left(3\pi^2n_3\right)^{1/3}$ - импульс Ферми. Дифференцируя по n_3, найдем химический потенциал ^{3}He:

$$\mu_3=-\Delta+\frac{p_0^2}{2M}$$

Химический потенциал ^{4} He в растворе равен

$$\mu_4=\mu_4^{(0)}-\frac{\partial\Delta}{\partial n_4}n_3-\frac{3}{5}\frac{\partial\ln M}{\partial n_4}\frac{p_0^2}{2M}n_3$$

Зависимость Δ и M от плотности n_4 несущественна, и в первом приближении ек можно пренебречь, положив $\mu_4=\mu_4^{(0)}$. Изменение химических потенциалов частиц в растворе приведет к изменению давления, которое можно выразить из приращения термодинамического потенциала Ω:

$$dP=n_3d\mu_3+n_4d\mu_4.$$

С учетом $d\mu_4\approx d\mu_4^{(0)}=0$ найдем осмотическое давление:

$$\Pi=\int_0^{n_3}n_3\frac{\partial\mu_{13}}{\partial n_3}dn_3=\int_0^{n_3}\frac{2}{3}\frac{p_0^2}{2M}dn_3=\frac{2}{5}\frac{p_0^2}{2M}n_3.$$

которое приблизительно равно давлению идеального ферми-газа.

В полностью поляризованном растворе осмотическое давление увеличитея в $2^{2/3}$ раз.

13.2.2 Specific Problems about Fermi Gases 2: Basic, Unusual Models

Б-3.2.6 Сжатие металла

При сжатии металла размер и форма ферми-поверхности изменяются. Пусть при давлении $P = P_c$ происходит так называемый топологический электронный переход, в результате которого электроны могут заполнять новый участок электронного спектра с законом дисперсии $\varepsilon_p = \Delta + p^2/(2m) (\Delta > 0)$. Найти изменение термодинамического потенциала Ω, теплоемкости и сжимаемости металла при таком переходе.

Solution

Новый участок электронного спектра дает вклад в изменение плотности одночастичных состояний $g(\varepsilon) = g_0(\varepsilon) + \delta g(\varepsilon)$, где

$$\delta g(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon < \Delta \\ \gamma(\varepsilon - \Delta)^{1/2}, & \varepsilon \geqslant \Delta \end{cases} \quad \left(\gamma = Vm\sqrt{2m}/\pi^2\hbar^3\right).$$

Изменение потенциала $\delta\Omega$ определяется выражением

$$\delta\Omega = -T\int d\varepsilon \delta g(\varepsilon) \ln\left(1 + e^{(\mu-\varepsilon)/T}\right) \overset{\text{ibp}}{=} -\frac{2}{3}\gamma\int_\Delta^\infty \frac{(\varepsilon-\Delta)^{3/2}}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1} d\varepsilon.$$

Предельные случаи в зависимости от соотношения между температурой T и отклонением химического потенциала от порога зоны $(\mu - \Delta)$ даются формулами

$$\delta\Omega = \begin{cases} -\dfrac{\sqrt{\pi}}{8}(4-\sqrt{2})\gamma T^{5/2}\left[\zeta(5/2) + \dfrac{2}{7}(3-\sqrt{2})\zeta(3/2)\dfrac{(\mu-\Delta)}{T}\right], & T \gg \mu - \Delta, \\ -\dfrac{4}{15}\gamma(\mu-\Delta)^{5/2} - \dfrac{\pi^2}{6}\gamma T^2(\mu-\Delta)^{1/2}, & T \ll \mu - \Delta. \end{cases}$$

(???????????? why????)
Отсюда при стремлении $T \to 0$ имеем корневую аномалию в электронной теплоемкости:

$$\delta\left(\frac{C(T\to 0)}{T}\right) = \begin{cases} 0. & \mu < \Delta. \\ \frac{\pi^2}{3}\gamma(\mu-\Delta)^{1/2}, & \mu > \Delta. \end{cases}$$

При изменении давления P меняется химический потенциал $\mu = \mu(P)$, и в случае малых изменений имеем

$$\mu - \Delta = \mu(P) - \mu(P_c) \approx \frac{\partial\mu}{\partial P}(P - P_c).$$

Та же аномальная часть, связанная с $\delta\Omega$, имеется и у термодинамического потенциала $\Phi(P,T)$. При нулевой температуре будем иметь

$$\delta\Phi = \delta\Omega = \begin{cases} 0, & P < P_c \\ -\frac{4}{15}\gamma\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)^{5/2}(P-P_c)^{5/2}, & P > P_c. \end{cases}$$

Отсюда следует, что модуль объемного сжатия

$$a = -V^{-1}\frac{\partial V}{\partial P} = -V^{-1}\frac{\partial^2\Phi}{\partial P^2} \sim (P - P_c)^{1/2}$$

тоже имеет корневую особенность, Конечные температуры $T \gtrsim |\mu - \Delta|$ размывают и сглаживают особенности в электронных свойствах.

Б-3.2.7 Фермионы в осцилляторе

Идеальный газ $N \gg 1$ фермионов массой m и спином $1/2$ находится в гармонической ловушке с потенциалом

$$U(x,y,z) = \frac{m\left(\omega_x^2x^2 + \omega_y^2y^2 + \omega_z^2z^2\right)}{2}$$

Найти в квазиклассическом приближении энергию Ферми, низкотемпературные поправки к термодинамическим величинам, распределение плотности частиц и распределение частиц по импульсу.

Solution

Простейший способ ввести квазиклассическое описание - это использовать приближение локальной плотности для функции распределения Ферми

$$f(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \left(e^{(\varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p})-\mu)/T}+1\right)^{-1}$$

где $\varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/(2m) + U(\mathbf{r})$ - классическая энергия частицы и μ - химический потенциал, определяемый из нормировочного условия на полное число частиц:

$$N = 2\int \frac{d^3r d^3p}{(2\pi\hbar)^3} f(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \int_0^\infty \frac{\nu(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1}.$$

Здесь мы ввели одночастичную плотность состояний:

$$\nu(\varepsilon) = 2\int \frac{d^3r d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\delta(\varepsilon-\varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p})) = \frac{\varepsilon^2}{\hbar^3\omega_x\omega_p\omega_z}.$$

The computation of it is exactly the same as for classical gas in the same potential, but now definition has also factor 2:

$$g(\varepsilon) := 2\cdot\int d^3r\int\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\delta(\varepsilon-\varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r})), \qquad \varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r}) = \mathbf{p}^2/(2m)+U(\mathbf{r}).$$

$$\int_0^\infty p^2\delta\left(\frac{p^2}{2m}-(\varepsilon-U)\right)dp = \left.\frac{p^2}{|f'(p)|}\right|_{p=\sqrt{2m(\varepsilon-U)}} = \frac{2m(\varepsilon-U)}{\sqrt{2m(\varepsilon-U)}/m} = m\sqrt{2m(\varepsilon-U)},$$

$$g(\varepsilon) = 2\cdot\frac{4\pi\sqrt{2}m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3}\int\limits_{U(\mathbf{r}<\varepsilon)} d^3r\sqrt{\varepsilon-U(\mathbf{r})}.$$

$$x\to x\sqrt{2/\left(m\omega_x^2\right)}; \qquad y\to x\sqrt{2/\left(m\omega_y^2\right)}; \qquad z\to x\sqrt{2/\left(m\omega_z^2\right)};$$

$$g(\varepsilon) = 2\cdot\frac{16}{8\pi^2\hbar^3\omega_x\omega_y\omega_z}\underbrace{\int\limits_{x^2+y^2+z^2<\varepsilon} dxdydz\sqrt{\varepsilon-(x^2+y^2+z^2)}}_{=\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^\pi d\theta\sin\theta\int_0^{\sqrt{\epsilon}}drr^2\sqrt{\varepsilon-r^2}}$$

$$\int_0^{2\pi}d\phi = 2\pi, \quad \int_0^\pi \sin\theta d\theta = 2$$

$$r^2 = u, \quad \sqrt{\varepsilon-r^2} = \sqrt{\varepsilon-u} \quad\Rightarrow\quad dr = \frac{du}{2\sqrt{u}} \quad\Rightarrow\quad r^2\sqrt{\varepsilon-r^2}dr = u\sqrt{\varepsilon-u}\cdot\frac{du}{2\sqrt{u}} = \frac{1}{2}\sqrt{u(\varepsilon-u)}du,$$

$u\in(0,\varepsilon)$,

```
1/2 Integrate[Sqrt[u (ve - u)], {u, 0, ve}]
```

(?? how to do it analytically??? if something is different, e.g. `Integrate[Sqrt[u (ve - u)], {u, 0, ve^2}]`, wolfram does not compute it!!anyway, maybe it is solved by complex analysis, it is not important here)

$$I_r = \frac{\pi\varepsilon^2}{16}$$

$$g(\varepsilon) = 2\cdot\frac{\epsilon^2}{2\hbar^3\omega_x\omega_y\omega_z}.$$

С введением плотности состояний легко вычисляются термодинамические функции, например, энергия газа:

$$E(T) = \int_0^\infty \frac{\varepsilon\nu(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1}.$$

При $T=0$ химический потенциал определяет энергию Ферми $\varepsilon_F = \mu(T=0)$.
Equation for N gives the Fermi energy:

```
Integrate[x^2/(Exp[(x - ef)/T] + 1), {x, 0, ef}]
```

The total expression is $\frac{1}{6}\left(2\mathrm{ef}^3 - 2\mathrm{ef}^2 T\log(8) - 12T^3\mathrm{Li}_3\left(-e^{-\frac{\mathrm{ef}}{T}}\right) + \pi^2\mathrm{ef}T^2 - 9T^3\zeta(3)\right)$, but we take the term with only v_F^2, since it gives the biggest contribution.

(??? how to compute it fast analytically????)

$$\varepsilon_F = \hbar\left(3N\omega_x\omega_y\omega_z\right)^{1/3}.$$

Соответственно, энергия газа E_0 при $T=0$ равна

$$E_0 = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon\nu(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{\varepsilon_F^4}{4\pi^2\omega_x\omega_y\omega_z} = \frac{3}{4}N\varepsilon_F.$$

Низкотемпературные поправки к энергии, химическому потенциалу, энтропии и теплоемкости are given from Zomerfeld's expansion of the energy (??? write it better in the theory):

$$E(T) = E_0 + \frac{\pi^2}{6}T^2\nu\left(\varepsilon_F\right), \quad \mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{3}T^2$$
$$S(T) = \frac{\pi^2}{3}T\nu\left(\varepsilon_F\right), \quad C(T) = \frac{\pi^2}{3}T\nu\left(\varepsilon_F\right).$$

Здесь $\nu\left(\varepsilon_F\right) = \varepsilon_F^2/\left(h^3\omega_x\omega_y\omega_z\right) = 3N/\varepsilon_F$ - плотность состояний на поверхности Ферми.

Распределение плотности частиц $n(\mathrm{r})$ в ловушке можно найти интегрированием функции распределения $f(\mathbf{r},\mathbf{p})$ в импульсном пространстве. При $T=0$ выполнено $f(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \theta\left(\bar{\varepsilon}_F - \varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p})\right)$ и тогда

$$n(\mathbf{r}) = 2\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\theta\left(\varepsilon_F - \varepsilon(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p})\right) = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2h^3}\left(\varepsilon_F - U(\mathbf{r})\right)^{3/2} = \frac{8N}{\pi^2R_xR_yR_z}\left(1 - \frac{x^2}{R_x^2} - \frac{y^2}{R_y^2} - \frac{z^2}{R_z^2}\right)^{3/2}.$$

Найденное выше распределение плотности фермионов называется распределением Томаса-Ферми и в данной ловушке имеет форму эллипсоида с полуосями R_x, R_y и R_z согласно

$$\frac{1}{2}m\omega_i^2R_i^2 = \varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} \quad (i = x, y, z).$$

Интегрируя функцию ряспределения $f(\mathbf{r},\mathbf{p})$ по координатам, найдем нмпульсное распределение для частиц. При $T=0$ получаем

$$n(\mathbf{p}) = \frac{2}{\left(2\pi\hbar^3\right)^3}\int d^3r\theta\left(\varepsilon_F - \varepsilon(\mathbf{r},\mathbf{p})\right) = \frac{8}{\pi^2}\frac{N}{p_F^3}\left(1 - \frac{p^2}{p_F^2}\right)^{3/2}$$

для $p < p_F$ и $n(\mathbf{p}) = 0$ в обратном случде.

(?????? why we have 3/2 here??? I thought we have just 1/2 because of just p)

Это уравнение является аналогом импульсного распределения в виде ступеньки $\theta\left(1 - p^2/p_F^2\right)$ в однородном ферми-газе: Заметим, что значения граничного импульса $p_F = h\left[3\pi^2 n(r=0)\right]^{1/3}$ в обоих случаях совпали.

Б-3.2.8 Neutrons in gravity above the surface

Идеальный газ нейтронов находится в однородном поле тяжести $U = mgz$ над идеально отражающей горизонтальной поверхностью. Число нейтронов, приходящихся на 1 cm^2 поверхности, $N \gg 1$. Найти распределение плотности нейтронов по высоте при нулевой температуре. Какой высоты имеет смысл делать ящик, чтобы нейтроны не рассеивались в пространстве?

Solution

(???)

Одночастичная плотность состояний, отнесенная к 1 cm^2 поверхности, дается выражением

$$\nu(\varepsilon) = 2\int_0^\infty dz\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\delta\left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m} - mgz\right) = \frac{(2m\varepsilon)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3mg}$$

Химический потенциал μ находится из условия нормировки:

$$N = 2\int \frac{d^3rd^3p}{(2\pi\hbar)^3} f(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \int_0^\infty \frac{\nu(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{(\tau-\mu)/T}+1}.$$

Отсюда при $T=0$ находим энергию Ферми $\varepsilon_F = \mu(T=0)$ и пограничный импульс p_F:

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} \quad \text{и } p_F = \hbar\left(\frac{15\pi^2 N m^2 g}{\hbar^2}\right)^{1/5}.$$

Proof: (check!!!???)
We now determine the constant in terms of the total particle number N. From the normalization condition:

$$N = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\int dz 2\cdot\theta\left(\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m} - mgz\right) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\cdot 2z_{\max}(p)$$

We already saw that $z_{\max}(p) = \frac{1}{mg}\left(\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m}\right)$, so:

$$N = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{2}{mg}\left(\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m}\right)\cdot\theta\left(p_F^2 - p^2\right)$$

In spherical coordinates:

$$N = \frac{2}{mg(2\pi\hbar)^3}\int_0^{p_F} 4\pi p^2\left(\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m}\right)dp$$

Insert $\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}$:

$$\begin{aligned} N &= \frac{8\pi}{mg(2\pi\hbar)^3}\int_0^{p_F} p^2\left(\frac{p_F^2-p^2}{2m}\right)dp \\ &= \frac{4\pi}{m^2g(2\pi\hbar)^3}\int_0^{p_F} p^2\left(p_F^2-p^2\right)dp \end{aligned}$$

Compute the integral:

$$\int_0^{p_F} p^2\left(p_F^2-p^2\right)dp = p_F^2\int_0^{p_F} p^2dp - \int_0^{p_F} p^4dp = p_F^2\cdot\frac{p_F^3}{3} - \frac{p_F^5}{5} = \frac{p_F^5}{3} - \frac{p_F^5}{5} = \frac{2}{15}p_F^5$$

So:

$$N = \frac{4\pi}{m^2g(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{2}{15}p_F^5 = \frac{8\pi}{15m^2g(2\pi\hbar)^3}p_F^5$$

Распределение плотности нейтронов по высоте дается при $T=0$ соотношением

$$n(z) = 2\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\theta\left(\varepsilon_F - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - mgz\right) = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3}\left(1-\frac{z}{z_{\max}}\right)^{3/2}.$$

Таким образом, использование ящика высотой большей, чем $z_{\max} = \varepsilon_F/(\mathrm{mg})$, не имеет смысла, так как плотность нейтронов при $z > 2_{\max}$ пренебрежимо мала. Это остается справедливым, пока температура достаточно низкая $T \ll \varepsilon_F$. Распределение в импульсном пространстве также легко находится:

$$n(\mathrm{p}) = \int \frac{2dz}{(2\pi\hbar)^3}\theta\left(\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m} - mgz\right) = \frac{15}{8\pi}\frac{N}{p_F^3}\left(1-\frac{p^2}{p_F^2}\right)\theta\left(p_F^2-p^2\right).$$

Proof: (check!!!)
The Heaviside theta function restricts the domain of integration to those z for which the argument is positive:

$$\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m} - mgz > 0 \Rightarrow z < z_{\max} := \frac{1}{mg}\left(\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m}\right)$$

Therefore, the integral becomes:

$$n(\mathbf{p}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{z_{\max}} dz = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\cdot z_{\max}\cdot\theta\left(\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m}\right)$$

Now substitute $z_{\max}$:

$$n(\mathbf{p}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{1}{mg}\left(\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m}\right)\cdot\theta\left(\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m}\right)$$

Simplify:

$$n(\mathbf{p}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3 mg}\left(\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m}\right)\theta\left(\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m}\right)$$

Let's define the Fermi momentum:

$$p_F^2 := 2m\varepsilon_F \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}$$

Then:

$$\varepsilon_F - \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(p_F^2 - p^2\right)$$

Substitute back:

$$n(\mathbf{p}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3 mg}\cdot\frac{1}{2m}\left(p_F^2 - p^2\right)\cdot\theta\left(p_F^2 - p^2\right) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3 m^2 g}\left(p_F^2 - p^2\right)\cdot\theta\left(p_F^2 - p^2\right)$$

and now we need just to substitute $p_F^2/(m^2 g\pi^2\hbar^3) = 15N/p_F^3$.

Б-3.2.9 Electrons near big charge

Для накопления электронов в центр ловушки поместили большой положительный заряд $+Q$. Пренебрегая взаимодействием электронов друг с другом, найти энергию Ферми при числе частиц $N \gg 1$.

Показать, что система из одних связанных уровней термодинамически неустойчива при конечных температурах.

Solution

The charge is equivalent to the existence of the potential. (?? how the second question is related to the first one???)

В потенциале $U(r) = -eQ/r$ энергия k-го уровня равна $\varepsilon_k = -\varepsilon_0/k^2$, где $\varepsilon_0 = m(eQ)^2/\left(2\hbar^2\right)$. При $T = 0$ электроны будут последовательно заполнять уровни в соответствии с принципом Паули. На каждый уровень может быть помещено $2k^2$ электронов. Таким образом, для заполнения полностью последнего n-го уровня необходимо следующее число электронов:

$$N = \sum_{k=1}^{n} 2k^2 = 2\frac{n(n+1)(2n+1)}{6}\bigg|_{n\gg 1} \approx \frac{2}{3}n^3$$

Отсюда номер последнего заполненного уровня $n \approx (3N/2)^{1/3}$, а его энергия и, соответственно, энергия Ферми будет приблизительно

$$\varepsilon_F \approx -\varepsilon_0\left(\frac{2}{3N}\right)^{2/3}.$$

Полная энергия всех электронов: $E \approx -3N\varepsilon_F$.
При конечной температуре условие нормировки примет вид

$$N = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2k^2}{e^{-(t_0/k^2+\omega)/T}+1},$$

и это условие невозможно удовлетворить при конечной температуре. Причину такого поведения можно увидеть и из сильной расходимости плотности состояний при $\varepsilon \to -0$:

$$\nu(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon_0}\left(\frac{\varepsilon_0}{|\varepsilon|}\right)^{5/2}.$$

Б-3.2.10 Metallic particles with discrete levels

Для малых металлических частиц, имеющих небольшое число электронов N, дискретность спектра энергетических уровней начинает играть существенную роль при низких температурах $T \lesssim \delta$, где δ - характерное расстояние между уровнями. Величина энергетического интервала δ приблизительно равна ε_F/N, где ε_F - энергия Ферми. Предполагая для простоты эквидистантность энергетического спектра, оценить теплоемкость и спиновую восприимчивость металлической частицы в зависимости от четности числа электронов N в металлической частице при $T < \delta$.

Solution

При температуре $T = 0$ вырождение последнего по энергии уровня, занятого электронами, - разное в случае четного числа и нечетного числа электронов. Так как один и тот же уровень энергии может быть занят максимум двумя электронами с противоположными спинами, то в случае с четным числом электронов, уровень Ферми полностью занят. При нечетном числе электронов на уровне Ферми находится только один электрон, и состояние двукратно вырождено по проекции спина. Из условия $T \ll \delta$ следует, что только уровни, наиболее близкие к уровню Ферми, могут существенно влиять на низкотемпературные свойства частицы. Для оценки теплоемкости в пределе $T \to 0$ достаточно учесть только уровни, отстоящие от уровня Ферми не более, чем на δ. Соответственно, статистическая сумма Z н свободная энергия F для четного числа и нечетного числа электронов приблизительно равны

$$Z_{\text{even}} = 1 + 4e^{-\delta/T} + ...F_{\text{even}} \approx -4Te^{-\delta/T};$$
$$Z_{\text{odd}} = 2e^{-\delta/T} + 4e^{-2\sigma/T} + ...F_{\text{odd}} \approx \delta - T\ln 2 - 2Te^{-\delta/T}.$$

Дважды дифференцируя по температуре, для теплоемкостей приближенно найдем

$$C_{\text{even}} \approx 4\left(\frac{\delta}{T}\right)^2 e^{-\delta/T} \quad \text{и} \quad C_{\text{odd}} \approx 2\left(\frac{\delta}{T}\right)^2 e^{-\delta/T}.$$

Таким образом, в пределе $T \to 0$ поведение теплоемкостей качественно совпадает, хотя и отличается по величине.

В поведении спиновой восприимчивости разнниа оказывается более существенной. Действительно: в магнитном поле H каждый уровень расщепляется на два магнитных подуровня, симметрично отстоящих относительно уровня в нулевом поле на $\pm\beta H$, где β - магнитный момент электрона. В слабом поле $2,3\text{Н} < \delta$ при четном заполнении металлической частицы для возбуждения магнитного состояния необходимо затратить энергию $\delta - 2\beta H > 0$. Наоборот, в случае нечетного заполнения в силу вырожденности уровня Ферми по спину, энергия возбуждения отсутствует и электрон на этом уровне будет вести себя подобно свободному спину, т.е. обладать заметной восприимчивостью. В слабом поле получим

$$Z_{\text{even}} = 1 + e^{-\frac{\delta-2\beta H}{T}} + e^{-\frac{\delta}{T}} + e^{-\frac{\delta}{T}} + e^{-\frac{\delta+2\beta H}{T}} + ... = 1 + 2\left(1 + \operatorname{ch}\frac{2\beta H}{T}\right)e^{-\delta/T} + ...$$
$$Z_{\text{off}} = e^{-\frac{\delta-\beta H}{T}} + e^{-\frac{\delta-\beta H}{T}} + 2e^{-\frac{2\delta-BH}{T}} + 2e^{-\frac{2\delta-\beta H}{T}} + ... = 2\operatorname{ch}\frac{\beta H}{T}e^{-\delta/T}\left(1 + 2e^{-\delta/T}\right) + ...$$

Отсюда находим спиновую восприимчивость, используя соотношение $\chi = -T\left(\partial^2 \ln Z/\partial H^2\right)$:

$$\chi_{\text{even}} \approx 8\left(\frac{\beta^2}{T}\right)e^{-\delta/T} \quad \text{и} \quad \chi_{\text{odd}} \approx \frac{\beta^2}{T}.$$

Таким образом, мы приходим к качественно разному поведению для восприимчивости при $T \to 0$.

Более подробное рассмотрение дает следующий результат для разности в энергиях нечетного и четного заполнения электронами металлической частицы:

$$\delta F(T) = F_{\text{odd}}(T) - F_{\text{even}}(T) = -T\ln\frac{1-f(T)}{1+f(T)}, \qquad f(T) := \prod_{k,\sigma}\operatorname{th}\frac{\varepsilon_{k,\sigma}}{2T} = \exp\left(\sum_{k,\sigma}\ln\operatorname{th}\frac{\varepsilon_{k,\sigma}}{2T}\right)$$

и k обозначает номер уровня, а σ - проекцию спина.

Feigelman.TestExam.th.2024-6/8 2D relativistic fermions

Fermions with energy spectrum $E = s|p|$ are moving on the plane. Please find dependence of pressure on the density at $T = 0$, and heat capacity $C(T)$ as function of temperature in the degenerate limit $T \ll F_F$.

Solution

One needs to apply just basic methods for fermions.
(write later)

13.2.3 Problems about Special Configurations with Fermi Gases

Б-3.2.11 Heat capacity of graphene

В графене (монослой графита) зависимость энергии от импульса $\mathbf{p} = (p_x, p_y)$ описывается безмассовым дираковским спектром $\varepsilon_{\mathbf{p}} = v\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$, где v - скорость электрона и $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$ - матрицы Паули, и соответственно, $\varepsilon_p = \pm v|\mathbf{p}|$. Найти одночастичную плотность состояний $g(\varepsilon)$, а также теплоемкость $C(T)$, в условиях когда химический потенциал μ фиксирован внешними условиями. В плотности состояний учесть двукратное вырождение по спину электрона и наличие двух одинаковых конических зон.

3.2.11.

(?? looks easy, but practice is needed here??)

$$g(\varepsilon) = \nu \int \frac{d^2p}{(2\pi\hbar)^2} |\delta(\varepsilon - vp) + \delta(\varepsilon + vp)| = \nu \frac{|\varepsilon|}{2\pi\hbar^2 v^2},$$

где $\nu = 2 \times 2 = 4$ - кратность вырождения по спину и числу конических зон.
Дифференцируя по температуре выражение для энергии, отнесенной к единице площади,

$$E(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon)}{e^{(\varepsilon-\mu)/T)} + 1}$$

и, считая химический потенциал фиксированным, найдем

$$C(T) = \frac{\nu}{2\pi\hbar^2 v^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon |\varepsilon| \varepsilon}{4T \operatorname{ch}^2(\varepsilon - \mu)/2T} \frac{\varepsilon - \mu}{T}.$$

Наиболее интересен случай, когда химический потенциал проходит через коническую точку спектра, т. е. $\mu \equiv 0$. В этом случае ферми-поверхность вырождается в точку и единственный параметр, имеюший размерность энергки, - это температура. Параметром длины будет $\xi(T) = \hbar v/T$. Окончательно

$$C(T) = \frac{\nu T^2}{2\pi\hbar^2 v^2} 2 \int_0^{\infty} \frac{dx x^3}{4\mathrm{ch}^2 x/2} = \nu \frac{9\zeta(3)}{2\pi} \frac{T^2}{\hbar^2 v^2}.$$

Такая зависимость является простым следствием конической формы изоэнергетической поверхности и плотности состояний $g(\varepsilon) \sim |\varepsilon|$. Действительно, только электроны вблизи конической точки с энергией $|\varepsilon| \lesssim T$ вносят вклад в тепловое возбуждение системы. Число таких электронов порядка $N(T) \sim T g(\varepsilon \sim T)$, и, соответственно, энергия теплового возбуждения $E(T) \sim TN(T) \sim T^3$. В результате это дает $C \sim T^2$.

Зависимость $C(T) \sim T^2$ справедлива пока $|\mu| \ll T$. В обратном пределе $|\mu| \gg T$ возбуждения находятся вдали от конической точки, фермиповерхность представляет окружность вместо точки, и температурная зависимость теплоемкости становится привычной, т, е. линейной и пропорциональной плотности состояний на уровне химического потенциала:

$$C(T) = \frac{2\pi^2}{3} T g(|\mu|) = \nu \frac{\pi}{3} \frac{|\mu|}{\hbar^2 v^2} T, \quad (|\mu| \gg T)$$

В условиях, когда фиксируется число частиц, температурные зависимости сохраняются. но численные коэффициенты могут измениться. Отметим отдельно случай $\mu(T = 0) = 0$. Эта точка является фикеированной точкой в том смысле, что при изменении температуры остается $\mu(T) = 0$. Если $\mu(T = 0) = \mu_0 \neq 0$, то можно выделить две области температур $T \ll |\mu|$ и $T \gg |\mu|$. При низких температурах, пока $T \ll |\mu|$, зависимость $\mu(T)$ имеет обычное фермиевское поведение $\mu(T) - \mu_0 \sim -T^2/\mu_0$. В области $T \gtrsim |\mu_0|$ поведение $\mu(T)$ становится нетрадиционным со степеннным спаданием: $\mu(T) \sim \mu_0 |\mu_0| /T$.

Б-3.2.12 Paramagnetic susceptibility of graphene

В графене (монослой графита) зависимость энергии от импульса $\mathbf{p} = (p_x, p_y)$ описывается безмассовым дираковским спектром $\varepsilon_{\mathbf{p}} = v\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}$, где v - скорость электрона и $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$ - матрицы Паули, и соответственно, $\varepsilon_p = \pm v|\mathbf{p}|$.

Считать, что химический потенциал μ фиксирован внешними условиями. (В плотности состояний учесть двукратное вырождение по спину электрона и наличие двух одинаковых конических зон.)

Оценить парамагнитную восприимчивость графена.

Solution

Энергия электрона в магнитном шполе равна $\varepsilon_p \pm \beta H$, где β - эффективный магнитный момент частицы. Полный магнитный момент, выраженный через функцию распределения $f(\varepsilon)$, дается соотношением

$$M = \frac{3}{2}\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon)[f(\varepsilon - \beta H) - f(\varepsilon + \beta H)]$$

где $g(\varepsilon) = \nu|\varepsilon|/\left(2\pi\hbar^2 v^2\right)$ - плотность состояний с учетом двух проекций спина.

$$\begin{aligned}\chi_P = -\partial M/\partial H &= -\frac{\beta^2}{2}\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon)\left(\frac{\partial f(\varepsilon - \beta H)}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial f(\varepsilon + \beta H)}{\partial \varepsilon}\right) = \\ &= \frac{\beta^2}{2}\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon[g(\varepsilon - \beta H) + g(\varepsilon + \beta H)]\left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) = \\ &= \frac{v}{2\pi\hbar^2 v^2}\frac{\beta^2}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\varepsilon|\varepsilon + \mu - \beta H| + |\varepsilon + \mu + \beta H|}{4T}.\end{aligned}$$

$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{|x+a|}{\mathrm{ch}^2\, x} dx = 2\ln(2\,\mathrm{ch}\, a)$, (??? check!!)

$$\chi_P(T, H) = \frac{\nu}{2\pi\hbar^2 v^2}\beta^2 T \ln\left[2\left(\mathrm{ch}\,\frac{\mu}{T} + \mathrm{ch}\,\frac{\beta H}{T}\right)\right].$$

Отметим, что μ и β входят в ответ симметричным образом. Предельные соотношения даются простыми выражениями. При $T = 0$

$$\chi_p(H) = \begin{cases}\beta^2 g(\mu) \sim \text{ const}, & \beta H < |\mu|, \qquad \text{(weak field)} \\ \beta^2 g(\beta H) \sim H, & \beta H > |\mu|, \qquad \text{(strong field)}\end{cases}$$

При конечных температурах в пределе слабого поля $\beta H \ll T$ имеем

$$\chi_p(T) = \frac{\nu}{2\pi\hbar^2 v^2} 2\beta^2 T \ln(2\,\mathrm{ch}\,\mu/2T) \;\approx\; \begin{cases}\beta^2 g(\mu) \sim \text{ const}, & T \ll |\mu|, \qquad \text{(low } T\text{)} \\ 2\ln 2\beta^2 g(T) \sim T, & T \gg |\mu|, \qquad \text{(high } T\text{)}\end{cases}$$

Б-3.2.13 Electrons on a ring

Идеальный газ из $N \gg 1$ электронов находится в тонком кольце радиуса R. В направлении, перпендикулярном к плоскости кольца, приложено магнитное поле величиной H. Найти ток намагничения, который протекает по кольцу в зависимости от потока через кольцо $\Phi = \pi R^2 H$ и химического потенциала.

Solution

Уровни энергии жесткого ротатора в зависимости от величины магнитного потока через кольца ф $= \pi R^2 H$ даются соотношением

$$\varepsilon_n(\Phi) = \varepsilon_0\left(n - \frac{\phi}{2\phi_0}\right)^2, \quad \varepsilon_0 = \frac{n^2}{2mR^2}$$

где $\phi_0 = \pi\hbar c/e$ - квант магнитного потока, и орбитальнюе число $n = 0, \pm 1, \pm 2, ...$ Термодинамический потенциал Ω с учетом двух проекций спина определяется выражением

$$\Omega = -2T\sum_n \ln\left(1 + e^{(\mu - \varepsilon_n(\phi))/T}\right)$$

а ток, который течет по кольцу, будет равен

$$J = -c\frac{\partial\Omega}{\partial\Phi} = -2c\sum_n \frac{\partial\varepsilon_n(\Phi)/\partial\phi}{e^{i\varepsilon_=(\phi)-\mu)/T}+1}$$

Для вычисления тока воспользуемся формулой суммирования по Пуассону:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} F(n) = \sum_{k=-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} dnF(n)e^{2\pi ikn}$$

Отсюда, сдвигая переменную $n \to n - \Phi/(2\phi_0)$, находим ток:

$$J = \frac{2c\beta}{\pi R^2}\sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{\pi ik\phi/\phi_0}\int_{-\infty}^{\infty} dn\frac{ne^{2\pi ikn}}{e^{(\varepsilon_0 n^2-\mu)/T}+1} =$$
$$= -\frac{4c\beta}{\pi R^2}\sum_{k=1}^{\infty}\sin(\pi k\Phi/\phi_0)\,\mathrm{Im}\int_{-\infty}^{\infty} dn\frac{ne^{2\pi ikn}}{e^{(\varepsilon_0 n^2-\mu)/T}+1},$$

где $\beta = eh/(2mc)$ - электронный магнетон Вора.

При больших температурах в случае невырожденного газа электронов, когда распределение Ферми переходит в больцмановское распределение, интеграл легко оценивается:

$$I_k = \mathrm{Im}\int_{-\infty}^{\infty} dn\frac{ne^{2\pi ikn}}{e^{(\varepsilon_0 n^2-\mu)/T}+1} \approx e^{\mu/T}\,\mathrm{Im}\int_{-\infty}^{\infty} dnne^{2\pi ikn-\varepsilon_0 n^2/T} = e^{\mu/T}\left(\frac{\pi kT}{\varepsilon_0}\right)^{3/2} e^{-(\pi kT/e_0)^2},$$

Химический потенциал μ можно выразить через полное число частиц согласно

$$N = 2\sum_n e^{(\mu-\varepsilon_n(\Phi))/T} \approx 2e^{\mu/T}\int_{-\infty}^{\infty} dne^{-\varepsilon_n(\phi)/T} = 2e^{\mu/T}\sqrt{\frac{\pi T}{\varepsilon_0}}.$$

Тогда находим, что

$$I_k = N\frac{\pi T}{2\varepsilon_0}e^{-(\pi kT/\varepsilon_0)^2}.$$

и ток в кольце равен

$$I = -\frac{2c\beta}{\pi R^2}N\frac{\pi T}{\varepsilon_0}\sum_{k=1}^{\infty} e^{-(\pi kT/\varepsilon_0)^2}\sin(\pi k\Phi/\phi_0).$$

Поскольку условие невырожденности газа подразумевает $T \gg \varepsilon_\Gamma \approx \varepsilon_0(N/4)^2 \gg \varepsilon_0$, то фактически в сумму дает вклад только лишь первый член с $k = 1$, и амплитуда тока экспоненциально подавлена температурой.

Перейдем к противоположному пределу вырожденного газа и рассмотрим случай нулевой температуры. В этом случае

$$I_k = \int_{-\infty}^{\infty} dnn\sin(2\pi kn)\theta(\mu-\varepsilon_0 n^2) = -\frac{2\pi k\sqrt{\mu/\varepsilon_0}\cos\left(2\pi k\sqrt{\mu/\varepsilon_0}\right)-\sin\left(2\pi k\sqrt{\mu/\varepsilon_0}\right)}{2\pi^2k^2}.$$

и ток в кольце при $T = 0$ равен сумме

$$I = \frac{2c\beta}{\pi R^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{2\pi k\sqrt{\mu/\varepsilon_0}\cos\left(2\pi k\sqrt{\mu/\varepsilon_0}\right)-\sin\left(2\pi k\sqrt{\mu/\varepsilon_0}\right)}{\pi^2k^2}\sin(\pi k\Phi/\phi_0).$$

Осцилляции тока будут не только по напряженности магнитного поля, но и в зависимости от химического потенциала, т.е. от постепенного заполнения электронами энергетических уровней. Период осцилляций соответствует изменению значения корня $\sqrt{\mu/\varepsilon_0}$ на единицу. Амплитуда тока при этом будет нарастать пропорционально $\sqrt{\mu/\varepsilon_0}$ или числу электронов.

Ненулевой ток в кольце означает, что кольцо будет обладать намагниченностью величиной $M(\Phi) = \pi R^2 J(\Phi)/c$.

13.2.4 Mind Blowing Problems about Fermi Gases

Б-3.2.14 Эффект де Гааза-ван Альфена

Найти осцилляционное поведение намагниченности двумерного слоя электронного газа в перпендикулярном к слою магнитном поле (эффект де Гааза-ван Альфена).

General framework of solution

При движении электрона в магнитном поле его уровни энергии дискретны:

$$\varepsilon_n = h\omega_H(n+1/2) \qquad \omega_H = \frac{eH}{mc} \qquad n = 0, 1, 2, ...$$

и вырождены по положению центра орбиты электрона. Число вырожденных состояний на каждом уровне Ландау одинаково и с учетом двух проекций спина равно $eHS/(\pi\hbar c)$, где S - площадь, занимаемая электронным газом. Введем обозначения: $n = N/S$ - плотность электронов и $\varepsilon_f = \pi h^2 n/m$ - энергия ферми-газа электронов без магнитного поля.

Вычислим термодинамический потенциал:

$$\Omega_H(\mu) = -T\frac{eHS}{\pi\hbar c}\sum_{n=0}^{\infty}\ln\left(1+e^{(\mu-\varepsilon_n)/T}\right).$$

Case of low T

Рассмотрим сначала предел слабых полей. При $\hbar_{\omega\omega} \ll \min\{T, \varepsilon_f\}$ от суммирования можно приближенно перейти к интегрированию с помощью формулы суммирования Эйлера-Маклорена:

$$\Omega_H(\mu) = -T\frac{eHS}{\pi\hbar c}\int_{n=-1/2}^{\infty} dn \ln\left(1+e^{(\mu-\varepsilon_n)/T}\right) - \frac{1}{24}\frac{eHS}{\pi\hbar c}\frac{\hbar\omega_H}{e^{(\varepsilon_n-\mu)/T}+1}\Bigg|_{n=-1/2}^{n=\infty} + ... =$$

$$= -S\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int_0^{\infty} d\varepsilon\frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/T}+1} + \frac{1}{24}S\frac{m}{\pi\hbar^2}\frac{(\hbar\omega_H)^2}{e^{-\mu/T}+1} + ...$$

Первое слагаемое, полученное интегрированием по частям, не зависит от поля и соответствует потенциалу электронов при $H = 0$, а второе описывает уже влияние магнитного поля. Разложение в ряд происходит по параметру $(\hbar\omega_H/\min\{T, \varepsilon_F\})^2 \ll 1$. Магнитный момент единицы площади равен

$$M = -\frac{1}{S}\frac{\partial\Omega}{\partial H} = -\frac{1}{3}\mu_B^2\frac{n}{\varepsilon_F}\left(1-e^{-\varepsilon_F/T}\right)H.$$

где n - электронная плотность. Следовательно, диамагнитная восприимчивость равна

$$\chi(T) = -\frac{1}{3}\mu_B^2\frac{n}{\varepsilon_F}\left(1-e^{-\epsilon_F/T}\right)$$

Выше мы учли, что химический потенциал в двумерном ферми-газе равен

$$\mu = T\ln\left(e^{\varepsilon_F/F}-1\right)$$

и $h\omega_H = 2\mu_B H$, где $\mu_B = e\hbar/(2mc)$ - электронный магнетон Бора.

Case of $T = 0$

$T = 0$ является особой в том смысле, что для нее не существует приближения слабого поля. Введем целое число N:

$$N = \left[\frac{\mu}{h\omega H} - \frac{1}{2}\right]$$

имеющее смысл последнего полностью заполненного уровня Ландау, и запишем энергию системы:

$$E = \frac{eHS}{\pi hc}\sum_{k=0}^{N} h\omega_H\left(k+\frac{1}{2}\right) + \left(nS - \frac{eHS}{\pi/c}N\right)h\omega_H\left(N+\frac{1}{2}\right) = -\frac{eHS}{\pi hc}h\omega_H\frac{N(N+1)}{2} + nS\hbar\omega_H\left(N+\frac{1}{2}\right).$$

Намагниченность на единицу площади равна

$$M = -\frac{1}{S}\frac{\partial E}{\partial H} = -n\mu_B(2N+1) + \frac{2eH}{\pi hc}\mu_B N(N+1).$$

Изучим поведение намагниченности в ситуации, когда число полностью заполненных уровней меняется на единицу. Если уровень с номером $N+1$ близок к заполнению. то намагниченность стремится к

$$M = -n\mu_B$$

Здесь мы учли, что $eH(N+1)/(\pi\hbar c) \to n$. Если уровень $N+1$ уже заполнился, и только начал заполняться следующий, то

$$M_+ = n\mu_B$$

В итоге поведение зависимости $M = M(H)$ выглядит следующим образом (рис. 3.3).

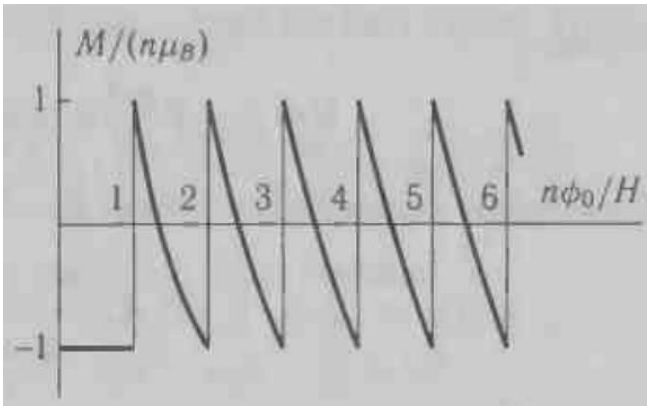


Рис. 3.3. График осцилляций намагниченности в зависимости от обратной величины магнитного поля

Всякий раз, когда происходит полное заполнение уровня Ландау, намагниченность испытывает скачок величиной $2\pi\mu_B$, а в промежутках меняется по линейному закону. В точках

$$h\omega_H = \frac{\pi h^2 n}{m}\frac{N+1/2}{N(N+1)}$$

намагниченность всякий раз обращается в ноль. В целом, можно говорить об осцилляциях намагниченности в зависимости от обратного поля $1/H$. Период осцилляций Δ равен

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{1}{n\phi_0}.$$

Здесь $\phi_0 = \pi Hc/e$ - квант потока и n - плотность электронов. Осцилляции магнитного момента или намагниченности, периодические по обратному магнитному полю, и составляют эффект де Гааза-ван Альфена в магнитном поле.

Case of $T \neq 0$

Рассмотрение ненулевой температуры можно провести с помощью формулы суммирования по Пуассону:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_{-1/2}^{\infty} f(n)dn + 2\,\mathrm{Re}\sum_{k=1}^{\infty}\int_{-1/2}^{\infty} f(n)e^{2\pi ikn}dn.$$

Полагая

$$f(n) = -T\frac{mS}{\pi\hbar^2}h\omega_H \ln\left(1 + e^{(\mu-\varepsilon_n)/T}\right).$$

представим термодинамический потенциал $\Omega_H(\mu)$ в виде

$$\Omega_H(\mu) = \Omega_0(\mu) + \Delta\Omega_H(\mu) = \Omega_0(\mu) + \frac{mS}{\pi\hbar^2}2\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^k\,\mathrm{Re}\,I_k,$$

где $\Omega_0(\mu)$ - термодинамический потенциал в отсутствие поля:

$$\Omega_0(\mu) = -T\frac{mS}{\pi h^2}\int_0^{\infty} d\varepsilon \ln\left(1 + e^{(\mu-\varepsilon)/T}\right)$$

Интеграл I_k определяется выражением

$$I_k = -T\int_0^{\infty} d\varepsilon e^{2\pi ik\varepsilon/h\omega_N} \ln\left(1 + e^{(\mu-\varepsilon)/T}\right).$$

Интегрируя I_k два раза по частям, получим

$$\operatorname{Re} I_k = \operatorname{Re} \frac{\hbar\omega_H}{2\pi i k}\left[T\ln\left(1+e^{\mu/T}\right) - \int_0^\infty d\varepsilon \frac{e^{2\pi i\alpha c/h\omega H}}{e^{(e-\mu)/T}+1}\right] =$$
$$= \operatorname{Re} \frac{(h\omega_H)^2}{(2\pi k)^2}\left[\int_0^\infty \frac{e^{2\pi i\hbar\pi/h\omega H}}{4\operatorname{ch}^2(\varepsilon-\mu)/2T}\frac{d\varepsilon}{T} - \frac{1}{1+e^{-\mu/T}}\right].$$

Дальнейшее упрощение возникает в предположении достаточно низких температур и вырождения газа электронов $T \ll \mu$. Вклад в интеграл набирается вблизи $\varepsilon = \mu$ В узкой области порядка T. Обозначая $x = (\varepsilon-\mu)/T$ и распространяя нижний предел интегрирования до $-\infty$, приближенно получим
Учитывая значение интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iax}}{4\mathrm{ch}^2 x/2}dx = \frac{\pi a}{\operatorname{sh}\pi a}$$

(??? prove it!!!)
найдем для части потенциала $\Delta\Omega_H(\mu)$, зависящей от магнитного поля. окончательное выражение:

$$\Delta\Omega_H(\mu) = \frac{2mS}{\pi\hbar^2}\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k-1}\left(\frac{\hbar\omega_H}{2\pi k}\right)^2\left(1 - \frac{2\pi^2 kT/\hbar\omega_H}{\operatorname{sh} 2\pi^2 kT/\hbar\omega_H}\cos\frac{2\pi k\mu}{\hbar\omega_H}\right).$$

При $T=0$ сумму можно оценить с помошью соотношения

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty}(-1)^{k-1}\frac{1-\cos 2\pi kx}{(\pi k)^2} = x^2 \quad \text{при} \quad |x| \leqslant 1/2.$$

Функция $f(x)$ периодична, и ее период равен единице. Термодинамический потенциал, а вместе с тем и намагниченность, содержат осциллирующий член, период осцилляций $\Delta(1/H)$ которого определяется условием $\mu/(\hbar\omega_H) = 1$. При конечной температуре амплитуда осцилляций уже первой гармоники экспоненциально быстро падает с ростом температуры как $\operatorname{expl}\left[-2\pi^2 T/\left(h\omega_H\right)\right]$, и уже при $T > 2\pi^2 h\omega_H$ осцилляции де Гааза-ван Альфена становятся несущественными. Физически то связано с температурным уширением уровней энергии и замазыванием дискретной картины магнитных уровней.

Б-3.2.15 Diamagnetic susceptibility of electrons in a trap

Ндеальный газ $N \gg 1$ электронов массы m находится в осесимметричной ловушке, ограниченной по вертикали размером L и в горизонтальном направлении гармоническим потенциалом $U(x,y) = m\omega^2\left(x^2+y^2\right)/2$. Вдоль вертикальной оси z приложено магнитное поле напряженностью H. Оценить диамагнитную восприимчивость электронного газа, предполагая малость частоты ловушки ω и циклотронной частоты $\omega_c = eH/(mc)$ по сравнению с температурой T.

Solution

Энергетинеский спектр электронов в магнитном поле дается соотношением

$$\varepsilon_{n_1,n_2}(p_z) = \hbar\omega_1(n_1+1/2) + \hbar\omega_2(n_2+1/2) + \frac{p_z^2}{2m}$$

где $n_1, n_2 = 0.1, 2, \ldots$ и частоты ω_1, ω_2 равны

$$\omega_{1.2} = \sqrt{\omega^2 + \frac{\omega_c^2}{4}} \pm \frac{\omega_c}{2}, \quad \omega_c = \frac{eH}{mc}.$$

Термодинамнческнй потенциал Ω с учетом двукратного вырождения по спину равен

$$\Omega = -2T\sum_{n_i,n_2=0}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{Ldp_i}{2\pi\hbar}\ln\left(1+e^{\left(\mu-\varepsilon_{n_1,n_2}(p_i)\right)/T}\right).$$

Оценить двойную сумму можно с помощью приближенной формулы

$$\sum_{n_1,n_2=0}^{\infty} F\left(n_1+\frac{1}{2}, n_2+\frac{1}{2}\right) \approx \int_0^\infty\int_0^\infty F(x,y)dxdy + \frac{1}{24}\int_0^\infty F_x'(0,y)dy + \frac{1}{24}\int_0^\infty F_y'(x,0)dx + \frac{F_{xy}''(0,0)}{576}.$$

Условие применимости формулы предполагает малое изменение функции F при изменении ее аргументов $n_{1,2} \to n_{1,2} + 1$, т. е. $\omega_{1,2} \ll T$. Тогда

$$\Omega = \int_0^\infty \int_0^\infty F(n_1, n_2)\, dn_1 dn_2 - \frac{\hbar\omega_1}{24}\int_0^\infty \frac{\partial F(0, n_2)}{\partial \mu} dn_2 - \frac{n\omega_2}{24}\int_0^\infty \frac{\partial F(n_1, 0)}{\partial \mu} dn_1 + \frac{\hbar^2\omega_1\omega_2}{576}\frac{\partial^2 F(0,0)}{\partial \mu^2},$$

$$F(\mu, n_1, n_2) := -2T\int_{-\infty}^\infty \frac{L dp_z}{2\pi\hbar} \ln\left(1 + e^{(\mu - \varepsilon(n_1, n_2, p_z))/T}\right)$$

Далее введем новые переменные согласно $\xi_{1,2} = \hbar\omega_{1,2} n_{1,2}$ и найдем потенциал Ω с учетом $\omega_1\omega_2 = \omega^2$ и $\omega_1^2 + \omega_2^2 = 2\omega^2 + \omega_c^2$:

$$\Omega = \frac{1}{\hbar^2\omega^2}\int_0^\infty \int_0^\infty F(\xi_1, \xi_2)\, d\xi_1 d\xi_2 - \frac{2\omega^2 + \omega_c^2}{24\omega^2}\int_0^\infty \frac{\partial F(0,\xi)}{\partial \mu} d\xi + \frac{\hbar^2\omega^2}{576}\frac{\partial^2 F(0,0)}{\partial \mu^2}.$$

Здесь функция $F(\xi_1, \xi_2) = F(\mu, \xi_1, \xi_2)$ равна

$$F(\xi_1, \xi_2) = -2T\int_{-\infty}^\infty \frac{L dp_2}{2\pi\hbar} \ln\left(1 + e^{\left(\mu - \xi_1 - \xi_2 - p_2^3/2m\right)/T}\right)$$

Выделяя слагаемое, зависящее от магнитного поля, найдем

$$\Delta\Omega(H) = -\frac{\mu_B^2 H^2}{6\hbar^2\omega^2}\int_0^\infty \frac{\partial F(0,\xi)}{\partial \mu} d\xi,$$

где $\mu_B = e\hbar/(2mc)$ - магнетон Бора.
Можно показать, что последний интеграл выражается через производную полного числа частиц по химическому потенциалу с обратным знаком как $-\hbar^2\omega^2(\partial N/\partial\mu)$. Действительно, выражение для полного числа частиц имеет вид

$$N(\mu) = \int \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1}$$

где $g(\varepsilon)$ - плотность состояний, равная

$$g(\varepsilon) = 2\int_{-\infty}^\infty \frac{L dp_z}{2\pi\hbar}\int d^2 r \int \frac{dp_x dp_y}{(2\pi\hbar)^2}\delta\left(\varepsilon - \frac{p_z^2}{2m} - \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} - \frac{m\omega^2\left(x^2 + y^2\right)}{2}\right) =$$
$$= 2\int_{-\infty}^\infty \frac{L dp_z}{2\pi\hbar}\frac{\left(\varepsilon - p_z^2/2m\right)\theta\left(\varepsilon - p_z^2/2m\right)}{\hbar^2\omega^2}.$$

Подставляя $g(\varepsilon)$ в выражение для $N(\mu)$ и переходя к переменной $\xi = \varepsilon - p_2^2/(2m)$, получим

$$N(\mu) = \frac{2}{\hbar^2\omega^2}\int_{-\infty}^\infty \frac{L dp_z}{2\pi\hbar}\int_0^\infty \frac{\xi d\xi}{e^{\left(\xi + p_k^2/2m - \mu\right)/T} + 1}.$$

С другой стороны после интегрирования по частям находим

$$\int_0^\infty F(0,\xi) d\xi = -2T\int_{-\infty}^\infty \frac{L dp_z}{2\pi\hbar}\int_0^\infty d\xi \ln\left(1 + e^{\left(\mu - \xi - p_x^2/2m\right)/T}\right) =$$
$$= -2\int_{-\infty}^\infty \frac{L dp_2}{2\pi\hbar}\int_0^\infty \frac{\xi d\xi}{e^{-(\mu - \xi - p_i/2m)/T} + 1} = -\hbar^2\omega^2 N(\mu).$$

Окончательно имеем

$$\Delta\Omega(H) = \frac{\mu_8^2 H^2}{6}\frac{\partial N}{\partial \mu},$$

что дает следующее выражение для диамагнитной восприимчивости

$$\chi = -\frac{\partial^2 \Delta\Omega(H)}{\partial H^2} = -\frac{\mu_B^2}{3}\frac{\partial N}{\partial \mu}.$$

При низких температурах $T \ll \mu$ производная $\partial N/\partial\mu$ равна $5N/2\mu$, а при высоких равна N/T.

Б-3.2.16 Diamagnetic susceptibility of 2D electrons in a trap

Идеальный газ $N \gg 1$ двумерных электронов массы m находится в гармонической ловушке с потенциалом $U(x,y) = m\omega^2\left(x^2+y^2\right)/2$. Перпендикулярно плоскости ловушки приложено магнитное поле напряженностью H. Оценить диамагнитную восприимчивость электронного газа, предполагая электронный газ вырожденным, а циклотронную частоту $\omega_c = eH/(mc)$ и частоту ловушки ω малыми по сравнению с температурой T.

Solution

Решение задачи аналогично предыдущей.
(??? even the formulation of the problem is nearly the same as before??? think, what really different here???)
Диамагнитная воспринмчивость дается тем же выражением

$$\chi = -\frac{\mu_B^2}{3}\frac{\partial N}{\partial \mu}.$$

Вычисляя производную при низкнх $T \ll \mu$ температурах, найдем

$$\chi = -\frac{\mu_B^2}{3}\frac{2\mu}{\hbar^2\omega^2} = -\frac{2}{3}\frac{\mu_B^2}{\hbar\omega}N^{1/2}$$

с корневой зависимостью от полного чнсла частиц N.
При $\hbar\omega_c \gtrsim T$ в днамагнитной восприимчивости необходимо учитывать также и вклады от осцилляций намагниченности, обусловленные дискретностью магнитных уровней.

Б-3.2.17* Магнетизм графена

В графене (монослой графита) зависимость энергии от импульса $\mathbf{p} = (p_x, p_y)$ описывается безмассовым дираковским спектром $\varepsilon_{\mathbf{p}} = v\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}$, где v - скорость электрона и $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$ - матрицы Паули. В перпендикулярном к слою магнитном поле H спектр становится дискретным:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0\sqrt{|n|}\,\mathrm{sign}(n), \quad \varepsilon_0 = \hbar v\sqrt{\frac{2eH}{\hbar c}}, \quad (n = 0, \pm1, \pm2, ...).$$

Вырождение каждого магнитного уровня по центру орбиты электрона точно такое же, как и для обычного спектра $\varepsilon_p = p^2/(2m)$, и равно $eH/(2\pi\hbar c)$. Плотность состояний в магнитном поле дается обычным соотношением:

$$g(\varepsilon) = \nu\frac{eH}{2\pi\hbar c}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\delta\left(\varepsilon - \varepsilon_n\right)$$

(Множитель $\nu = 2\times 2 = 4$ включает в себя двукратное вырождение по спину и наличие в графене двух одинаковых подзон.) Оценить намагниченность и диамагнитную восприимчивость в графене при нулевой температуре.

Обзор решения

Это очень большая задача, где очень долго нужно особыми способами считать интеграл для Омега потенциала. (????)
(??? почему в условии соотношение - обычное??)
(!!emphasis that there is a conceptually important idea about energy ε_0)

Solution

Запишем термодинамический потенциал $\Omega = -T\int d\varepsilon g(\varepsilon)\ln\left\{1 \pm \exp\left(\frac{\mu-\varepsilon}{T}\right)\right\}$ в графене в магнитном поле:

$$\Omega(\mu) = -\nu\frac{eH}{2\pi\hbar c}T\sum_{n=-\infty}^{\infty}\ln\left(1 + e^{(\mu-\varepsilon_n)/T}\right).$$

Так как формально уровни энергии ничем снизу не ограничены, то удобно рассмотреть разность термодинамического потенциалов для разных значений химических потенциалов:

$$\Delta\Omega_{12} = \Omega\left(\mu_1\right) - \Omega\left(\mu_2\right) = -\nu\frac{eH}{2\pi\hbar c}T\sum_{n=-\infty}^{\infty}\ln\frac{1+e^{(\mu_1-\varepsilon_n)/T}}{1+e^{(\mu_2-\varepsilon_n)/T}}.$$

В реальной ситуации имеется минимальная энергия $E_0 < 0$, ниже которой не существует электронных состояний. Естественно предполагается, что абсолютное значение $|E_0|$ гораздо больше всех остальных энергетических параметров задачи. В дальнейшем, мы устремим μ_2 к E_0 (???? don't fully understand it???), что соответствовало бы полностью незаполненным верхней $\varepsilon > 0$ и нижней $\varepsilon < 0$ подзонам, и будем от этих значений отсчитывать термодинамический потенциал.

Для суммирования по уровням используем формулу Пуассона:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} F(n) = I_0 + \mathrm{Re}\sum_{k=1}^{\infty} I_k,$$
$$I_0 = \int_0^{\infty} F(n)dn, \qquad I_{k>0} = 2\int_0^{\infty} F(n)e^{2\pi ikn}dn.$$

Начнем с простейшего вклада, отвечающего гармонике $k = 0$

$$I_0 = -\nu\frac{eH}{2\pi\hbar c}T\int_{-\infty}^{\infty} dn \ln\frac{1+e^{(\mu_1-\varepsilon_n)/T}}{1+e^{(\mu_2-\varepsilon_n)/T}} =$$
$$= -\nu\frac{eH}{2\pi\hbar c}\frac{2}{\varepsilon_0^2}T\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon|\varepsilon| \ln\frac{1+e^{(\mu_1-\varepsilon)/T}}{1+e^{(\mu_2-\varepsilon)/T}} = -T\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon)\ln\frac{1+e^{(\mu_1-\varepsilon)/T}}{1+e^{(\mu_2-\varepsilon)/T}},$$

где $g(\varepsilon) = \nu|\varepsilon|/\left(2\pi\hbar^2v^2\right)$ - плотность состояний в отсутствие магнитного поля. Итак, I_0 равно значению в нулевом поле и вклада в намагниченность не дает, так как не зависит от магнитного поля.

Перейдем к ненулевым гармоникам

$$I_{k>0} = -2\nu\frac{eH}{2\pi\hbar c}T\int_{-\infty}^{\infty} dne^{2\pi ikn}\ln\frac{1+e^{(\mu_1-\varepsilon_n)/T}}{1+e^{(\mu_2-\varepsilon_n)/T}}.$$

Делая замену переменных $n = \varepsilon|\varepsilon|/\varepsilon_0^2$ и $dn = 2|\varepsilon|d\varepsilon/\varepsilon_0^2$, имеем

$$I_{k>0} = -2\nu\frac{T}{2\pi\hbar^2v^2}\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon|\varepsilon|e^{2\pi ik\varepsilon|\varepsilon|/\varepsilon_0^2}\ln\frac{1+e^{(\mu_1-\varepsilon)/T}}{1+e^{(\mu_2-\varepsilon)/T}} \overset{\text{I b p}}{=}$$
$$= -\frac{2\nu}{2\pi\hbar^2v^2}\frac{\varepsilon_0^2}{4\pi ik}\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon e^{2\pi ik\varepsilon|\varepsilon|/\varepsilon_0^2}\left[f\left(\varepsilon-\mu_1\right)-f\left(\varepsilon-\mu_2\right)\right],$$

где $f(x) = 1/\left(e^x+1\right)$ - фермиевская функция распределения. Для дальнейшего, поскольку нас интересует только действительная часть I_k, удобно ввести интеграл Френеля $S(x)$:

$$S(x) = \int_0^x ds\sin\frac{\pi}{2}s^2.$$

Интегрируя еще раз по частям, получим

$$\mathrm{Re}\, I_{k>0} = \frac{\nu}{2\pi\hbar^2v^2}\frac{\varepsilon_0^3}{4\pi k^{3/2}}\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon S\left(2\sqrt{k}|\varepsilon|/\varepsilon_0\right)\left[-\frac{\partial f\left(\varepsilon-\mu_1\right)}{\partial\varepsilon}+\frac{\partial f\left(\varepsilon-\mu_2\right)}{\partial\varepsilon}\right].$$

(??? do this derivation!!!)

При низких температурах производная фермиевской функции распределения $f(\varepsilon-\mu)$ сосредоточена в узкой $\sim T$ области вблизи химическоге потенциала, а при $T = 0$ просто равна $-\delta(\varepsilon-\mu)$. Интегралы по энергию быстро сходятся, и второе слагаемое, полагая $\mu_2 \sim E_0$, можно опустить. (??? think how exactly this happens???)

Тогда для зависящей от магнитного поля поправки в термодинами ческий потенциал $\Omega(\mu)$ получим

$$\Delta\Omega_H(\mu) = \frac{\nu\varepsilon_0^3}{8\pi^2\hbar^2v^2}\sum_{k=1}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon\frac{S\left(2\sqrt{k}|\varepsilon|/\varepsilon_0\right)}{k^{3/2}}\left(-\frac{\partial f(\varepsilon-\mu)}{\partial\varepsilon}\right)\Big|_{T=0} = \nu\frac{\varepsilon_0^3}{8\pi^2\hbar^2v^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{S\left(2\sqrt{k}|\mu|/\varepsilon_0\right)}{k^{3/2}}$$

Limit of a weak field

В пределе слабого магнитного поля $\varepsilon_0 \ll |\mu|$ для анализа поведения суммы удобно воспользоваться следующим асимптотическим разложе нием интеграла Френеля:

$$S(x) = \frac{1}{2} - f(x)\cos\frac{\pi x^2}{2} - g(x)\sin\frac{\pi x^2}{2}$$

$$f(x) = \frac{1}{\pi x} + \frac{1}{\pi x}\sum_{m=1}^{\infty}(-1)^m \frac{1\cdot 3\cdot \ldots \cdot (4m-1)}{\left(\pi x^2\right)^{2m}} = \frac{1}{\pi x} - \frac{3}{\pi^3 x^5} + \ldots$$

$$g(x) = \frac{1}{\pi x}\sum_{m=0}^{\infty}(-1)^m \frac{1\cdot 3\cdot \ldots \cdot (4m+1)}{\left(\pi x^2\right)^{2m+1}} = \frac{1}{\pi^2 x^3} + \ldots$$

С помощью этого разложения можно легко выделить монотонную и осциллирующую части термодинамического потенциала $\Delta\Omega_H = \Delta\Omega_H^{(\mathrm{mon})} + \Delta\Omega_H^{(\mathrm{osc})}$

$$\Delta\Omega_H^{(\mathrm{mon})} = \nu\frac{\varepsilon_0^3}{8\pi^2\hbar^2 v^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{2k^{3/2}} = \nu\frac{\zeta(3/2)}{16\pi^2}\hbar v\left(\frac{2eH}{\hbar c}\right)^{3/2},$$

$$\Delta\Omega_H^{(\mathrm{osc})} = -\nu\frac{\varepsilon_0^3}{8\pi^2\hbar^2 v^2}\sum_{k=1}^{\infty}\left[\frac{f\left(2\sqrt{k}|\mu|/\varepsilon_0\right)}{k^{3/2}}\cos\left(\frac{2\pi k\mu^2}{\varepsilon_0^2}\right) + \frac{g\left(2\sqrt{k}|\mu|/\varepsilon_0\right)}{k^{3/2}}\sin\left(\frac{2\pi k\mu^2}{\varepsilon_0^2}\right)\right].$$

Монотонная часть дает расходящийся при $H\to 0$ вклад в диамагнитную восприимчивость:

$$\chi_H^{(\mathrm{mon})} = -\nu\frac{3\zeta(3/2)}{64\pi^2}\hbar v\left(\frac{2e}{\hbar c}\right)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{H}} = -\frac{3\zeta(3/2)}{2\pi}\beta_{\mathrm{eff}}^2(\varepsilon_0)\, g_{\ni\phi}(\varepsilon_0).$$

Последний результат мы представили в форме, традиционно принятой для электронного газа с обычным квадратичным спектром. Для этого мы ввели эффективную массу, зависящую от энергии $m_{\mathrm{eff}}(\varepsilon) = |\varepsilon|/v^2$ так, чтобы плотности состояний формально совпадали для дираковского и квадратичного спектров:

$$g(\varepsilon) = \nu\frac{|\varepsilon|}{2\pi\hbar^2 v^2} = g_{\mathrm{eff}}(\varepsilon) = \nu\frac{m_{\mathrm{eff}}(\varepsilon)}{2\pi\hbar^2}.$$

Соответствующий эффективный магнетон Бора

$$\beta_{\mathrm{eff}}(\varepsilon) = \frac{e\hbar}{2m_{\mathrm{eff}}(\varepsilon)c} = \frac{e\hbar v^2}{2c}\frac{1}{|\varepsilon|}$$

также зависит от энергии и обращается в бесконечность в конической точке $\varepsilon = 0$. В целом, точка нулевого магнитного поля $H = 0$ является особой точкой термодинамического потенциала, а расходимость восприимчивости указывает на неустойчивость однородного состояния в слабом магнитном поле.

Частота осцилляций термодинамического потенциала (эффект де Гааза-ван Альфена) равна $\mu^2/\varepsilon_0^2 \sim \mu^2/H$. Такие же осцилляции в зависимости от отношения μ^2/H возникают и в намагниченности и магнитной восприимчивости. В этом, в частности, наблюдается отличие от обычных систем с квадратичным законом дисперсии, где период осцилляций зависит от отношения μ/H. Пользуясь понятием эффективной массы $m_{\mathrm{ef}}(\varepsilon)$, здесь также можно провести аналогию с квадратичным спектром, для которого период осцилляций зависит от отношения $\mu/(\hbar\omega_c)$. Действительно, определяя эффективную циклотронную частоту $\omega_{c,\,\text{эф}}(\varepsilon) = eH/\left(\mathrm{cm}_\phi(\varepsilon)\right)$, легко убеждаемся, что

$$\frac{|\mu|}{2\omega_{\mathrm{eff}}(\mu)} = \frac{\mu^2}{\varepsilon_0^2}.$$

Выпишем далее первый член разложения $\Delta\Omega_H^{(\mathrm{osc})}$ в слабом поле по малому отношению $\varepsilon_0/|\mu|$:

$$\Delta\Omega_H^{(\mathrm{osc})} = -\nu\frac{\varepsilon_0^4}{16\pi|\mu|\hbar^2 v^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\cos\left(2\pi k\mu^2/\varepsilon_0^2\right)}{(\pi k)^2} + \cdots = -\nu\frac{\varepsilon_0^4}{16\pi|\mu|\hbar^2 v^2}B_2\left(\mu^2/\varepsilon_0^2\right) + \ldots \quad (\varepsilon_0 \ll |\mu|).$$

Здесь $B_2(x)$ - периодическая функция с периодом равным единице и совпадающая на отрезке $[0,1]$ с полиномом Бернулли второй степени

$$B_2(x) = \sum_{k=1}^{\infty}\frac{\cos(2\pi kx)}{(\pi k)^2} = x^2 - x + \frac{1}{6} \quad (0 \leqslant x \leqslant 1).$$

Следующие члены разложения могут быть также выражены через полиномы Бернулли более высоких степеней. Хотя и осциллирующие члены в термодинамическом потенциале малы по сравнению с монотонным членом, но после дифференцирования по магнитному полю намагниченность $M^{(\mathrm{osc})} = -\partial\Delta\Omega_H^{(\mathrm{osc})}/\partial H$ и восприимчивость $\chi^{(\mathrm{osc})} = \partial M^{(\mathrm{osc})}/\partial H$ приобретают большие по абсолютной величине значения.

Limit of a strong field $\varepsilon_0 \gg |\mu|$

Для оценки суммы

$$\Delta\Omega_H(\mu) = \nu\frac{\varepsilon_0^3}{8\pi^2\hbar^2 v^2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{S\left(2\sqrt{k}|\mu|/\varepsilon_0\right)}{k^{3/2}}$$

проведем следующее рассуждение. При малых аргументах интеграл Френеля $S(x)$ ведет себя приближенно как

$$S(x \ll 1) = \frac{\pi x^3}{6} - \frac{\pi^3 x^7}{336} + ...$$

Соответственно, основной вклад в сумму вносят члены с большими номерами до тех пор, пока номер k не превысит $k \sim k_0 \sim \varepsilon_0^2/\mu^2 \gg 1$. В этих условиях, когда функция медленно меняется при изменении ее аргумента, для оценки суммы можно воспользоваться следующей приближенной формулой:

$$F(0) + \sum_{k=1}^{\infty} F(k) = \int_0^{\infty} F(k)dk + \frac{F(0)}{2} - \frac{F'(0)}{12} + \frac{F'''(0)}{720} + ...$$

Далее учитывая, что

$$\frac{S\left(2\sqrt{k}|\mu|/\varepsilon_0\right)}{k^{3/2}} = \frac{\pi}{6}\left(\frac{2|\mu|}{\varepsilon_0}\right)^3 - \frac{\pi^3}{336}\left(\frac{2|\mu|}{\varepsilon_0}\right)^7 k^2 + ...$$

получим

$$\Delta\Omega_H(\mu) = \nu\frac{\varepsilon_0^3}{8\pi^2\hbar^2 v^2}\left(\int_0^{\infty}\frac{S\left(2\sqrt{k}|\mu|/\varepsilon_0\right)}{k^{3/2}}dk - \frac{\pi}{12}\left(\frac{2|\mu|}{\varepsilon_0}\right)^3\right) =$$

$$= \frac{\nu}{2\pi^2}\frac{\varepsilon_0^2|\mu|}{\hbar^2 v^2}\int_0^{\infty}\frac{S(x)}{x^2}dx - \frac{\nu|\mu|^3}{12\pi\hbar^2 v^2} = \frac{\nu\varepsilon_0^2|\mu|}{8\pi\hbar^2 v^2} - \frac{\nu|\mu|^3}{12\pi\hbar^2 v^2}.$$

Отсюда дифференцированием по напряженности магнитного поля с учетом того, что $\varepsilon_0^2 = 2e\hbar v^2 H/c$, находим намагниченность в пределе сильного поля, когда $\varepsilon_0 > |\mu|$:

$$M = -\frac{\nu}{4\pi}\frac{e}{\hbar c}|\mu| = -\beta_{\text{eff}}(\mu)g_{\text{eff}}(\mu)|\mu|.$$

По существу это вклад наинизшего уровня Ландау, который единственный выживает в пределе сильного поля. Интерпретируя ответ, можно считать, что на этом наинизшем уровне находятся все электроны, число которых $g(\mu)|\mu|$, и каждый несет магнитный момент $\beta_\phi(\mu)$. Магнитных осцилляций, пока выполняется $\varepsilon_0 > |\mu|$, нет.

Why graphene has such properties as in the problem statement?

(I'll answer it in QM and write the answer here shortly)

Б-3.2.18 Корреляции ферми-флуктуаций

Определить корреляционную функцию для флуктуаций плотности в идеальном ферми-газе. В низкотемпературном пределе вырожденного газа найти корреляционный радиус и период фриделевских осцилляций.

Solution

Корреляционная функция $\nu(r)$ флуктуаций плотности частиц $\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n$ в ферми-газе определяется соотношением:

$$\langle \Delta n\left(\mathbf{r}_1\right)\Delta n\left(\mathbf{r}_2\right)\rangle = n\delta\left(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\right) + n\nu(r), \qquad r = \left|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\right|,$$

(???? I don't know this formula, add it in the theory!!) где n - средняя плотность газа и $\mathbf{r}$ - радиус-вектор. Корреляционная функция связана с функцией распределения следующим соотношением:

(??? write in theory, why it is so??? see Levitov Shitov about it)

$$n\nu(r) = -2\left|\int\frac{e^{ipr/\hbar}}{e^{(\epsilon_p-\mu)/T}+1}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\right|^2 = -\frac{1}{2\pi^4\hbar^4 r^2}I^2,$$

(??? do the maths, maybe it is not that hard)

$$I := \int\limits_0^\infty \frac{dpp\sin(pr/\hbar)}{e^{(\varepsilon_p-\mu)/T}+1} \underset{T\ll\varepsilon_F}{\overset{\text{ibp}}{=}} \frac{\hbar^2}{r^2}\int\limits_0^\infty \left(\sin\frac{pr}{\hbar} - \frac{pr}{\hbar}\cos\frac{pr}{\hbar}\right)\frac{(\partial\varepsilon/\partial p)dp}{4T\,\mathrm{ch}^2\left(\varepsilon_p-\mu\right)/2T}.$$

При $T \ll \varepsilon_F$ можно положить $\mu = \mu(T=0) = \varepsilon_F$. Далее, вклад в интеграл набирается в области импульсов, близких к поверхности Ферми $|\varepsilon_p - \mu| \approx v_F\,|p - p_F| \lesssim T \ll \varepsilon_F$, и удобно перейти к переменной интегрирования $\xi = \varepsilon_p - \varepsilon_F \approx v_F\,(p - p_F)$. Распространяя нижний предел интегрирования, т. е. $-\mu$, до $-\infty$, приближенно получим

$$I \approx -\frac{\hbar^2}{2r^2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left[\left(\frac{p_F r}{\hbar}+i\right)e^{ip_F r/\hbar}e^{i\xi r/\hbar v_F} + \text{ c.c. }\right]\frac{d\xi}{4T\,\mathrm{ch}^2\,\xi/2T}.$$

Используя соотношение

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\pm i\xi r/\hbar v_F}d\xi}{4T\,\mathrm{ch}^2\,\xi/2T} = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\pm ixTr/nv_F}dx}{4T\,\mathrm{ch}^2\,x/2} = \frac{\pi Tr/\hbar v_F}{\mathrm{sh}\,\pi\,\mathrm{Tr}\,/\hbar v_F},$$

which is proven by

```
Integrate[Exp[a I x]/(4 t Cosh[x/2]^2), {x, -Infinity, +Infinity}]
```

(??? which gives $\frac{\pi r/\hbar v_F}{\mathrm{sh}\,\pi\,\mathrm{Tr}\,/\hbar v_F}$, which is not the same. so, there is an mistake by authors??? also, how to derive it analytically???) найдем

$$I = -\frac{\hbar p_F}{r}\left(\cos\frac{p_F r}{\hbar} - \frac{\hbar}{p_F r}\sin\frac{p_F r}{\hbar}\right)\frac{\pi Tr/\hbar v_F}{\mathrm{sh}\,\pi Tr/\hbar v_F}.$$

(this should be a simple transformation, check it!)

Наиболее интересны (??? why???) корреляции между частицами на расстояниях, превышающих средние расстояния между частицами, т. е. при $r \gg \hbar/p_F \sim n^{-1/3}$. Тогда с учетом $n = p_F^3/\left(3\pi^2\hbar^3\right)$ для корреляционной функции $\nu(r)$ найдем

$$\nu(r) = -\frac{9n}{4}\frac{1+\cos\left(2p_F r/\hbar\right)}{\left(p_F r/\hbar\right)^4}\left(\frac{\pi Tr/\hbar v_F}{\mathrm{sh}\,\pi Tr/\hbar v_F}\right)^2, \quad r \gg \frac{\hbar}{p_F}.$$

Отсюда видно, что при $T = 0$ корреляционная функция медленно спадает степенным образом с расстоянием, т. е. флуктуации плотности коррелированы. Кроме того, корреляционная функция также осциллирует с периодом, определяемым диаметром ферми-поверхности $2p_F$. Осцилляции с таким периодом в физических характеристиках называют фриделевскими осцилляциями. Конечная температура разрушает пространственные корреляции в ферми-газе. Как следствие, корреляционная функция экспоненциально быстро затухает на расстояниях, больших корреляционной длины $r \gtrsim \xi(T)$, которая равна

$$\xi(T) = \frac{\hbar v_F}{2\pi T}.$$

Comments about oscillations of correlations of density of fermions

Here, we assume that there is no wall near the gas.
(??? just want to check, how in LS the solution is different, if there is a wall near???)
(??? seems that Friedel's oscillations do not need a wall near. right??)

13.2.5 Specific Problems about Bose Gases 1

Арсеев-2022.3 Химпотенциал 2D и 1D бозе-газа

Определить поведение химического потенциала 2D и 1D бозе-газа при стремлении температуры к нулю. Задана концентрация бозе-частиц, закон дисперсии квадратичный.

Solution для произвольной размерности d

Для этой задачи есть типичный метод (???)

$$n_B(\varepsilon_p) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{kT}} - 1}$$

$$N = \sum_p n(\varepsilon_p) = V \int_0^\infty d\varepsilon \nu(\varepsilon) n(\varepsilon)$$

где $n(\varepsilon_p)$ – среднее число частиц с энергией ε_p, $\nu(\varepsilon_p)$ – плотность числа состояний для единицы объёма,

$$\nu(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_p \delta(\varepsilon - \varepsilon_p) = \nu(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int d^d\vec{p}\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_p)$$

$$\varepsilon_p := \frac{p^2}{2m}$$

Solution для 2D

Получим плотность числа состояний для 2D случая:

$$\nu(\varepsilon) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int d^2\vec{p}\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_p) = \frac{1}{4\pi^2\hbar^2} \int_0^\infty dp\, 2\pi p \delta(\varepsilon - \varepsilon_p) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_0^\infty d\varepsilon_p\, \delta(\varepsilon - \varepsilon_p) = \frac{m}{2\pi\hbar^2}$$

$$\nu \neq \nu(\varepsilon)$$

$$N = \frac{mV}{2\pi\hbar^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1} = -\frac{mVkT}{2\pi\hbar^2} \ln\left(1 - e^{\frac{\mu}{kT}}\right)$$

$$\mu(T) = kT \ln\left(1 - e^{-\frac{2\pi N\hbar^2}{mVkT}}\right)$$

$$\mu(T \ll \frac{N\hbar^2}{mVk_B}) = -kTe^{-\frac{2\pi N\hbar^2}{mVkT}}$$

Графики точной и приближённой зависимостей $\mu(T)$ в двумерном случае приведены на рис. 5.

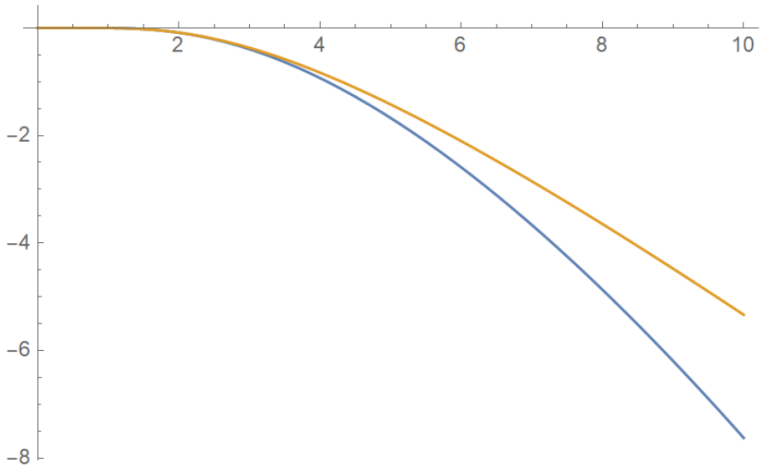


Figure 5: Графики точной (синий) и приближённой (жёлтый) зависимостей $\frac{\mu}{E_F}\left(\frac{kT}{E_F}\right)$ 2D бозе-газа

Solution для 1D

$$\nu(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar}\int\limits_0^\infty dp\;\delta(\varepsilon-\varepsilon_p) = \frac{\sqrt{m}}{2\sqrt{2}\pi\hbar}\int\limits_0^\infty \frac{d\varepsilon_p}{\sqrt{\varepsilon_p}}\;\delta(\varepsilon-\varepsilon_p) = \frac{\sqrt{m}}{2\sqrt{2\varepsilon}\pi\hbar}$$

$$N = \frac{\sqrt{m}V}{2\sqrt{2}\pi\hbar}\int\limits_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}\left(e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}-1\right)} = \frac{\sqrt{mkT}V}{2\sqrt{2\pi}\hbar}\mathrm{Li}_{\frac{1}{2}}\left(e^{\frac{\mu}{kT}}\right)$$

где $\mathrm{Li}_{\frac{1}{2}}(z) = \sum\limits_{k=1}^{\infty}\frac{z^k}{\sqrt{k}}$ – полилогарифм.

$$\mu(T) = kT\ln\left(\mathrm{Li}^{-1}_{\frac{1}{2}}\left(\frac{2\sqrt{2\pi}\hbar N}{\sqrt{mkT}V}\right)\right)$$

$$N_{T\ll\mu} = \frac{\sqrt{mkT}V}{\sqrt{2}\pi\hbar}\int\limits_0^\infty \frac{du}{e^{u^2-\frac{\mu}{kT}}-1} = \frac{\sqrt{mkT}V}{\sqrt{2}\pi\hbar}\int\limits_0^\infty du\exp\left(-\ln\left(e^{u^2-\frac{\mu}{kT}}-1\right)\right)$$

Возьмём интеграл методом перевала:

$$\Phi'(u) = \frac{2ue^{u^2}}{e^{\frac{\mu}{kT}}-e^{u^2}} = 0 \to u = 0$$

$$\Phi''(0) = \frac{2}{e^{\frac{\mu}{kT}}-1}$$

Перевальная точка находится на границе интервала, по которому ведётся интегрирование, поэтому перейдём к интегралу по прямой:

$$N = \frac{\sqrt{mkT}V}{2\sqrt{2}\pi\hbar}\int\limits_{-\infty}^\infty du\exp\left(-\ln\left(e^{u^2-\frac{\mu}{kT}}-1\right)\right) = \frac{\sqrt{mkT}V}{2\sqrt{2}\pi\hbar}\frac{\sqrt{\pi\left(1-e^{\frac{\mu}{kT}}\right)}}{e^{-\frac{\mu}{kT}}-1} = \frac{\sqrt{mkT}Ve^{\frac{\mu}{kT}}}{2\sqrt{2\pi}\hbar\sqrt{1-e^{\frac{\mu}{kT}}}}$$

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = 1+\frac{\mu}{kT}+\mathcal{O}\left(\left(\frac{\mu}{kT}\right)^2\right)$$

$$N = \frac{\sqrt{mkT}V}{2\sqrt{2\pi}\hbar\sqrt{\frac{\mu}{kT}}} = \frac{\sqrt{m}kTV}{2\sqrt{-2\pi\mu}\hbar}$$

$$\mu(T) = -\frac{mk^2V^2}{8\pi\hbar^2N^2}T^2$$

Также можно найти (??? как???) численно вторую производную $\mu(T)$ и уточнить оценку:

$$\mu(T) = -\frac{0.122mk^2V^2}{\hbar^2N^2}T^2$$

Графики точной и приближённой зависимостей $\mu(T)$ в одномерном случае приведены на рис. 6.

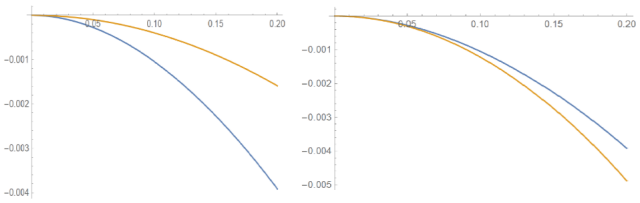


Figure 6: Графики точной (синий) и приближённой (жёлтый) зависимостей $\mu(T)$ 1D бозе-газа (слева – приближенная зависимость (13.2.5), справа – (13.2.5)

На обоих графиках синяя линия одна и та же.

Пухов.кр.

Найдите теплоемкость $C_V(T)$ вырожденного 2D бозе-газа безспиновых $s = 0$ частиц массы m с плотностью N/S при $T \ll \hbar^2 N/mV$.

Solution

(!?!?? отработаю - решу запросто!)

МФТИ-дз.з.11. Изохоры, изобары и изотермы бозе-газа

Построить изохоры, изобары и изотермы для бозе-газа.

Solution

Суть решения в том, что

(переучить бозе газ нужно.)

$$PV = \frac{2}{3} A T^{5/2} J_{1/2}(y): \quad y = -\frac{\mu}{T}$$

$$J_\alpha(y) = \int\limits_0^{+\infty} \frac{x^{\alpha-1} dx}{e^{x+y} - 1}$$

$$T_c \approx 6,6 \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3}$$

$$T < T_c \Rightarrow p \simeq \alpha T^{5/3}$$

$$T \gg T_c \Rightarrow \frac{P_V}{NT} \approx 1 - \alpha \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/2}$$

(тут типичные графики, все равно у меня они кривые, потом их приведу)

Kardar.prt-7.11 Bose condensation in d-dimensions (!!!!)

Consider a gas of non-interacting (spinless) bosons with an energy spectrum $\epsilon = p^2/2m$, contained in a box of "volume" $V = L^d$ in d dimensions.

(a) Calculate the grand potential $\mathcal{G} = -k_B T \ln \mathcal{Q}$, and the density $n = N/V$, at a chemical potential μ. Express your answers in terms of d and $f_m^+(z)$, where $z = e^{\beta\mu}$, and

$$f_m^+(z) = \frac{1}{\Gamma(m)} \int\limits_0^\infty \frac{x^{m-1}}{z^{-1} e^x - 1} dx$$

(Hint: Use integration by parts on the expression for $\ln \mathcal{Q}$.)
(b) Calculate the ratio PV/E, and compare it to the classical value.
(c) Find the critical temperature, $T_c(n)$, for Bose-Einstein condensation.
(d) Calculate the heat capacity $C(T)$ for $T < T_c(n)$.
(e) Sketch the heat capacity at all temperatures.
(f) Find the ratio, $C_{\max}/C(T \to \infty)$, of the maximum heat capacity to its classical limit, and evaluate it in $d = 3$.
(g) How does the above calculated ratio behave as $d \to 2$? In what dimensions are your results valid? Explain.

Sloution to a

$$\mathcal{Q}=\sum_{N=0}^{\infty}e^{N\beta\mu}\sum_{\{n_i\}}^{\sum_i n_i=N}\exp\left(-\beta\sum_i n_i\epsilon_i\right)=\prod_i\sum_{\{n_i\}}e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i}=\prod_i\frac{1}{1-e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}}$$

whence $\ln\mathcal{Q}=-\sum_i\ln\left(1-e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}\right)$. Replacing the summation $\sum_i$ with a d dimensional integration $\int Vd^dk/(2\pi)^d=\left[VS_d/(2\pi)^d\right]\int k^{d-1}dk$, where $S_d=2\pi^{d/2}/(d/2-1)$!, leads to

$$\ln\mathcal{Q}=-\frac{VS_d}{(2\pi)^d}\int k^{d-1}dk\ln\left(1-ze^{-\beta\hbar^2k^2/2m}\right).$$

The change of variable $x=\beta\hbar^2k^2/2m(\Rightarrow k=\sqrt{2mx/\beta}/\hbar$ and $dk=dx\sqrt{2m/\beta x}/2\hbar)$ results in

$$\ln\mathcal{Q}=-\frac{VS_d}{(2\pi)^d}\frac{1}{2}\left(\frac{2m}{\hbar^2\beta}\right)^{d/2}\int x^{d/2-1}dx\ln\left(1-ze^{-x}\right)$$

Finally, integration by parts yields

$$\ln\mathcal{Q}=\frac{VS_d}{(2\pi)^d}\frac{1}{d}\left(\frac{2m}{\hbar^2\beta}\right)^{d/2}\int x^{d/2}dx\frac{ze^{-x}}{1-ze^{-x}}=V\frac{S_d}{d}\left(\frac{2m}{h^2\beta}\right)^{d/2}\int dx\frac{x^{d/2}}{z^{-1}e^x-1}$$

i.e.

$$\mathcal{G}=-k_BT\ln\mathcal{Q}=-V\frac{S_d}{d}\left(\frac{2m}{h^2\beta}\right)^{d/2}k_BT\Gamma\left(\frac{d}{2}+1\right)f^+_{\frac{d}{2}+1}(z),$$

which can be simplified, using the property $\Gamma(x+1)=x\Gamma(x)$, to

$$\mathcal{G}=-\frac{V}{\lambda^d}k_BTf^+_{\frac{d}{2}+1}(z)$$

The average number of particles is calculated as

$$\begin{aligned}N&=\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)}\ln\mathcal{Q}=V\frac{S_d}{d}\left(\frac{2m}{h^2\beta}\right)^{d/2}\int x^{d/2-1}dx\frac{ze^{-x}}{1-ze^{-x}},\\&=V\frac{S_d}{2}\left(\frac{2m}{h^2\beta}\right)^{d/2}\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)f^+_{\frac{d}{2}}(z)=\frac{V}{\lambda^d}f^+_{\frac{d}{2}}(z)\end{aligned}$$

i.e.

$$n=\frac{1}{\lambda^d}f^+_{\frac{d}{2}}(z)$$

Sloution to b

We have $PV=-\mathcal{G}$, while

$$E=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\mathcal{Q}=+\frac{d}{2}\frac{\ln\mathcal{Q}}{\beta}=-\frac{d}{2}\mathcal{G}$$

Thus $PV/E=2/d$, identical to the classical value.

title

The critical temperature $T_c(n)$ is given by

$$n=\frac{1}{\lambda^d}f^+_{\frac{d}{2}}(1)=\frac{1}{\lambda^d}\zeta_{\frac{d}{2}}$$

for $d>2$, i.e.

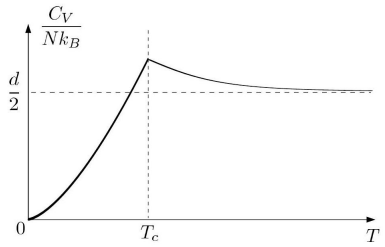
$$T_c=\frac{h^2}{2mk_B}\left(\frac{n}{\zeta_{\frac{d}{2}}}\right)^{2/d}$$

title

- At $T < T_c, z = 1$ and

$$C(T) = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{z=1} = -\frac{d}{2}\left.\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T}\right|_{z=1} = -\frac{d}{2}\left(\frac{d}{2}+1\right)\frac{\mathcal{G}}{T} = \frac{d}{2}\left(\frac{d}{2}+1\right)\frac{V}{\lambda^d}k_B\zeta_{\frac{d}{2}+1}.$$

title



title

As the maximum of the heat capacity occurs at the transition,

$$C_{\max} = C\left(T_{\mathrm{c}}\right) = \frac{d}{2}\left(\frac{d}{2}+1\right)\frac{V}{\left(\zeta_{\frac{d}{2}}/n\right)}k_{\mathrm{B}}f^{+}_{\frac{d}{2}+1}(1) = \frac{d}{2}Nk_B\left(\frac{d}{2}+1\right)\frac{\zeta_{\frac{d}{2}+1}}{\zeta_{\frac{d}{2}}}.$$

Thus

$$\frac{C_{\max}}{C(T\to\infty)} = \left(\frac{d}{2}+1\right)\frac{\zeta_{\frac{d}{2}+1}}{\zeta_{\frac{d}{2}}}$$

which evaluates to 1.283 in $d = 3$.

title

The maximum heat capacity, as it stands above, vanishes as $d \to 2$!Since $f^{+}_{m}(x \to 1) \to \infty$ if $m \leq 2$, the fugacuty z is always smaller than 1. Hence, there is no macroscopic occupation of the ground state, even at the lowest temperatures, i.e. no Bose-Einstein condensation in $d \leq 2$. The above results are thus only valid for $d \geq 2$.

Б-3.2.19 Плотность конденсата

В идеальном бозе-газе бесспиновых частиц массой m и плотностью n найти плотность конденсата $n_0(T)$.

Solution

Суть решения в том, что
3.2.19. Если при заданной плотности бозе-газа понижать его температуру, то при $T = T_c$ химический потенциал газа обращается в нуль и остается нулем вплоть до абсолютного нуля температур $\mu\left(T \leqslant T_c\right) = 0$. Плотность надконденсатных частиц при $T \leqslant T_c$ дается соотношением

$$n_{ex}(T) = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\zeta(3/2) = n\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}.$$

Соответственно, плотность конденсатных частиц конечна и равна

$$n_0(T) = n - n_{ex}(T) = n\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right].$$

Б-3.2.20 Свойства бозе-газа (!!!!)

Найти энергию, давление и теплоемкость идеального конденсированного бозе-газа бесспиновых частиц массой m. Температура газа равна T.

Solution

These are relatively standard and straightforward computations.

Энергия конденсированного газа определяется интегралом

$$E = \int \frac{Vd^3p}{(2\pi\hbar)^3}\frac{\varepsilon_p}{e^{\varepsilon_p/T}-1} = VT\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^\infty \frac{dxx^{3/2}}{e^x-1} =$$

$$= \frac{3\zeta(5/2)}{2}VT\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{3\zeta(5/2)}{2\zeta(3/2)}Tn_{\text{ex}}\,(T)V \sim VT^{5/2}.$$

Теплоемкость C_V при постоянном объеме имеет вид

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}\frac{E}{T} \sim VT^{3/2}.$$

Давление конденсированного газа P можно вычислить с помощью потенциала $\Omega = -PV$:

$$\Omega = T\int \frac{Vd^3p}{(2\pi\hbar)^3}\ln\left(1-e^{-\varepsilon_p/T}\right) = VT\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^\infty dxx^{1/2}\ln\left(1-e^{-x}\right) =$$

$$= -VT\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\zeta(5/2) = -\frac{2}{3}E$$

But also $\Omega = -\frac{3}{2}pV$ (??? write it better in the theory!!). Отсюда давление идеального бозе-конденсированного газа равно

$$P(T) = T\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\zeta(5/2) \sim T^{5/2},$$

и не зависит от объема газа. Это приводит к расходящимся значениям для изотермических коэффициентов расширения и сжимаемости газа, а также для теплоемкости при постоянном давлении. (??? check!)

Поскольку $\mu = 0$, то свободная энергия газа F легко находится из соотношения $F = \mu N + \Omega$:

$$F = \Omega = -\frac{2}{3}E \;\sim\; -VT^{5/2}.$$

Далее находим энтропию S, согласно $S = -\partial F/\partial T$:

$$S = \frac{5}{3}\frac{E}{T} = \frac{2}{3}C_V \sim VT^{3/2}.$$

Так как энтропия газа зависит от его объема, то значения адиабатических коэффициентов расширения и сжимаемости остаются конечными в отличие от их изотермических аналогов (??? check!). При изменении T и V вдоль адиабаты отношение T/T_c остается неизменным и, следовательно, соотношение между надконденсированной и конденсированной фазами в адиабатическом процессе остается неизменным.

Б-3.2.21 размерности пространства d for Bose condensation

Для идеального бозе-газа частиц со спектром $\varepsilon_p = p^2/(2m)$ определить размерности пространства d, в которых невозможно явление бозе-эйнштейновской конденсации.

Solution

One needs to analyze the formula for number of particles carefully. (????)

Выразим максимально возможное число частиц во всех возбужденных состояниях $\varepsilon > 0$ в виде интеграла от одночастичной плотности состояний $g(\varepsilon)$:

$$\max\left[N_{ex}(T)\right] = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\varepsilon/T}-1} = T\int_0^\infty \frac{g(xT)dx}{e^x-1}.$$

Результат зависит от поведения $g(\varepsilon)$ при малых значениях энергии ε, Если интеграл сходится и неограниченно убывает с понижением температуры, то при некоторой температуре необходимо ввести конденсацню частиц на наинизший уровень энергии, так как все частицы уже не смогут быть размещены в возбужденных состояниях. В противоположном случае расходящегося интеграла, когда значение $\max\left[N_{ex}(T\neq 0)\right]$ превышало бы полное число частиц N, нормировка на полное число частиц в газе всегда будет удовлетворяться при значении химического потенциала, меньшем его максимально возможного, т. е. при $\mu < 0$. Заселенность основного уровня $\varepsilon = 0$ тогда пропорциональна ограниченному по величине фактору $[\exp(-\mu/T)-1]^{-1}$ и, тем самым, не возникает макроскопической заселенности основного уровня. (?????)

В пространстве размерности d и при обычном законе дисперсии $\varepsilon_p = p^2/(2m)$ одночастичная плотность состояний $g(\varepsilon)$ пропорциональна $\varepsilon^{(d-2)/2}$. В результате, бозе-эйнштейновская конденсация в идеальном газе бозонов отсутствует при $T \neq 0$ в пространстве размерностью $d \leqslant 2$.

Б-3.2.22 Properties of Bose condensate

Найти адиабатическую сжимаемость и адиабатическую скорость звука в идеальном конденсированном бозе-газе.

Solution

This is done by the usual thermodynamic formulas. (??? why they are applicable here???)

При адиабатическом процессе (S = const) в идеальном конденсированном бозе-газе выполняется соотношение $PV^{5/3}$ = const. Отеюда, адиабатическая сжимаемоеть равна

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{3}{5}\frac{1}{P(T)} \sim T^{-5/2}$$

and остается конечной при $T \neq 0$ в отличие от бесконечной изотермической сжимаемости. Пользуясь тем, что $\rho(\partial P/\partial\rho) = -V(\partial P/\partial V)(\rho \sim 1/V$ - плотность газа), найдем квадрат адиабатической скорости звука из определения:

$$c_s^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S = \frac{5}{3}\frac{P(T)}{\rho} \sim T^{5/2}.$$

Значение адиабатической скорости звука при $T \neq 0$ также конечно в отличие от нулевого значения изотермической скорости звука. (???? why???)

Б-3.2.23 $C_p(T)$ near condensation point

Определить поведение теплоемкости $C_p(T)$ идеального бозе-газе при постоянном давлении вблизи точки бозе-эйнштейновской конденсации.

Solution

One uses basic thermodynamic formulas and some (??? which?) properties of Bose gas.

(???? which formulas are used here?? maybe $P(T) = T\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\zeta(5/2)$???)
Воспользуемся соотношением для теплоемкостей C_p и C_v:

$$C_p = C_v\frac{(\partial P/\partial V)_s}{(\partial P/\partial V)_r}$$

Величины C_v и $(\partial P/\partial V)_S$ непрерывны в точке перехода T_c, и расходимость C_p связана с обращением в нуль знаменателя. Итак,

$$C_v\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{25}{4}\frac{P^2(T_c)}{T_c} = -\left(\frac{5\zeta(5/2)}{2\zeta(3/2)}\right)^2\left(\frac{N}{V}\right)^2 T_c.$$

Давление P найдем, пользуясь условнем $(\partial P/\partial\mu)_{T,V} = N/V$. Тогда

$$P = P_0(T) + \mu\frac{N}{V}$$

где $P_0(T)$ - давление при $\mu = 0$. Тогда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{N}{V}\mu(T,V)\right)$$

Вблизи T_c химический потенциал приблизительно равен (??? why???)

$$\mu = -\frac{9c^2(3/2)}{16\pi}\frac{(T-T_c)^2}{T_c}\theta(T-T_c).$$

С учетом $\partial T_c/\partial V = -(2/3)T_c/V$ найдем основной вклад в обратную сжимаемость при $T \to T_c$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{3\zeta^2(3/2)}{4\pi}\frac{N}{V^2}(T-T_c)\,\theta(T-T_c).$$

и окончательно при $T \to T_c$

$$C_p = \frac{25\pi c^2(5/2)}{3C^4(3/2)}N\frac{T_c}{T-T_c} \sim \frac{1}{T-T_c}.$$

Б-3.2.24 Condensation in a magnetic field

Рассмотреть бозе-эйнштейновскую конденсацию идеального газа бозонов with spin $s = 1$ в магнитном поле. Определить температуру перехода в конденсированное состояние в зависимости от величины магнитного поля. Рассмотреть температурное поведение парамагнитной восприимчивости.

Solution

Суть решения в том, что

Обозначим магнитный момент бозона через β. Трем проекциям спина в магнитном поле H отвечает три уровня энергии

$$\varepsilon_{p\sigma} = \frac{p^2}{2m} + \sigma\beta H, \quad \sigma = -1, 0, +1.$$

Связь между плотностью газа $n = N/V$ и химическим потенциалом μ даетея соотношением

$$n = \sum_{\sigma=0,\pm1}\int\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{e^{(p^2/2m+\sigma\beta H-\mu)/T}-1} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\sum_{\sigma=0,\pm1}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{(\varepsilon+\sigma SH-\mu)/T}-1}.$$

Обозначим через T_0 температуру конденсации при $H = 0$:

$$T_0 = \frac{2\pi\hbar^2 n^{2/3}}{[3\zeta(3/2)]^{2/3}m}$$

При $H \to \infty$ все бозоны будут находиться в одном спиновом состоянии и в конденсированном состоянии $\mu = -\beta H$. Температура конденсации T_∞ вырастет за счет уменьшения вырождения основного уровня энергии и будет равна $T_\infty = 3^{2/3}T_0$. Таким образом, предел сильного поля означает $\beta H \gg T_\infty$ или T_0. В этом пределе

$$T_H = T_\infty\left(1 - \frac{2}{3\zeta(3/2)}e^{-\beta H/T_\infty}\right), \quad \beta H \gg T_\infty.$$

Перейдем к пределу слабого поля $\beta H \ll T_0$. В области конденсации $\mu \sim -\beta H$, поэтому и $|\mu| \ll T_0$. Пользуясь разложением

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{\sqrt{x}dx}{e^{x+a}-1} = \zeta(3/2) - 2\sqrt{\pi}\sqrt{a} - \zeta(1/2)a + \ldots \quad \text{при} \quad a \to +0.$$

найдем связь между химическим потенциалом, температурой и магнитным полем:

$$\left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} = 1 - \frac{2\sqrt{\pi}}{3\zeta(3/2)} \frac{\sqrt{-\beta H - \mu} + \sqrt{-\mu} + \sqrt{\beta H - \mu}}{\sqrt{T}}.$$

Отсюда, полагая $\mu = -\beta H$, найдем температуру бозе-конденсации в слабом поле:

$$\frac{T_H}{T_0} = 1 + \frac{4\sqrt{\pi}(\sqrt{2}+1)}{9\zeta(3/2)} \sqrt{\frac{\beta H}{T_0}}, \quad \beta H \ll T_0.$$

Запишем намагниченность газа на единицу объема ($T > T_{11}$):

$$M = \beta \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{1}{e^{(\tau - \beta H - \mu)/T} - 1} - \frac{1}{e^{(\tau + \Delta H - \mu)/T} - 1} \right) =$$
$$= \beta \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \operatorname{sh} \frac{\beta H}{T} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{\operatorname{ch}(x - \mu/T) - \operatorname{ch}(3H/T)},$$

где мы перешли в интегрировании к переменной $x = p^2/2mT$. В пределе слабого поля, устремляя H к нулю, найдем намагниченность $M = \chi H$, где восприимчивость $\chi(T)$ равна

$$\lambda(T) = \frac{\beta^2}{T} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{\operatorname{ch}(x - \mu/T) - 1}$$

Оценивая интеграл вблизи точки бозе-конденсации, когда $|\mu| \ll T$, и полагая $T = T_0$ всюду, кроме расходящихся членов, найдем

$$\lambda(T) = \frac{2\beta^2}{T_0} \left(\frac{mT_0}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi T_0}{|\mu(T)|}} = \frac{8\pi}{9^{\sigma^2(3/2)}} \frac{\beta^2 n}{T - T_0}.$$

При высоких температурах $T \gg T_0$ для восприимчивости мы должны иметь обычный закон Кюри $\lambda(T) = 2\beta^2 n/(3T)$.

При низких температурах $T \ll T_6$, когда бозе-газ находится в конденсированном соетоянии, намагниченность становится нелинейной функцией магнитного поля даже в слабых полях. Более того, точка $H = 0$ - особая точка, так как в ней снимается вырождение конденсата по разным проекциям спинов. При любом $H > 0$ конденсат имеет только только одну проекцию спина. Представим намагниченность газа $M(T, H)$. т.е. магнитный момент единицы объема, как сумму намагниченности конденсата и надконденсата:

$$M(T, H) = \beta n_c + \beta n_{\sigma=1}^{(ex)} - \beta n_{\sigma=-1}^{(ex)}.$$

С другой стороны, для полной плотности частиц n имеем соотношение

$$n = n_c + n_{o=1}^{(ex)} + n_{o=0}^{(ex)} + n_{a=-1}^{(ex)}.$$

Отсюда находим намагниченность с учетом $\mu = -\beta H$:

$$M(T, H) = \beta \left(n - n_{\sigma=0}^{(ex)} - 2n_{\sigma=-1}^{(ex)} \right) =$$
$$= \beta n - \beta \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left(\frac{\sqrt{x} dx}{e^{x + 3H/T} - 1} + \frac{2\sqrt{x} dx}{e^{x + 2\beta H/T} - 1} \right).$$

В пределе слабого поля $T \gg \beta H > 0$, пользуясь разложением для интегралов, получаем

$$M(T, H) = \beta n_c(T) + \frac{2\sqrt{\pi}(2\sqrt{2}+1)}{3\zeta(3/2)} \left(\frac{\beta H}{T}\right)^{1/2} \beta n_{ex}(T),$$

где, соответственно, $n_d(T)$ и $n_{ex}(T)$ - плотности конденсата и надконденсата в нулевом магнитном поле $H = 0$. Отсюда поведение парамагнитной восприимчивости конденсированного газа в слабом поле описывается выражением

$$\chi(T, H) = \frac{\sqrt{\pi}(2\sqrt{2}+1)}{3c(3/2)} \frac{\beta^2 n_e(T)}{T} \sqrt{\frac{T}{\beta H}} \sim \frac{1}{\sqrt{H}} \quad (T \gg \beta H),$$

которое расходится в пределе $H \to 0$.

В пределе сильного поля $\beta H \gg T$ намагниченность экспоненциально мало отличается от намагниченности насыщения

$$M(T, H) = \beta n - \frac{\beta n_{25}^{(\infty)}(T)}{C(3/2)} \left(e^{-\beta H/T} + \frac{8 + \sqrt{2}}{4} e^{-2BH/T} \right),$$

где $n_{ex}^{(\infty)}(T) = n_{ex}(T)/3$ - плотность надконденсатных частиц в пределе бесконечного магнитного поля. Соответственно, магнитная восприимчивость оказывается экспоненциально малой:

$$x(T,H) = \frac{\beta^2 n_x^{(\infty)}(T)}{\zeta(3/2)T}\left(e^{-\beta H/T} + \frac{8+\sqrt{2}}{2}e^{-2:3H/T}\right),$$

что связано с малым тепловым возбуждением на магнитные уровни, отстоящие от основного на βH и $2\beta H$,

Б-3.2.25

Идеальный газ $N \gg 1$ бозонов массой m находится в симметричной гармонической ловушке с удерживающим потенциалом $U(r) = m\omega^2 r^2/2$. Найти температуру бозе-эйнштейновской конденсации, поведение химического потенциала и теплоемкости вблизи перехода. Определить плотность конденсата и теплоемкость газа во всей области бозе-конденсации.

Solution

Суть решения в том, что

3.2.25. Прежде всего определим одночастичную плотность состояний газа в гармонической ловушке:

$$g(\varepsilon) = \int \frac{d^3p d^3r}{(2\pi\hbar)^3}\delta\left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m} - \frac{m\omega^2 r^2}{2}\right) = \int \frac{d^3p d^3r}{(\pi\hbar\omega)^3}\delta\left(\varepsilon - \mathbf{p}^2 - \mathbf{r}^2\right).$$

Последний интеграл можно рассмотреть, как интеграл в шестимерном пространстве $\mathbf{R} = (\mathbf{p}, \mathbf{r})$:

$$g(\varepsilon) = \int \frac{d^6R}{(\pi\hbar\omega)^3}\delta\left(\varepsilon - \mathbf{R}^2\right) = \int \frac{\pi^3 R^5 dR}{(\pi\hbar\omega)^3}\delta\left(\varepsilon - R^2\right)$$

где мы учли, что площадь поверхности шестимерной сферы равна π^3. Вычнсляя последний интеграл с подстановкой $R^2 = \rho$, находим плотность состояний в ловушке:

$$g(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2}{2(\hbar\omega)^3}.$$

Температуру бозе-эйнштейновской конденсации τ_c находим из уеловия

$$N = \int_0^\infty \frac{d\varepsilon\varepsilon^2}{2(\hbar\omega)^3}\frac{1}{e^{\varepsilon/T_s}-1} = \frac{T_\varepsilon^3}{2(\hbar\omega)^3}2\zeta(3).$$

Откуда $T_e = \hbar\omega(N/\zeta(3))^{1/3}$. Число надконденсатных частиц равно

$$N_{ex}(T) = \int_0^\infty \frac{d\varepsilon\varepsilon^2}{2(\hbar\omega)^3}\frac{1}{e^{\varepsilon/T}-1} = \frac{T^3}{(\hbar\omega)^3}\zeta(3) = N\left(T/T_c\right)^3.$$

Энергия конденсированного газа определяется соотношением

$$E(T) = \int_0^\infty \frac{d\varepsilon\varepsilon^2}{2(\hbar\omega)^3}\frac{\varepsilon}{e^{s/T}-1} = \frac{T^4}{2(\hbar\omega)^3}\frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^4}{30\zeta(3)}TN_{ex}(T).$$

Дифференцированием по температуре находим теплоемкость конденсированного газа:

$$C(T) = 4\frac{E(T)}{T} = \frac{2\pi^4}{15((3)}N_{ex}(T) \sim T^3.$$

Рассмотрим поведение химического потенциала $\mu(T)$ вблизи температуры перехода T_c. Для его определения запишем

$$N = \int_0^\infty \frac{d\varepsilon\varepsilon^2}{2(\hbar\omega)^3}\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu/T}-1} = \frac{T^3}{2(\hbar\omega)^3}\int_0^\infty \frac{dxx^2}{e^{-\mu/T}e^x - 1} \approx$$
$$\approx \frac{T^3}{2(\hbar\omega)^3}\left(2\zeta(3) + \frac{\pi^2}{3}\frac{\mu}{T}\right) = \frac{T_c^3}{(h\omega)^3}\zeta(3).$$

При оценке интеграла мы учли, что вблизи T_c химический потенциал $|\mu| \ll T \sim T_c$. Отсюда находим

$$\mu(T) = -\frac{18c(3)}{\pi^2}\left(T - T_c\right)\theta\left(T - T_c\right). \quad \text{при} \quad |T - T_c| \ll T_c.$$

В отличие от привычного случая трехмерной ловушки, представляющий собой кубический ящик, здесь производная $\partial\mu/\partial T$ испытывает конечный скачок.

Запишем выражение для теплоемкости, переходя к переменной $x = \varepsilon/T$ и дифференцируя энергию газа по температуре,

$$C(T) = \frac{\partial}{\partial T}\int_0^\infty \frac{dxx^2}{2(\hbar\omega)^3}\frac{x}{e^{T-\mu/T}-1} = \\ = \frac{4T^3}{2\left((\omega\omega)^3\right.}\int_0^\infty \frac{dxx^3}{e^{2-\mu/T}-1} + \frac{T^4}{2(\hbar\omega)^3}\int_0^\infty \frac{dxx^3e^{x-\mu/T}}{\left(e^{T-\mu/T}-1\right)^2}\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T}.$$

Учитывая непрерывность μ и скачок производной $\partial\mu/\partial T$, найдем вблизи T_ϵ

$$C\left(T_c+0\right) = C\left(T_c-0\right) + \frac{T_c^4}{2(\hbar\omega)^3}\int_0^\infty \frac{dxx^3e^x}{\left(e^x-1\right)^2}\left(-\frac{18c(3)}{\pi^2T_c}\right).$$

И с учетом значения интеграла, равного 6 (3), получаем для скачка теплоемкости в точке бозе-эйнштейновской конденсации следуюшее выражение:

$$\Delta C\left(T_c\right) = C\left(T_c-0\right) - C\left(T_c+0\right) = \frac{54\zeta(3)}{\pi^2}N.$$

Таким образом, бозе-эйнштейновская конденсаиия в гармонической ловушке представляет собой пример фазового перехода второго рода.

13.2.6 Specific Problems about Bose Gases 2

Б-3.2.26 Флуктуации температуры в конденсате

Для газа бозонов в симметричной гармонической ловушке найти термодинамические флуктуации температуры, а также влияние термодинамических флуктуаций частоты ловушки ω на размытие температуры бозе-эйнштейновской конденсации.

Solution

Суть решения в том, что

Термодинамические флуктуации температуры описываются формулой

$$\left\langle(\Delta T)^2\right\rangle = \frac{T^2}{C(T)} = \frac{15\zeta(3)}{2\pi^4}\frac{T_c^3}{NT} = \frac{15}{2\pi^4}\frac{(\hbar\omega)^3}{T}.$$

Флуктуации температуры малы $\left\langle(\Delta T)^2\right\rangle \ll T^2$, пока $T \gg \hbar\omega$. Чтобы найти термодинамические флуктуации частоты, разделим обе части равенства на $(\hbar\omega)^2$?

$$\left\langle\left(\Delta\frac{T}{\hbar\omega}\right)^2\right\rangle = \frac{15}{2\pi^4}\frac{n\omega}{T}.$$

Эта величина не зависит от того, рассматриваем ли мы флуктуации при постоянной частоте или при постоянной температуре. Считая теперь температуру заданной величиной и имея для приращений

$$\Delta\frac{T}{\hbar\omega} = T\Delta\frac{1}{\hbar\omega} = -\frac{T}{(\hbar\omega)^2}\Delta(\hbar\omega).$$

найдем

$$\left\langle(\Delta\omega)^2\right\rangle = \frac{15\omega^2}{2\pi^4}\frac{(\hbar\omega)^3}{T^3},$$

Относительная флуктуация частоты мала, пока $h\omega \ll T$,
Для оценки влияния флуктуаций частоты ловушки на температуру перехода T_c учтем, что $\Delta T_c = (N/\zeta(3))^{1/3}\Delta(\hbar\omega)$. Отсюда

$$\left\langle\left(\Delta T_c\right)^2\right\rangle = (N/\zeta(3))^{2/3}\left\langle(\Delta\hbar\omega)^2\right\rangle = \frac{15}{2\pi^4\zeta^{2/3}(3)}N^{2/3}\frac{(\hbar\omega)^5}{T_c^3}.$$

Таким образом, относительная величина термодинамических флуктуаций температуры перехода приблизительно равна

$$\frac{\sqrt{\left((\Delta T_c)^2\right)}}{T_\varepsilon} \approx N^{-1/2}.$$

Это приводит к размытию перехода в системе с конечным числом частиц. Другая причина размытия температуры перехода связана с дискретностью уровней в ловушке. Действительно, поведение химического потен-

циала $|\mu(T)| \sim (T - T_c)$ вблизи T_c было найдено в непрерывном пределе $\omega \to 0$, который справедлив, пока $|\mu(T)| \gg \hbar\omega$. Обратное неравенство приводит к области, где существенна дискретность уровней в системе:

$$\frac{|\mu(T)|}{\hbar\omega} \sim \frac{(T - T_c)}{h\omega} \lesssim 1, \quad \text{нлн} \quad \frac{T - T_c}{T_c} \lesssim \frac{\hbar\omega}{T_c} \approx \frac{1}{N^{1/3}}.$$

Следовательно, относительная величина размытости температуры перехода из-за дискретностн энергетического спектра имеет порядок $N^{-1/3}$, н влияние термодинамических флуктуаций на фоне дискретности спектра не сказывается, пока отношение $N^{-1/2}/N^{-1/3} = N^{-1/6} \ll 1$. Таким образом, в качестве параметра макроскопнчности гармонической ловушки выступает величина $N^{1/6} \gg 1$.

Б-3.2.27 Bosons in 6D

Рассмотреть идеальный газ $N \gg 1$ бозонов с обычной дисперсией $\varepsilon_p = p^2/(2m)$ в шестимерном пространстве.

а) Показать, что в макроскопическом пределе бозе-газ в гармонической ловушке с частотой ω изоморфен газу в однородном шестимерном пространстве, заключенном в ящике объемом $V_6 = l^6$, где $l = \sqrt{2\pi\hbar/m\omega}$ - осцилляторная длина.

б) Найти коррелляционный радиус пространственных корреляций вблизи точки бозе-эйнштейновской конденсации.

Solution a)

Суть решения в том, что

Плотность одночастичных состояний в шестимерном пространстве описывается выражением

$$g(\varepsilon) = \int \frac{V_6 d^6p}{(2\pi\hbar)^6}\delta\left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m}\right) = V_6 \int \frac{\pi^3 p^5 dp}{(2\pi\hbar)^6}\delta\left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m}\right) = \frac{V_6}{2}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^3 \varepsilon^2.$$

Подставляя объем $V_6 = l^6 = [2\pi\hbar/(m\omega)]^3$, найдем

$$g(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2}{2(h\omega)^3}.$$

Поскольку плотность состояний оказалась идентичной плотности состояний газа в гармонической ловушке, то все термодинамические функции и тепловые свойства двух разных систем будут также идентичны. В частностн, бозе-эйнштейновская конденсация в шестимерном пространстве будет фазовым переходом второго рода.

Solution b)

б) Корреляционная функиня $\nu(r)$ флуктуаций плотности $\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \pi$ определяется соотношением

$$\langle \Delta n\left(\mathbf{r}_1\right) \Delta n\left(\mathbf{r}_2\right)\rangle = n\delta\left(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\right) + n\nu(r), \quad r = \left|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\right|,$$

где $n = N/V_6$ - средняя плотность газа и $\mathbf{r}$ - радиус-вектор в пространстве $d = 6$. Корреляиионная функция связана с функцией распределения выражением

$$n\nu(r) = \left| \int \frac{e^{ip//n}}{e^{(\epsilon_p - \mu)/\tau} - 1} \frac{d^6p}{(2\pi i)^6} \right|^2.$$

Мы рассмотрим наиболее интересную область температур выше температуры бозе-эйнштейновской конденсации, но близкую к ней. Вблизи $T = T_c$ химический потенциал μ мал, и интеграл определяется областью
малых импульсов $\varepsilon \sim p^2/(2m) \sim \mu \ll T$. Поэтому, разлагая экспоненту, находим

$$nv(r) \approx \left| 2mT \int \frac{e^{ittr/\hbar}}{p^2 + 2m|\mu|} \frac{d^6p}{(2\pi\hbar)^6} \right|^2 .$$

Поскольку мы ограничились малыми импульсамн $p \lesssim (2mT)^{1/2}$, то мы подразумеваем расстояния $r \gtrsim \hbar/\sqrt{mT_c}$.
Интеграл можно оценить, используя уравнение Пуассона в пространстве размерностью $d = 6$:

$$\nabla^2 u - x^2 u = -\delta(\mathbf{r}), \quad \text{или } \frac{1}{r^5}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^5 \frac{\partial u}{\partial r}\right) - x^2 u = -\delta(\mathbf{r})$$

и формулы для фурье-образа $u(r)$. Решение этого уравнения выражается через функиию Бесселя мнимого аргумента $K_2(x)$:

$$u(r) \sim \frac{x^2}{r^2} K_2(xr)$$

С другой стороны, u_q - фурье-образ функции $u(\mathbf{r})$ - удовлетворяет уравнению $\left(q^2 + x^2\right) u_q = 1$, т.е.

$$u(r) = \int \frac{e^{iqr}}{q^2 + x^2} \frac{d^6q}{(2\pi)^6}.$$

Таким образом, приходим к выражению

$$n\nu(r) \sim \left(\frac{\varkappa}{r^4}\right)^4 K_2^2(xr) \qquad \varkappa := \sqrt{\frac{2m|\mu|}{\hbar^2}} = \frac{6\sqrt{2}C^{1/3}(3)}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{N}{V_6}\right)^{1/6} \sqrt{\frac{T - T_c}{T_i}}.$$

Пользуясь тем, что $K_2(x \gg 1) \sim e^{-x}/\sqrt{x}$, находим асимптотическое поведение корреляционной функции на больших расстояниях $r \gg x^{-1}$:

$$n\nu(r) \sim \frac{\varkappa^{7/2}}{r^{9/2}} e^{-2\varkappa r}.$$

Отсюда видно, что на расстояниях $r \gtrsim 1/2\varkappa$ корреляции между частицами экспоненциально быстро затухают. Величина $\xi(T) = 1/2\varkappa$ называется корреляционным радиусом и равна

$$\xi(T) = \frac{\sqrt{2\pi}}{6\zeta^{1/3}(3)} \left(\frac{V_6}{N}\right)^{1/6} \sqrt{\frac{T_c}{T - T_c}} \ \sim \ (T - T_c)^{-\nu}, \qquad \nu = 1/2.$$

где показатель степени ν называется критическим индексом. В пространстве $d = 6$ среднее расстояние между частицами приблизительно равно $(V_6/N)^{1/5}$. При приближении к точке перехода T_c корреляционный радиус $\xi(T)$ корневым образом расходится и обращается в бесконечность в самой точке перехода. Отметим, что критический индекс $\nu = 1/2$ совпадает с соответствующим критическом индексом в самосогласованной теории Ландау фазовых переходов второго рода.

Б-3.2.28 Потенциал для 1D конденсации

Какой следует выбрать удерживающий потенциал ловушки, чтобы наблюдать бозе-эйнштейновскую конденсацию в одномерном пространстве?

Solution

Суть решения в том, что

Для существования бозе-эйнштейновской конденсации при конечной температуре необходимо, чтобы плотность состояний $g(\varepsilon)$ обращалась в нуль при $\varepsilon = 0$, В квазиклассическом приближении плотность состояний дается выражением

$$g(\varepsilon) = \int \frac{dxdp}{2\pi\hbar} \delta\left(\varepsilon - U(x) - \frac{p^2}{2m}\right) = \int_{U(x) \leqslant \varepsilon} \frac{dx}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon - U(x)}}$$

Пусть при малых x удерживающий потенциал ловушки имеет вид $U(x) = A|x|^n (n > 0)$. Тогда из оценки интеграла можно увидеть, что $g(\varepsilon) \sim \sim \varepsilon^{(2-n)/2n}$. Поэтому вблизи центра ловушки при $x \to 0$ потенциал $U(x)$ должен нарастать быстрее, чем гармонический, т. е. $n < 2$.

Б-3.2.29 Condensation in a high box with gravity

Идеальный газ $N \gg 1$ бозонов массой m заключен в ящик, который находится в однородном поле тяжести. Оценить как зависит температура бозе-эйнштейновской конденсации от высоты ящика H. Найти распределение числа частиц по высоте при температурах ниже температуры конденсации.

Solution

Суть решения в том, что

Квазиклассические уровни энергии частицы в поле тяжести $U(x,y,z) = mgz$ с наложенным ограничением $z > 0$ для движения в направлении оси z описываются выражением

$$\varepsilon_n\left(p_x, p_y\right) = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \varepsilon_0\left(n + \frac{3}{4}\right)^{2/3}, \quad n = 0, 1, 2, ...$$

где $\varepsilon_0 = \left(9\pi^2 m g^2 \hbar^2/8\right)^{1/3}$. Ниже мы будем предполагать, что температура $T \gg \varepsilon_0$, чтобы в процесс бозе-эйнштейновской конденсации было вовлечено много уровней. В противном случае задача сводится к бозе-конденсации в системе из нескольких уровней.

В этих предположениях одночастичную плотность состояний $g(\varepsilon)$ проще всего оценить, согласно

$$g(\varepsilon) = S\int_0^H dz \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\delta\left(\varepsilon - \frac{p^2}{2m} - mgz\right)$$

где S - площадь дна ящика. В результате найдем

$$g(\varepsilon) = S\frac{\sqrt{2m}}{3\pi^2\hbar^3 g}\begin{cases}\varepsilon^{3/2}, & \varepsilon < mgH\\ \varepsilon^{3/2} - (\varepsilon - mgH)^{3/2}, & \varepsilon > mgH\end{cases}$$

Температуру T_c бозе-эйнштейновской конденсации находим из уравнения

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon \frac{g(\varepsilon)}{e^{\varepsilon/T_s} - 1}.$$

Вводя поверхностную плотность частиц $n = N/S$, имеем

$$n = \frac{\sqrt{2m}}{3\pi^2\hbar^3 g}\left(\int_0^{m\ gH} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\varepsilon/T_c} - 1} + \int_{mgH}^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2} - (\varepsilon - mgH)^{3/2}}{e^{\varepsilon/T_s} - 1}\right)$$

or

$$n = \frac{\sqrt{2m}T_c^{5/2}}{3\pi^2 h^3 g}\left(\int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{e^\chi - 1} - \int_{mgH/T_c}^\infty dx \frac{\left(x - mgH/T_c\right)^{3/2}}{e^x - 1}\right)$$

Для открытого или неограниченного по высоте ящика $H = \infty$ находим, that

$$n = \frac{\sqrt{2m}T_\epsilon^{5/2}}{3\pi^2\hbar^3 g}\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\zeta(5/2), \quad \text{или} \quad T_\epsilon = \frac{(2\pi)^{3/5}}{\zeta^{2/5}(5/2)}\hbar\left(\frac{\hbar g^2 n^2}{m}\right)^{1/5}.$$

В другом предельном случае, когда $mgH \ll T_c$ или $H \to 0$, для оценки T_c достаточно провести разложение числителя подынтегрального выражения во втором интеграле. В результате получим

$$n \approx \frac{\sqrt{2m}T_\tau^{5/2}}{3\pi^2\hbar^3 g}\frac{3mgH}{2T_t}\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}dx}{e^x - 1} = \frac{\left(mT_j\right)^{3/2} H}{\sqrt{2}\pi^4\hbar^3}\frac{\sqrt{\pi}\zeta(3/2)}{2}.$$

Отсюда имеем

$$T_c = \frac{2\pi}{\zeta^{2/3}(3/2)}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{n}{H}\right)^{2/3}.$$

что совпадает с обычным однородным случаем для объемной плотности, равной n/H. Таким образом. температура перехода T_c с увеличением высоты ящика H падает и при

$$H \gtrsim H_0 \sim \frac{\hbar}{m}\left(\frac{\hbar n^2}{mg^3}\right)^{1/5}$$

выходит на насыщение.

Ниже температуры конденсации T_c конденсатные частицы находятся в состоянии с нулевым нмпульсом и в области минимального значения потенциала, т.е. на дне ящика. Распределение числа

надконденсатных частиц $N_{\text{ex}}(z)$ по высоте можно найти интегрированием функции распределения $f(\varepsilon(\mathbf{p},\mathbf{r}))$ в импульсном пространстве:

$$N_{ex}(z) = S\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\frac{1}{e^{p^2/(2m)+mgz/T}-1} = S\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{2/3}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{dx\sqrt{x}}{e^{x+mkz/T}-1}.$$

Оценивая последний интеграл, найдем в предельных случаях:

$$N_{\text{ex}}(z) = S\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{2/3}\begin{cases}\zeta(3/2)\left(1-\frac{2}{\zeta(3/2)}\sqrt{\frac{\pi mgz}{T}}\right), & z<\frac{T}{mg}\\ e^{-mgz/T}, & z>\frac{T}{mg}\end{cases}$$

Б-3.2.30 Phonons and special fermions are similar

Показать, что теплоемкость $C_b(T)$ одномерных фононов с дисперсией $\varepsilon_p = cp$ и теплоемкость $C_f(T)$ одномерных фермионов с фиксированной проекцией спина и дисперсией $\varepsilon_p = p^2/(2m)$ совпадают в низкотемпературной области при условии равенства скорости звука с скорости Ферми v_F.

Finding spectrum of 1D phonons

Преобразуем ермодинамический потенциал фононов, отнесенный к единице длины:

$$\begin{aligned}\Omega_b(T) &= T\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dp}{2\pi\hbar}\ln\left(1-e^{-c|p|/T}\right) \overset{\text{i b p}}{=}\\ &= -\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dp}{2\pi\hbar}\frac{c|p|}{e^{c|p|//T}-1} = -E_b(T)\\ E_b(T) &= \frac{T^2}{\pi\hbar c}\int_0^\infty dx\frac{x}{e^x-1} = \frac{\pi T^2}{6\hbar c}.\end{aligned}$$

Дифференцируя энергию $E_b(T)$ по температуре, находим теплоемкость одномерных фононов $C_b(T) = \pi T/(3\hbar c)$ - лннейную по температуре.

Finding spectrum of 1D fermions

Для фермионов с фиксированным значением проекции спина термодинамический потенциал Ω_f записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}\Omega_f(T) &= -T\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dp}{2\pi\hbar}\ln\left(1+e^{(\mu-p^2/2m)/T}\right) \overset{\text{i b p}}{=}\\ &\quad -2\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dp}{2\pi\hbar}\frac{p^2/2m}{e^{(p^2/2m-\mu)/T}+1} = -2E_f(T)\\ E_j(T) &= 2\int_0^\infty\frac{d\varepsilon}{2\pi\hbar}\sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\frac{\varepsilon}{e^{(e-\mu)/T}+1} \approx \frac{\sqrt{2m}}{2\pi\hbar}\left(\frac{2}{3}\varepsilon^{3/2}+\frac{\pi^2}{6}\frac{T^2}{\sqrt{\varepsilon_F}}\right).\end{aligned}$$

Здесь мы ограничиваемся низкотемпературным приближением $T \ll \varepsilon_F$. Вводя имнульс и скорость Ферми, согласно $\varepsilon_F = p_F^2/(2m) = mv_F^2/2$, получим

$$E_f(T) = \frac{p_F}{3\pi\hbar}\varepsilon_F + \frac{\pi T^2}{6\hbar v_F}, \quad T \ll \varepsilon_F$$

Отсюда для теплоемкости одномерных фермионов с фиксированной проекцией спина находим

$$C_f(T) = \pi T/\left(3\hbar\nu_F\right).$$

Conclusion

Таким образом, при $c = v_F$ теплоемкости совпадают, и по термодинамическим свойствам при низких температурах обе системы эквивалентны. Преобразование фермионной системы в эквивалентную ей по свойствам бозевскую упругую среду называется бозонизацией. Аналогия, в первую очередь, связана с возможностью линеаризации закона дисперсии фермионных возбужденнй $\varepsilon_p - \varepsilon_F \approx \pm v_F\left(|p| - p_F\right)$ вблизи ферми-поверхности, которая представляет в одномерном случае две точки при $p = \pm p_F$.

Б-3.2.31 Dimensional quantization of phonons

The dimensional quantization of the phonon spectrum in small particles affects their specific heat capacity. To estimate the magnitude of the effect using the example of an isotropic elastic body in the form of a box of sizes $L \times L \times L$ with fixed edges. The possible change in elastic constants in small particles should be ignored.

Solution

(я не понял, как задача решена, странные матем преобразования, нужно переписывать решение нормально??? или в целом понял, я забыл, что я не понимал давно???)

Для твердого тела конечного размера из N частиц и объемом $V = L^3$ фононный вклад в теплоемкость равен

$$C(T) = \sum_{\{n\}} \left(\frac{\hbar\omega_n/2T}{\operatorname{sh} \hbar\omega_n/2T} \right)^2 = \int d\omega g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega/2T}{\operatorname{sh} \hbar\omega/2T} \right)^2, \qquad g(\omega) := \sum_{\{n\}} \delta\left(\omega - \omega_n\right)$$

где $\{n\} = (n_1, n_2, n_3)$ означает сумму по всем разрешенным $3N$ нормальным модам упругих колебаний.

Конечный размер тела L ведет к ограничению максимального значения длины волны упругих колебаний и, следовательно, к существованию минимального ненулевого значения частоты колебаний $\omega_{\min} \sim u/L$, где u - скорость звука. Поэтому, в пределе $T \to 0$ теплоемкость вымерзает экспоненциально:

$$C(T) \sim N \left(\hbar\omega_{\min}/T\right)^2 e^{-\hbar\omega_{\min}/T} \quad \left(\hbar\omega_{\min} \lesssim T\right).$$

Это меньше, чем было бы объемное значение $C_b \sim N\left(T/\Theta_D\right)^3$. Здесь Θ_D - температура Дебая. Наибольший интерес представляет область $\hbar\omega_{\min} \ll T \lesssim \Theta_D$, так как в пределе $T \gg \Theta_D$ теплоемкость выходит на классическое значение Дюлонга-Пти $C(T) = 3N$, не зависящее от размера тела.

Частоты нормальных колебаний твердого куба размером $L \times L \times L$ с закрепленными гранями равны

$$\omega_{n_1,n_2,n_3} = \begin{cases} \frac{\pi u_l}{L}\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right)^{1/2}, \\ \frac{\pi u_t}{L}\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right)^{1/2} \end{cases} \qquad \left(n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, ...\right),$$

где u_l и u_t - скорости продольного и поперечного звуков в изотропном упругом теле. Для оценки плотности состояний воспользуемся следующим рассмотрением. Используя формулу

$$\sum_{n=0}^{\infty} F(n) = \int_0^{\infty} F(n)dn + \frac{1}{2}F(0) - \frac{1}{12}F'(0) + ...$$

три раза для трех суммирований с условием, что каждый раз производная $\partial F/\,\partial n|_{n=0} = 0$, можно получить

(это, так и получается, просто акккуратно от сумм избавляемся и интегралы получаем, потом допишу явно это простое преобразование)

$$\sum_{n_1,n_2,n_3=0}^{\infty} F\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right) = \int_0^{\infty} dn_1 dn_2 dn_3 F\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right) + \frac{3}{2}\int_0^{\infty} dn_1 dn_2 F\left(n_1^2 + n_2^2\right) + \frac{3}{4}\int_0^{\infty} dn_1 F\left(n_1^2\right) + ...$$

$$= \frac{1}{8}\int_0^{\infty} 4\pi r^2 dr F\left(r^2\right) + \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{4}\int_0^{\infty} 2\pi r dr F\left(r^2\right) + \frac{3}{4}\int_0^{\infty} dr F\left(r^2\right) + ...$$

Полагая $F\left(q^2\right) = \delta(\omega - \pi u q/L)$, since we are interested in the density of states, найдем вклад в плотность состояний от одной звуковой ветви, скорость которой равна u,

(DERIVE IT!!!????)

$$g_u(\omega) = \frac{L^3}{2\pi^2 u^3}\omega^2 + \frac{3}{4}\frac{L^2}{\pi u^2}\omega + \frac{3}{4}\frac{L}{\pi u} + ...$$

Суммируя плотности состояний от одной продольной и двух поперечных ветвей звукового спектра и вводя усредненные скорости распространения звука согласно

$$\frac{3}{\overline{u_3^3}} = \frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3}, \qquad \frac{3}{\overline{\overline{u_2^2}}} = \frac{1}{u_l^2} + \frac{2}{u_t^2}, \qquad \frac{3}{\overline{\overline{u}}_1} = \frac{1}{u_l} + \frac{2}{u_t},$$

(or, basically, by multiplying by 3/2), найдем полную плотность состояний:

$$g(\omega) = \frac{3}{2}\frac{L^3}{\pi^2 \bar{u}_3^3}\omega^2 + \frac{9}{4}\frac{L^2}{\pi \bar{u}_2^2}\omega + \frac{9}{4}\frac{L}{\pi \bar{u}_1} + \ldots.$$

Второе и третье слагаемые обусловлены дискретностью спектра колебаний в частице конечных размеров. (?????)

Подставляя $g(\omega)$ в выражение для теплоемкости и вычисляя три интеграла с подстановкой $x = \hbar\omega/T$ и бесконечным верхним пределом, найдем
(?? do derivations!!!)

$$C(T) \approx \frac{2\pi^2}{5}\left(\frac{T}{\hbar \bar{u}_3}\right)^3 L^3 + \frac{27\zeta(3)}{2\pi}\left(\frac{T}{\hbar \bar{u}_2}\right)^2 L^2 + \frac{3\pi}{4}\frac{T}{\hbar \bar{u}_1} L.$$

Отсюда при промежуточных температурах $\hbar\omega_{\min} \ll T \lesssim \Theta_D$ для поправки к объемному значению теплоемкости, отнесенной к единице объема $c = C/L^3$, получим

$$c(T) - c_b(T) = \frac{27\zeta(3)}{2\pi}\left(\frac{T}{\hbar \bar{u}_2}\right)^2 \frac{1}{L} + \frac{3\pi}{4}\frac{T}{\hbar \bar{u}_1}\frac{1}{L^2}.$$

Положительность поправки означает, что существует температура, выше которой $c > c_b$, и ниже которой $c < c_b$.

me. Dimensional quantization of phonons in sphere

The dimensional quantization of the phonon spectrum in small particles affects their specific heat capacity. To estimate the magnitude of the effect using the example of an isotropic elastic body in the form of a sphere with radius R with fixed edges. The possible change in elastic constants in small particles should be ignored.

Solution

(???? I have no idea, how to do it???)

13.2.7 Short Questions about Gases

HSE.2024.middle-2/4-exam.**3a/5**

Спектр изгибных фононов в двухслойных одноатомных кристаллах имеет вид $\varepsilon_p = \varkappa p^2 + \omega_0$. Вычислить вклад в теплоёмкость от таких фононов при низких температурах. Определить область низких температур.
Напоминание: на лекции был получен результат для свободной энергии системы идеальных бозонов с нулевым химическим потенциалом

$$F = TV\int \frac{d^2\boldsymbol{p}}{(2\pi)^2}\ln\left(1 - e^{-\beta\varepsilon_p}\right)$$

Solution

(approximate log by first term, then change variable and we have an integral for a method of steepest descent. if one does it accurately, there shouldn't be problems. I sketched the solution, there shouldn't be problems, I'll write it later maybe)

HSE.2024.middle-2/4-exam.**3b/5**

Спектр ε_p изгибных фононов в одноатомных кристаллах при наличии кривизны имеет вид $\varepsilon_p = \sqrt{\Delta^2 + \varkappa p^4}$. Вычислить вклад в теплоёмкость от таких бозонных квазичастиц при низких температурах. Определить область низких температур.
Напоминание: на лекции был получен результат для свободной энергии системы идеальных бозонов с нулевым химическим потенциалом

$$F = TV\int \frac{d^2\boldsymbol{p}}{(2\pi)^2}\ln\left(1 - e^{-\beta\varepsilon_p}\right)$$

Solution

(approximate log by first term, then change variable and we have an integral for a method of steepest descent. if one does it accurately, there shouldn't be problems. I sketched the solution, there shouldn't be problems, I'll write it later maybe)

МФТИ-дз.з.18 Сравнение теплоемкостей разных газов

Сравнить низкотемпературные зависимости теплоемкости идеальных бозе- и ферми-газов, черного излучения и твердого тела, парамагнетика и ферромагнетика, неидеального бозе-газа и, наконец, сверхпроводника.

Solution

Fermi gas:

$$C_V(T) = \frac{\pi^2}{2} \cdot N \cdot \frac{T}{\varepsilon_F} + \ldots$$

Для бозе-газа:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \approx 1.92 \cdot N \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2} \propto T^{3/2}$$

для черного тела:

$$C_V = \frac{16\sigma}{c} V T^3$$

Для твердого тела - закон Дебая:

$$C_V(T) = \frac{12\pi^4}{5} N \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \propto T^3$$

Для сверхпроводника:
(там график с скачком!)
теплоемкости диа и пара магнетиков:
(???)

(еще раз вернусь к задаче позже. В 1 части должны все графики быть, про которые тут речь идет. add comments, why these heat capacities are so?)

МФТИ-дз.у-3 Число состояний одноатомного больцмановского газа

Вычислить число состояний одноатомного больцмановского газа.

Solution.

По идее в теории уже решена задача. (??? с ходу не решаю??? хз, в чем суть, нужно доучивать больцмановские газы!!)

Пусть есть 1 частица в объеме V. Число точек в элементе 6-мерного фазового объема $dr^3 dp^3$ согласно правилу Бора-Зоммерфельда равно отношению этого объема к $(2\pi\hbar)^3$.

Пусть имеется частиц N частиц в объеме V. Состояние системы характеризуется точкой в $6N$ - мерном фазовом пространстве имеет объем

$$d\Gamma_\alpha = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} \frac{d^3 r_i d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3}$$

где $\alpha = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \ldots, \mathbf{r_N}, \mathbf{p_N})$. Тут фактор $N!$ - число перестановок N частиц, введен для того, чтобы все конфигурации частиц в $6N$-мерном фазовом пространстве, отличающиеся друг от друга лишь перестановками тождественных частиц, учитывались только один раз. Теперь сумма по состояниям имеет вид

$$\sum_\alpha F_\alpha = \int d\Gamma_\alpha F_\alpha$$

Полное число состояний - число точек в $6N$-мерном пространстве с энергией $E_\alpha = \sum\limits_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}$. имеет вид $\Gamma(E) = \sum\limits_{\alpha} \theta\left(E - E_\alpha\right)$, поэтому

$$\Gamma(E) = \int d\Gamma_\alpha \theta\left(E - E_\alpha\right) = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^{N} \frac{d^3 r_i d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} \theta\left(E - \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}\right)$$

Тут $\int d^3 r_i = V$, по приближенной формулы Стирлинга $N! \sim \left(\frac{N}{e}\right)^N$,

$$\Gamma(E) = \left(\frac{Ve}{N(2\pi\hbar)^3}\right)^N J_{3N}(E)$$

где $J_{3N}(E) = \int \prod_{i=1}^{N} d^3 p_i \theta\left(E - \sum\limits_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}\right)$ - объем 3n мерного шара радиусом p, по формуле матана $V_{3N}(p) = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} p^n \approx \left(\frac{2e\pi p^2}{3N}\right)^{3N/2}$, В итоге:

$$\Gamma(E) = \left(\frac{Ve}{N(2\pi\hbar)^3}\right)^N \left(\frac{4e\pi m E^2}{3N}\right)^{3N/2}.$$

МФТИ-дз.у-4 Число состояний N спинов

Вычислить число состояний системы N независимых спинов $1/2$.

Solution

Число состояний - число способов получить какое-то состояние системы.
(?? мб нужно более подробно условие написать?)
Система N спинов $S = \frac{1}{2}$, находящихся в магнит ном поле B, описывается гамильтонианом

$$H = -2\mu B \sum_{i=1}^{N} \left(s_i^z - \frac{1}{2}\right)$$

Тут энергия одного спина в магнитном поле $E = -2\mu B s^z$ где $\left(s^z = \pm\frac{1}{2}\right)$ сдвинута на константу, чтобы минимальная энергия была равна нулю. Если $(N-M)$ спинов находятся в основном состоянии $\left(s^z = 1/2\right)$, а M спинов - в возбужденном $(s^z = -1/2)$, то система имеет энергию $E = M\Delta E$, где $\Delta E = 2\mu B$. Числов состояний - число способов получения данной энергии системы:

$$\Delta\Gamma_M = \frac{N!}{M!(N-M)!} \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \left(\frac{e}{M}\right)^M \left(\frac{e}{N-M}\right)^{N-M} = \frac{N^N}{M^M (N-M)^{N-M}}$$

Где использована формула Стирлинга формуле Стирлинга $N! \approx (N/e)^N$.

Из этого выражения можно найти энтропию и другие характеристики. (??? почему бы это не проделать??? потом потренируюсь, пока не уверен, как это сделать?)

МФТИ-дз.у-5 число состояний N осцилляторов

Вычислить число состояний системы из N одинаковых независимых осцилляторов.

Solution

Число состояний - число способов получить какое-то состояние системы.
За вычетом энергии нулевых колебаний энергия системы равна

$$E = \Delta E \sum_{i=1}^{N} n_i, \quad \Delta E = \hbar\omega$$

где n_i - номер возбуждения i-того осциллятора. Это значение энергии может быть получено числом способов, которое следует из комбинаторики (?????? про это заново подумаю, пока не вижу, как так???)

$$\Gamma = \frac{(N+M-1)!}{(N-1)!M!} \approx \frac{(N+M)^{N+M}}{N^N M^M}$$

me.? Число состояний N больших спинов

Вычислить число состояний системы N независимых спинов $3/2$.

Solution

(???? пока точно не тот уровень, чтобы этим заниматься.)

13.2.8 General Problems about Gases: Derivation of Known Properties

МФТИ-дз.у-6 Неравновесная энтропия ферми- и бозе-газов

Получить выражения для неравновесной энтропии ферми- и бозе-газов. By the way, how does equilibrium one look like?

Энтропия ферми газа

Задача по теории, используем общую формулу для неравновесной энтропии, суммируем просто энтропию по состояниям. (??? see Pukhov!)

Вероятность произвольного состояния:

$$w_\alpha = w\left(u_{p_1}\right) \cdot w\left(u_{p_2}\right) \cdot w\left(u_{p_3}\right) \cdot ...$$

(????)

$$S = -\sum_x w_\alpha \ln w_\alpha = -\sum_{n_{p_1}} \sum_{n_{p_2}} \sum_{n_{p_3}} ...(w\left(u_{p_2}\right) w\left(u_{p_3}\right) \cdot ...)(\ln w(n_{p_1}) + \ln w(n_{p_2}) + ...)$$

$$S = -\sum_{n_{p_1}} w(n_{p_1}) \ln w(n_{p_1}) + ...$$

Для ферми газа $n_p = \{0, 1\}$

$$-\sum_{n_p} w(n_p) \ln w(n_p) = -w(n_{p_1}) \ln w(n_{p_1}) + w(n_{p_0}) \ln w(n_{p_0})$$

среднее число частиц с импульсом $p : \overline{n_p} = \sum\limits_{n_p} w(n_p) n_p = w(1_p)$

$$w(0_p) = 1 - \overline{n_p}$$

поэтому:

$$-\sum_{n_p} w(n_p) \ln w(n_p) = -(1 - \overline{n_p}) \ln(1 - \overline{n_p}) - \overline{n_p} \ln \overline{n_p}$$

В итоге энтропия для ферми газа равна:

$$S_F = -\sum_p \left((1 - \overline{n_p}) \ln(1 - \overline{n_p}) + \overline{n_p} \ln \overline{n_p} \right)$$

By the way, how does equilibrium one look like?

Энтропия бозе газа

Теперь то же для бозе-газа. Для него $n_p \in \{0, ...\infty\}$

Сумма $\left[-\sum\limits_{n_p} w(n_p)\ln(n_p)\right]$ принимает максимальное значение при заданном $\overline{n_p}$ при условии на функцию Лагранжа:

$$L = -\sum_{n_p} w(n_p)\ln(n_p) - \lambda_1 \sum_n nw(n) - \lambda_2 \sum_n w(n)$$

$$\frac{\partial L}{\partial w(n)} = -\ln w(n) - 1 - \lambda_1 n - \lambda_2$$

$$w(n) = \exp\left(-1-\lambda_1 n - \lambda_2\right)$$

$$\sum w_n = 1 \Rightarrow \exp\left(-1-\lambda_1 n - \lambda_2\right) = 1$$

$$\sum \exp\left(-1-\lambda_2\right) \sum_n \exp(-\lambda_1 n) = 1$$

$$\sum_n \exp\left(-\lambda_1 n\right) = \frac{1}{1-e^{-\lambda_1}} \Rightarrow \exp\left(-1-\lambda_2\right) = 1 - e^{-\lambda_1}$$

$$\bar{n} = \sum_n w(n) n = \exp\left(-1-\lambda_2\right) \sum_n n\exp\left(-\lambda_1 n\right) = \exp\left(-1-\lambda_2\right)$$

$$\left(-\frac{d}{d\lambda_1}\sum_n \exp\left(-\lambda_1 n\right)\right) = -\exp\left(-1-\lambda_2\right)\frac{d}{d\lambda_1}\frac{1}{1-e^{-\lambda_1}}$$

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\lambda_1}-1}$$

$$e^{-\lambda_1} = \frac{\bar{n}}{\bar{n}+1}$$

Поэтому после преобразований получаем: $w(n) = \frac{1}{\bar{n}+1}\left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1}\right)^n$, так что

$$\begin{aligned} S = -\sum_n w(n)\ln w(n) = \sum_n w(n)\left(\lambda_1 n + \lambda_2 + 1\right) = \\ = \sum_n w_n\left(\lambda_2+1\right) + \sum_n n w_n \lambda_1 = \left(\lambda_2+1\right) + \bar{n}\lambda_1 = \\ = \left(\bar{n}+1\right)\ln(\bar{n}+1) - \bar{n}\ln\bar{n} \end{aligned}$$

В итоге:

$$S = \sum_p \left[\left(1+\bar{n}_p\right)\ln\left(1+\bar{n}_p\right) - n_p \ln\overline{n_p}\right]$$

(?? что кстати с этой формулой делать. в 1 части укажу её!)

13.2.9 Other problems about gases 1

МФТИ-дз.у-7 Параметры ферми- и бозе-газов при $T = 0$

Вычислить основные термодинамические величины ферми- и бозе-газов при $T = 0$.

Параметры ферми газа

(!!еще раз считалки повторю, проделаю это потом без подглядок!)

Пользуемся основными формулами суммирования. У нас интеграл по состояниям идет от 0 до p_F, потому что только там распределение $f(p) = 1$, дальше $f(p) = 0$. Учитываем, что $(2s + 1) = 2$.

Число частиц:

$$N = \sum_p N_p = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} 4\pi p^2 dp = \frac{V}{3\pi^2\hbar^3} p_F^3$$

Энергия:

$$E = \sum_p (E_p n_p) = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} 4\pi p^2 dp = \frac{3}{5} N E_F$$

Давление: (??? ниже бред какой-то написан, пока не знаю, как такое делать???)

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{m} \frac{N^{\frac{5}{3}}}{V^{\frac{2}{3}}}\right) = \frac{1}{5}\left(3\pi^2\right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{m} n^{\frac{5}{3}} = \frac{2}{5} n E_F$$

Параметры бозе газа

(????? видно, нужно заново все решать!????)

$$E = 0, \Omega = 0, P = 0, \mu = 0, S = 0$$
$$\frac{h^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{y}} \approx T_C$$

МФТИ-дз.з.3 газ невзаимодействующих спинов (?)

Определить энтропию газа N невзаимодействующих спинов $\sigma = 1/2$ в магнитном поле при заданной энергии. Определить понятие температуры и показать, что она может быть отрицательной. Обсудить температурную зависимость теплоемкости. Сравнить с задачей о системе невзаимодействующих двухуровневых частиц.

Solution

Суть решения в том, что

Вспомним упражнение, в котором мы вычисляли число состояний для системы спинов. Это число оказалось равным

$$\Delta\Gamma = \left(\frac{N}{e}\right)^N \left(\frac{e}{M}\right)^M \left(\frac{e}{N-M}\right)^{N-M} = \frac{N^N}{M^M (N-M)^{N-M}}$$

Логарифм этой величины можно представить в форме

$$\sigma^* = \ln \Delta\Gamma = -N(n \ln(n) + (1-n)\ln(1-n))$$

Тут $n = \frac{M}{N} = \frac{E}{(N\Delta E)}$.

Введем температуру τ по определению: (????)

$$\frac{1}{\tau} := \frac{d\sigma}{dE} = \frac{1}{\Delta E} \ln\left(\frac{1-n}{n}\right) \frac{d^2\sigma}{dE^2} = -\frac{1}{N(\Delta E)^2 n(1-n)}$$

Обратим внимание, что с ростом среднего числа возбужденных спинов n от нуля до половины температура τ растет от нуля до бесконечности, а при дальнейшем возрастании числа n в интервале $1/2 < n < 1$ "температура" τ отрицательна.

Состояние с отрицательной температурой возможно только для систем с конечным числом всех состоя ний системы. В данном случае это число равно 2^N.

Исследуем зависимость теплоемкости. Для этого ее по определению посчитаем:

$$c(T) = \frac{dE}{dT} = \Delta E_N \frac{dn}{dT} = \frac{\Delta E^2 N \exp(\Delta E/T)}{T^2(1+\exp(\Delta E/T))^2}$$

Видим, что теплоемкость спадает по закону $c(T) \sim \exp\left(\frac{-\delta E}{T}\right), \quad T \to 0$; $c(T) \sim \frac{1}{T^2}, \quad T \to \infty$

МФТИ-дз.з.4 газ невзаимодействующих осцилляторов

Определить энтропию газа N невзаимодействующих осцилляторов при заданной энергии E. Получить связь между энергией и температурой T. Обсудить отличие температурного поведения теплоемкости от предыдущей задачи.

Solution

Суть решения в том, что

Из упражнения про осциллятор мы имеем значение числа состояний:

$$\frac{(N+M-1)!}{(N-1)!M!} \approx \frac{(N+M)^{N+M})}{N^N M^M}$$

Статистическая энтропия системы равен логарифму формулы выше:

$$\sigma = \ln \Delta\Gamma = N(-n\ln(n) + (1+n)\ln(1+n)), \quad n = \frac{M}{N}$$

здесь $n = M/N = E/(N\Delta E)$ - среднее число возбуждений, приходящихся на Один осциллятор. Производные статистической энтропии равны

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{1}{\Delta E}\ln\left(\frac{1+n}{n}\right)$$
$$\frac{d^2\sigma}{dE^2} = -\frac{1}{N(\Delta E)^2 n(1+n)}$$

Число состоя ний системы осцилляторов бесконечно, и состояния с отрицательной температурой отсутствуют.

МФТИ-дз.з.5 восприимчивость газа с моментом J (!!!!!)

Вычислить магнитную восприимчивость одноатомного парамагнитного газа $\chi(T)$ с моментом J.

Solution

Считаем статсумму, по ней свободную энергию, и, дифференцируя, получаем магнитный момент и восприимчивость.

Энергия одной частицы:

$$\varepsilon_n = g\mu_b H m, \qquad m \in \{-J, ..., J\}$$

Энергия N частиц:

$$E_n = \sum_{i=1}^{N} g\mu_b M m_i, \qquad n = \{m_1, ..., m_N\}$$

Статсумма факторизуется:

$$Z_N = \sum e^{-E_n/T} = \sum_{m_1,\dots,m_N} \exp\left(-\frac{g\mu_b H(m_1 + ...m_N)}{T}\right) =$$
$$= \left(\sum_{m_1} e^{-g\mu_b H m_1/T}\right)\left(\sum_{m_2} e^{-g\mu_b H m_2/T}\right)\cdots\left(\sum_{m_N} e^{-g\mu_b H m_N/T}\right) = \qquad \left(\sum_{m} e^{-g\mu_b H m/T}\right)^N \equiv Z_1^N$$

Определим $x := g\mu_s H/T$ и посчитаем каждый множитель

$$Z_1 = \sum_{m=-J}^{J} e^{-xm} = e^{xJ} + e^{x(J-1)\cdots + e^{-xJ}} = e^{-xJ}\left(1 + e^x ... + e^{2Jx}\right) = e^{-xJ}\cdot\frac{e^{(2J+1)x}-1}{e^x - 1} = \frac{e^{\left(J+\frac{1}{2}\right)x} - e^{-\left(J+\frac{1}{2}\right)_x}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} =$$
$$= \frac{\operatorname{sh}\left(J+\frac{1}{2}\right)x}{\operatorname{sh}\frac{x}{2}}$$

Свободная энергия

$$F = -T \ln Z_N = -TN \ln Z_1$$

Магнитный момент:

$$M = \left(-\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T,V,N} = \frac{TN}{Z_1}\frac{\partial Z_1}{\partial u} = \frac{TN}{Z_1} \cdot \frac{\partial Z_1}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial H} = \frac{TN}{Z_1} \cdot \frac{\partial Z_1}{\partial x} \cdot \frac{g\mu_b}{T}$$

(?? преобразования потом проверю и добавлю.)
Восприимчивость:

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right) = g\mu_b \left(\frac{\partial B(x)}{\partial H}\right) = \frac{(g\mu_b)^2}{T} B'_y(x)$$

При $T \gg g\mu_b H$ получаем $\chi \sim \dfrac{1}{T}$ - закон Кюри.
(проделаю потом матем, короче.)

МФТИ-дз.з.6 Изменение температуры парамагнитного газа

Вычислить для парамагнитного газа изменение температуры при адиабатическом изменении магнитного поля $(\partial T/\partial H)_S$, если его свободная энергия может быть представлена в виде $F = F_0(T) - (1/2)\chi(T)H^2$.

Solution

Суть решения в том, что крутим потенциалы. (?? заготовлю про них формулы!!!а то пока не догадаюсь, как решать через них!)

Из $dE = TdS - pdV + \mu dN - MdH$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H$$

Дальше преобразуем через якобианы

$$\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H = \frac{\partial(M,H)}{\partial(S,H)} = \frac{\partial(M,H)}{\partial(T,H)}\frac{\partial(T,H)}{\partial(S,H)} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \frac{T}{C_H}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \frac{T}{C_H}$$

Для парамагнитного газа, $M = \chi H$ и имеется закон Кюри $\chi = \frac{A}{T}$, поэтому $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = H\frac{\partial \chi}{\partial T} = -\frac{HA}{T^2}$. И в итоге:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{AH}{C_H T}.$$

МФТИ-дз.з.13. Теплоемкость двумерного вырожденного ферми-газа (!?!?)

Вычислить удельную теплоемкость двумерного вырожденного идеального ферми-газа.

Solution

Просто считаем энергию с помощью функции распределения и дифференцируем по температуре:

$$dN_p = g\bar{n}_p \frac{dp_x dp_y dV}{(2\pi\hbar)^2} = \frac{gVpdp}{2\pi\hbar^2\left(\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{T}\right)+1\right)}$$

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow pdp = md\varepsilon$$

$$dN_\varepsilon = \left(\frac{gm}{2\pi\hbar^2}\right) V \frac{d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1} = \left(\frac{gm}{2\pi\hbar^2}\right) VT \frac{dx}{e^{x-y}+1}$$

$$E = \left(\frac{gm}{2\pi\hbar^2}\right) VT^2 \int\limits_0^\infty \frac{xdx}{e^{x-y}+1} \approx \left(\frac{gm}{2\pi\hbar^2}\right) VT^2 \left(\left(\frac{\mu^2}{2T^2}\right) + \frac{\pi^2}{6}\right)$$

(?????)

$$C = \frac{1}{V}\frac{dE}{dT} = \left(\frac{gm}{2\pi\hbar^2}\right)\frac{\pi^2}{3}T$$

МФТИ-дз.з.14 Теплоемкость черного излучения (??)

Вычислить теплоемкость черного излучения.

Solution

Считаем свободную энергию, по ней энергию через Гиббса-Гельмгольца, и дифференцируем. (?? почему сразу бы не продифф-ть???)

$\mu = 0; \quad \bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k}{T}\right)-1}; \quad g = 2\frac{V4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = 2\frac{V4\pi\omega_k^2 d\omega_k}{(2\pi c)^3},$

$$dN_\omega = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/T)-1}\frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$$

Получаем формулу Планка:

$$dE_\omega = \hbar\omega dN_\omega = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/T)-1}\frac{V\hbar\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3}$$

$$F = T\sum_k \ln\left[1-\exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{T}\right)\right] = T\frac{V}{\pi^2 c^3}\int\limits_0^\infty \omega^2 \ln\left[1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right)\right] d\omega$$

$x := \hbar\omega/T$ и интегрируя по частям,

$$F = -\frac{VT^4}{3\pi^2\hbar^3 c^3}\int\limits_0^\infty \frac{x^2 dx}{\exp(x)-1} = -\frac{VT^4}{3\pi^2\hbar^3 c^3}\cdot\frac{\pi^4}{15} = -\frac{\pi^2 VT^4}{45\hbar^3 c^3} = -\frac{4\sigma}{3c}VT^4$$

$$\sigma := \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^2} = 5.67\cdot 10^{-5}\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{s}^3\mathrm{K}^4}$$

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4\sigma}{c}VT^4$$

$$C_V = \frac{16\sigma}{c}VT^3$$

МФТИ-дз.у-15 Вклад прямого и обменного взаимодействия

Вычисляя первую поправку термодинамической теории возмущений, найти вклад прямого и обменного взаимодействия для ферми- и бозе-частиц. Сравнить результаты.

Solution для ферми частиц

Solution для бозе частиц

Сравнение

МФТИ-дз.з.15 Акустические фононы

Найти равновесную плотность и теплоемкость акустических фононов в кристалле при температурах выше и ниже дебаевской

Solution

Суть решения в том, что

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2}\left(\mathbf{p}_{\mathbf{k}}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{q}_{\mathbf{k}}^2\right) = \sum_{\mathbf{k},\ 3\ \text{поляризац.}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^{+}\hat{a}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2}\right)$$

Для акустических мод колебаний $\omega_{\mathrm{k}} = v_{l,t} \cdot k$, поскольку при низких температурах в системе возбуждаются состояния с минимальными частотами. У звука в кристалле есть две поперечные моды со скоростью звука v_t и одна продольная со скоростью звука v_l, так что плотность числа состояний

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right) \equiv \frac{3}{2} \cdot \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 v^3}$$

$$v: \qquad \frac{3}{v^3} = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}$$

Поскольку фононы являются возбуждениями не пустого пространства, а коллективными колебаниями «пустого» кристалла, состоящего из N атомов, существует важное отличие их одночастичных состояний от фотонов. В $\mathbf{k}$ -пространстве фононные состояния занимают только конечную сферу Дебая с радиусом k_D. Действительно, число степеней свободы кристалла равно числу его атомов $3N$, значит столько же «точек» одночастичных состояний должно быть в сфере Дебая:

$$\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \cdot \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N$$

$$\omega_D := ck_D = v\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$

Физически, длина волны фонона не может быть меньше постоянной решётки $a = (V/N)^{1/3}$, а его частота, соответственно, должна быть меньше дебаевской $\omega \le 2\pi v/a \sim \omega_D$. Тогда

$$E(T) = \int_0^{\omega_D} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} d\omega = \frac{3VT^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \cdot \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Энергия $E(T)$ существенно зависит от величины температуры Дебая $\Theta_D = \hbar\omega_D$.

При низких температурах $T \ll \Theta_D$, $\Theta_D/T \approx \infty$, и фононный газ ведёт себя так же, как тепловое излучение. Для его теплоемкости получаем закон Дебая:

$$C_V(T) = \frac{12\pi^4}{5} N \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \propto T^3$$

При высоких температурах $T \gg \Theta_D$ все состояния сферы Дебая заполнены, и мы получаем закон равнораспределения по степеням свободы Дюлонга-Пти:

$$C_V = 3N$$

МФТИ.Суслов.кр2.вар-В.3 Теплоемкости газа Ван-дер-Ваальса

Для газа, описываемым уравнением Ван-дер-Ваальса $\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NT$, где P, V, N и T - стандартные термодинамические параметры, a и b - константы соответствующих размерностей, найти $C_P - C_V$.

Solution

Суть решения в том, что

(?? забыл, как это делается....)

13.3 Problems about Fluctuations

13.3.1 Problems about typical fluctuations in abstract systems 1

Б-3.1.19 Fluctuation of typical thermodynamic variables

Найти средние квадраты термодинамических флуктуаций основных термодинамических величин: давления, объема, температуры, энтропии и корреляции между ними.

Solution

(по идее уже эту задачу я решал, у меня есть задача, где все вообще флуктуации посчитаны. Но перерешаю тоже)

Для вычисления средних значений прежде всего необходимо найти функцию вероятности для флуктуаций термодинамических величин. С этой целью рассмотрим среду, ограниченную объемом V_0, в котором находится N_0 частиц при температуре T_0 и давлении P_0. Среда может обмениваться энергией с термостатом, так что ее энергия не сохраняется. Пусть в объеме $V' \ll V_0$. который занимают N' частиц, изменились давление, температура, энтропия и другие возможные величины, но полное число частиц в среде N_0 и полный объем среды V_0 не изменились. Изменение энергии в среде, связанное с флуктуацией, равно

$$U = E_1 - E_0 = \varepsilon\left(v', s'\right) N' + \varepsilon(v, s) N - \varepsilon\left(v_0, s_0\right) N_0.$$

где $\varepsilon', \varepsilon$ представляют энергию в области флуктуации объемом V' и вне ее - объемом $V_0 - V'$. Соответственно, v', v, v_0 - удельные объемы частиц в области флуктуации, вне ее и в исходной среде. То же самое

относится и к удельным энтропиям s', s, s_0, отнесенным к одной частице. Используя сохранение полного числа частиц и полного объема:

$$N_0 = N' + N. \quad V_0 = V' + V.$$

будем иметь

$$U = \left(\varepsilon' - \varepsilon_0\right) N' + \left[\varepsilon(v, s) - \varepsilon\left(v_0, s_0\right)\right] N.$$

В силу $N' \ll N_0$ и $V'' \ll V_0$ мы можем разложить разность энергий во втором слагаемом. Воспользовавшись тем, что $d\varepsilon(v, s) = Tds - Pdv$. найдем

$$U = \Delta E + T_0\left(s - s_0\right) N - P_0\left(v - v_0\right) N.$$

где ΔE - изменение энергии N' частиц, которые занимают объем V''. Из сохранения объема $N_0 v_0 = Nv + N'v'$ имеем

$$N\left(v - v_0\right) = -N'\left(v' - v_0\right) = -\Delta V.$$

где ΔV - изменение объема, связанногос N' частицами. Что касается энтропии, то в силу второго закона термодинамики, ее полная величина не обязана сохраняться и может увеличиваться, т.е.

$$sN + s'N \geqslant s_0 N_0, \quad \text{или} \quad \left(s - s_0\right) N \geqslant -\left(s' - s_0\right) N' = -\Delta S,$$

где ΔS - изменение энтропии, связанное с флуктуацией N' частиц. Таким образом, энергия флуктуации удовлетворяет следующему неравенству:

$$U \geqslant U_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V$$

Флуктуации, которые происходят с сохранением энтропии, т.е. достаточно медленно, адиабатически, без диссипации энергии, мы будем называть термодинамическими флуктуациями. Им соответствует энергия (минимальная работа) $U = U_{\min}$, которая выражается только через термодинамические функции среды. В реальности всегда есть диссипация энергии, которая зависит от скорости изменения параметров флуктуации, например, объема флуктуации $V' = V''(t)$, и тогда $U - U_{\min} \propto \propto \left(dV'/dt\right)^2 > 0$. Как минимум здесь должна возникнуть вторая степень производной, чтобы увеличивалась энтропия и была положительной диссипация энергии независимо от направления процесса. Вероятности нетермодинамических флуктуаций зависят от конкретного типа процесса, а также и от кинетических диссипативных коэффициентов среды, например, вязкости, теплопроводности. Для термодинамических флуктуаций результаты носят универсальный характер.

Ниже мы уберем индекс ноль у всех величин, стоящих перед флуктуациями, и представим минимальную энергию $U_{\min}$ в удобном для вычислений симметричном виде по флуктуирующим переменным, которые все равноправны. Считая флуктуации малыми по сравнению со средним значением самой флуктуирующей величины, мы будем пренебрегать всеми членами выше второго порядка по отклонениям от средних величин. Рассматривая ΔE, как функцию энтропии и объема, разложим ΔE в $U_{\min}$ по отклонениям ΔS и ΔV:

$$U_{\min} = \frac{\partial E}{\partial S}\Delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\Delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\Delta S \Delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)^2 - T\Delta S + P\Delta V =$$
$$= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\Delta S + \frac{\partial T}{\partial V}\Delta V\right)\Delta S - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial P}{\partial S}\Delta S + \frac{\partial P}{\partial V}\Delta V\right)\Delta V = \frac{1}{2}(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V).$$

Для термодинамической устойчивости среды относительно флуктуаций необходимо выполнение условия

$$U_{\min} = \frac{1}{2}(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V) > 0$$

Вероятность найти среду с энергией термодинамической флуктуации, равной $U_{\min}$, будет определяться распределением Гиббса:

$$W \propto \exp\left(-\frac{U_{\min}}{T}\right) \propto \exp\left(-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2T}\right)$$

Предэкспоненциальный множитель проще находить из условия нормировки полной вероятности на единицу.

а) Флуктуации энтропии и давления.

Выберем в качестве независимых переменных S и P. Тогда

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P = \frac{T}{C_P}\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P$$
$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P$$

Здесь C_P - теплоемкость при постоянном давлении, и мы учли с помощью определения и перестановки смешанных производных от энтальпии W, что $(\partial V/\partial S)_P = \partial^2 W/\partial S \partial P = (\partial T/\partial P)_S$. Члены с $\Delta S \Delta P$ сокращаются, и в результате для распределения вероятности имеем

$$W(\Delta S, \Delta P) = A \exp\left[\frac{(\partial V/\partial P)_S}{2T}(\Delta P)^2 - \frac{1}{2C_P}(\Delta S)^2\right]$$

Постоянная может быть определена из условия нормировки плотности вероятности $W(\Delta S, \Delta P)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(\Delta S, \Delta P) d(\Delta S) d(\Delta P) = 1$$

Для средних флуктуацнй энтропии и давления, согласно

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 W(x,y) dx dy \quad \text{н} \quad \langle xy \rangle = \int xy W(x,y) dx dy.$$

находим

$$\left\langle (\Delta S)^2 \right\rangle = C_p, \quad \left\langle (\Delta P)^2 \right\rangle = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S. \quad \langle \Delta S \Delta P \rangle = 0.$$

Из последнего соотношения видно, что термодинамические флуктуации давления и энтропии происходят независимо друг от друга, а из положительности первых двух следуют необходимые условия термодинамической устойчивости среды на теплоемкость $C_P > 0$ и адиабатическую сжимаемость $(\partial P/\partial V)_S < 0$. С учетом того, что плотность $\rho \sim 1/V$, последнее неравенство эквивалентно положительности квадрата скорости звука $(\partial P/\partial \rho)_S > 0$.

б) Флуктуации температуры и объема.

Выбирая в качестве независимых переменных T и V, имеем

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V,$$
$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V.$$

Здесь C_V - теплоемкость при постоянном объеме, и мы учли с помощью определения и перестановки смешанных производных от свободной энергии F, что $(\partial S/\partial V)_T = \partial^2 F/\partial T \partial V = (\partial P/\partial T)_V$. Члены с $\Delta T \Delta V$ сокращаются и в результате для распределения вероятности имеем

$$W(\Delta T, \Delta V) \propto \exp\left[\frac{(\partial P/\partial V)_T}{2T}(\Delta V)^2 - \frac{C_V}{2T^2}(\Delta T)^2\right].$$

Отсюда, аналогично, найдем для средних флуктуаций температуры и объема:

$$\left\langle (\Delta T)^2 \right)\rangle = \frac{T^2}{C_V}, \quad \left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle = -T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T'} \quad \langle \Delta T \Delta V \rangle = 0.$$

Последнее равенство означает, что температура и объем являются термодинамически независимыми переменными, подобно паре - давление и энтропия, и флуктуируют независимо друг от друга. Необходимые условия термодинамической устойчивости среды подразумевают положительность C_V, т. е. $C_V > 0$, и отрицательность изотермической сжимаемости $(\partial \mathrm{V}/\partial \mathrm{P})_\tau < 0$.

В нашем рассмотрении мы не учитывали члены третьего и более высоких порядков по отклонениям. Для этого, по крайней мере, необходимо, чтобы средние квадраты флуктуаций были много меньше квадрата самой величины, например, $\left((\Delta T)^2\right\rangle \ll T^2$, т.е.

$$\frac{\left((\Delta T)^2\right)}{T^2} = \frac{1}{C_V} \sim \frac{1}{N} \ll 1.$$

Таким образом, относительная флуктуация термодинамических величин обратно пропорциональна корню из числа частиц N.

в) Корреляции термодинамических переменных.

Для примера рассмотрим корреляционные средние $\langle \Delta V \Delta P \rangle$ и $\langle \Delta S \Delta T \rangle$. Итак, имеем

$$\Delta P \Delta V = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T \Delta V$$

Усредняя по флуктуациям и учитывая, что $\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$, получим

$$\langle \Delta P \Delta V \rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left((\Delta V)^2\right) = -T$$

Аналогично находим

$$\langle \Delta S \Delta T \rangle = T$$

Б-3.1.20 Флуктуации числа частиц

Найти средний квадрат термодинамических флуктуаций числа частиц и корреляцию между флуктуациями химического потенциала и числа частиц.

3.1.20.

Обобщение минимальной энергии (минимальной работы) $U_{\min}$, рассмотренной в предыдушей задаче, на случай флуктуации числа частиц N дается выражением

$$U_{\min} = \Delta E - T\Delta S + P\Delta V - \mu \Delta N = \frac{1}{2}(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N)$$

где μ - химический потенциал. Переменные температура, объем, число частиц - термодинамически независимы и флуктуируют независимо друг от друга. Поэтому средний квадрат флуктуации числа частиц можно вычислить, считая температуру и объем постоянными. Тогда минимальная энергия будет равна

$$U_{\min} = \Delta F - \mu \Delta N$$

где $F = E - TS$ - свободная энергня. После разложения флуктуации свободной энергии ΔF при постоянных T и V до второго порядка, найдем, что вероятность флуктуации $W(\Delta N)$ пропориональна следующей гиббсовской экспоненте:

$$W(\Delta N) \propto \exp\left[-\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T.V}(\Delta N)^2\right]$$

Отсюда сразу находим, что

$$\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = \frac{T}{(\partial\mu/\partial N)_{T\cdot V}}.$$

Пользуяеь тем, что $\Delta\mu = (\partial\mu/\partial N)_{\tau V}\Delta N$ при постоянных T и V, получаем, что переменные μ и N - термодинамически зависимые переменные, и

$$\langle \Delta\mu\Delta N\rangle = T.$$

Б-3.1.21 Квадрат флуктуации и отклик

Линейный отклик системы на внешнее малое воздействие $V = -qf$, где q - обобщенная координата, а f - возмущающая сила, можно описать с помощью восприимчивости χ, которая определяется как производная среднего значения координаты $\langle q\rangle$ по возмущающей силе согласно $\chi := \frac{\partial\langle q\rangle}{\partial f}$ В термодинамически равновесных системах средний квадрат флуктуации координаты $\left\langle (\Delta q)^2 \right\rangle$ и восприимчивость χ взаимосвязаны друг с другом. При достаточно высоких температурах $T \gg \hbar\omega$, где ω - характерные частоты возбуждений в системе, термодинамические флуктуации можно считать классическими, и соотношение между $\left\langle (\Delta q)^2 \right\rangle$ и χ существенно упрощается. Найти соотношение между $\left\langle (\Delta q)^2 \right\rangle$ и χ, предполагая термодинамические флуктуации в системе классическими.

Solution

(??)

Статистическая сумма определяется гамильтонианом $H(p,q) = H_0(p,q) - qf$ и имеет вид

$$Z_{ks}(f) \sim \int dpdqe^{-(H_0 - qI)/T}.$$

Дифференцируя свободную энергию $\widetilde{F}(f)$ по f, находим

$$\frac{\partial\tilde{F}}{\partial f} = -T\frac{\partial \ln Z_{ka}}{\partial f} = -T\frac{\partial Z_{ks}/\partial f}{Z_{ka}} = -\langle q\rangle.$$

$$\chi = \frac{\partial\langle q\rangle}{\partial f} = -\frac{\partial^2\widetilde{F}}{\partial f^2} = T\left[\frac{1}{Z_{xa}}\frac{\partial^2 Z_{xn}}{\partial f^2} - \left(\frac{1}{Z_{ks}}\frac{\partial Z_{kn}}{\partial f}\right)^2\right] = T\frac{\left\langle q^2\right\rangle - \langle q\rangle^2}{T^2} = \frac{\left\langle (\Delta q)^2\right\rangle}{T}.$$

Отсюда получаем искомое соотношение:

$$\left\langle (\Delta q)^2\right\rangle = T_\chi,$$

которое представляет собой одно из утверждений флуктуационно-диссипационной теоремы для термодинамически равновесных классических систем.

Этот результат может получен и с использованием понятия а минимальной энергии флуктуации $U_{\min}$ из предыдуших задач. Обозначим для удобства $Q = \langle q\rangle$. Тогда для дифференцнала потенциала $\widetilde{F}(f)$ имеем $d\widetilde{F}(f) = -Qdf$. Сопряженный потенциал $F(Q)$ вводится согласно $F(Q) = F + Qf$, и его дифференциал равен $dF(Q) = fdQ$. Минимальная энергия или минимальная работа при флуктуации термодинамической переменной Q будет равна

$$U_{\min} = \Delta F(Q) - f\Delta Q \approx \frac{\partial F}{\partial Q}\Delta Q - f\Delta Q + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 F}{\partial Q^2}(\Delta Q)^2 = \frac{1}{2}\frac{\partial f}{\partial Q}(\Delta Q)^2 = \frac{(\Delta Q)^2}{2\chi}.$$

Последнее соотношение после усреднения с гауссовой экспонентой $-(\Delta Q)^2/2T\chi$ даст то же равенство $\left\langle (\Delta Q)^2\right\rangle = T\chi$, где $\chi^{-1} = \partial^2 F/\partial Q^2$.

Аминов-7.1. Флуктуации энергии

Найти средний квадрат флуктуации энергии (взяв в качестве независимых переменных τ и V).

Solution

(???)

1. $\left\langle \Delta E^2\right\rangle = C_V\tau^2 - \tau(\partial V/\partial p)_\tau\left\{p - \tau(\partial p/\partial\tau)_V\right\}^2$.

Аминов-7.2. Типичные корреляторы

Найти $\langle \Delta p \Delta \tau \rangle, \langle \Delta p \Delta V \rangle, \langle \Delta \sigma \Delta V \rangle, \langle \Delta \sigma \Delta \tau \rangle$.

Solution

(???)

2. $\frac{\tau^2}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V, -\tau, \tau\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p, \tau$.

Аминов-7.3. Флуктуации энтальпии

Найти средний квадрат флуктуации энтальпии (независимые переменные p и σ).

Solution

(???)

3. $\left\langle \Delta H^2 \right\rangle = C_p \tau^2 - \tau V^2 (\partial p / \partial V)_\sigma$.

13.3.2 Problems about typical fluctuations in abstract systems 2

Аминов-7.4. Флуктуации числа частиц

Найти средний квадрат флуктуации числа частиц в заданном объеме; рассмотреть случай идеального газа.

Solution

(???)

4. $\left\langle \Delta N^2 >= \tau (\partial N / \partial \mu)_{\tau, V}, N \right.$.

Аминов-7.5. Флуктуации чисел заполнения

Найти средние квадратичные флуктуации чисел заполнения в ферми- и бозе-газах.

Solution

(???)

5. $< \Delta n^2 >= n(1 \mp n)$.

Аминов-7.7. $< \Delta E \Delta N >$

Найти $< \Delta E \Delta N >$ для системы, описываемой большим каноническим распределением.

Solution

(???)

7. $\langle \Delta E \Delta N >= \tau (\partial E \partial \mu)_\tau$.

13.3.3 Problems about Fluctuations in Physical Setups 1

Аминов-7.11. Флуктуация струны

Найти средний квадрат флуктуационного отклонения точек натянутой струны. Сила натяжения струны равна F, длина струны l. Определить также среднее значение произведения флуктуационных смещений двух различных точек струны.

Solution

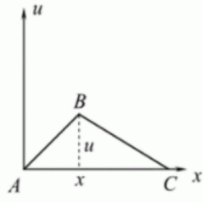
(???)

11. Для точки на расстоянии x от начала струны $< y^2 >= x(l-x)\tau/Fl$. $< y_1 y_2 >= x_1\,(l-x_2)\,\tau/Fl$.

Solution

(???)

Из рис. 23 видно, что удиинение струны при ес (???) деформации на участке AB равно $\sqrt{x^2+u^2}-x$, а на участке BC $-\sqrt{(l-x)^2+u^2}-(l-x)$. Следовательно, раббта $A_{\min}$, необходимая для того, чтобы привести струну в положение, показанное на рисунке, равна



$$A_{\min} = F\left\{\left(\sqrt{x^2+u^2}-x\right)+\sqrt{(l-x)^2+u^2}-(l-x)\right\}.$$

Поскольку при флуктуациях отклонения струны от положения равновесия невелики, то $u/x << 1$ и $u/(l-x) << 1$, тогда

$$\sqrt{x^2+u^2} = x\sqrt{\left(\frac{u}{x}\right)^2+1} = x\left(1+\frac{1}{2}\frac{u^2}{x^2}\right) = x+\frac{u^2}{2x}$$

$$\sqrt{(l-x)^2+u^2} = l-x+\frac{u^2}{2(l-x)}.$$

Следовательно, работа определяется соотношением

$$A_{\min} \approx \frac{Fu^2 l}{2x(l-x)}$$

а вероятность флуктуации, вызывающей такую деформацию струны, равна

$$dw(u) = Ce^{-\frac{A_{\min}}{kT}} = Ce^{-\frac{Fhu^2}{2kT(l-x)}}du = Ce^{-\beta u^2}du,$$

где $\beta = Fl/2kTx(l-x)$, постоянная C определяется условием нормировки

$$C = 1/\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta u^2}du = 1/\sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}.$$

Тогда

$$\overline{u^2} = C\int\limits_{-\infty}^{\infty} u^2 dw(u) = C\int\limits_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-\beta u^2}du = C\frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} = \frac{1}{2\beta} = \frac{kTx(l-x)}{Fl}.$$

known. String's fluctuation

Elastic string of length L with a line tension k is inequilibrium at the temperature T. Please find mean-square fluctuation $\langle y^2(x)\rangle$ as function of $x \in \left(-\frac{L}{2}, +\frac{L}{2}\right)$.

Solution

(write solution by LL5 method and discuss it here!!)

Feigelman.RealExam.th.2024.2/4. Fluctuation of a membrane

Thin elastic membrane of radius R and thickness $a \ll R$, with a surface tension σ is in equilibrium with thermal bath at the temperature T. External circular boundary is fixed: $z(r = R) = 0$. Find mean-square fluctuation $\langle z^2(0)\rangle$ in the center of the membrane.

Assume that fluctuations are sufficiently weak to be treated in Gaussian approximation, and provide the condition when it is possible to do so.

Solution

(ok, I need to study PDE better and then come to this problem)

me. Флуктуация x^4 струны (????)

Найти среднюю четвертую степень флуктуационного отклонения точек натянутой струны. Сила натяжения струны равна F, длина струны l. Определить также среднее значение произведения флуктуационных смещений двух различных точек струны.

Solution

(??? интересно применить методы для специально усложненной задачи, см наверное раздел из Кубо про это. я пока не знаю, как это сделать, нужно додумать тему)

Аминов-7.6. Флуктуации электронов проводимости

Определить средний квадрат флуктуации числа электронов проводимости в металле при температурах, малых по сравнению с температурой Ферми.

Solution

(???)

6. $\langle \Delta N^2 \rangle = \frac{V}{\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{m\tau}{\hbar^2} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}$.

Аминов-7.8. Флуктуации скорости тела

Найти средний квадрат флуктуации скорости тела.

Solution

(???)

8. $< \Delta v_\alpha^2 >= \tau/m$.

Аминов-7.9. Флуктуации скорости электрона

Найти средний квадрат флуктуации скорости электрона в полностью вырожденном электронном газе.

Solution

(???)

9. $v_F^{2/5}$.

Аминов-7.10. Флуктуация маятника

Найти средний квадрат флуктуационного отклонения от вертикали для математического маятника.

Solution

(???)

10. $<\varphi^2>=\tau/mgl$.

Аминов-7.12. Флуктуация осциллятора

Вычислить среднюю квадратичную флуктуацию энергии линейного гармонического осциллятора частоты ω. Рассмотреть классический и квантовый осцилляторы.

Solution

(???)

12. $(\hbar\omega/2)^2/\sinh^2(\hbar\omega/2\tau), \tau^2$.

13.3.4 Problems about Fluctuations in Physical Setups 2

Аминов-7.13. Флуктуация излучения

Найти средний квадрат флуктуации энергии черного излучения в заданном интервале частот.

Solution

(???)

13. $\left\langle \Delta E^2_{\Delta\omega} >= \hbar\omega E_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2 c^3}{V\omega^2\Delta\omega} E^2_{\Delta\omega}\right.$.

Аминов-7.14. Флуктуация N спинов

Рассмотреть флуктуации энергии в системе N независимых спинов $S = 1/2$ в магнитном поле $\boldsymbol{B}$ (магнитный момент частицы равен $2\mu_{\mathrm{B}}\boldsymbol{s}$,). Вычислить $<n^2>$, где $n = N_+ - N_-, N_+, N_-$ - числа частиц с магнитным моментом, ориентированным вдоль и против поля $\boldsymbol{B}$.

Solution

(???)

14. $<\Delta E^2>=N\mu_B^2 B^2/\cosh^2(\mu_B B/\tau)\,; \quad <n^2>=N+N(N-1)\tanh^2(\mu_B B/\tau)$.

Аминов-7.15. Флуктуации осциллятора

Вычислить функцию корреляции и спектральную функцию для координат квантового линейного гармонического осциллятора частоты ω и массы m. Найти средний квадрат координаты и рассмотреть классический предел.

Solution

(???)

15. $\langle x(t)x(t+\tau)\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\left\{e^{i\omega t}(\bar{n}+1)+e^{-i\omega t}\bar{n}\right\}$.

Аминов-7.16. Определение обобщенных сил

Найти потоки и обобщенные силы, связанные кинетическими коэффициентами, удовлетворяющими соотношениям взаимности Онзагера, в системе с градиентами температуры, электрического и химического потенциалов.

Solution

(???)

МФТИ-дз.з.7 Куча флуктуаций (?????)

Найти флуктуации
$\overline{\Delta E^2}$, $\overline{\Delta N^2}$, $\overline{\Delta S^2}$, $\overline{\Delta P^2}$, $\overline{\Delta S \Delta P}$, $\overline{\Delta V \Delta P}$, $\overline{\Delta S \Delta T}$, $\overline{\Delta T^2}$, $\overline{\Delta V^2}$, $\overline{\Delta T \Delta V}$, $\overline{\Delta T \Delta P}$, $\overline{\Delta S \Delta V}$.

Solution

Используя гауссову теорию флуктуаций, выразим в формуле $w \sim \exp \frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}$ величины ΔS и Δp через флуктуации независимых переменных V и T :

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T$$
$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T$$

Из $dF = -SdT - pdV$ имеем $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.
Известно, что $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$.
Получаем

$$\Delta S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V + \frac{C_V}{T} \Delta T$$

Теперь выражение для плотности вероятности w после подстановки найденных выражений для ΔS и Δp принимает гауссов вид в переменных V и T :

$$w \sim \exp\left[-\frac{C_V}{2kT^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right]$$

Из 8.1.10 видно, что плотность вероятности распалась на произведение...
Это означает, что флуктуации температуры и объема статистически Независимы:

$$\langle \Delta V \Delta T \rangle = 0$$

Сравнивая 8.1.10 с соотношением $\left\langle x^2 \right\rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 w(x) dx = \alpha^{-1}$ находим

$$\left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle = \frac{kT^2}{C_V}$$
$$\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Для вычисления средних значений комбинаций, содержащих одну из выбранных независимых переменных, удобно выразить флуктуации второй величины через ΔV и ΔT. Тогда получим, например, для $\langle \Delta T \Delta p \rangle$

$$\langle \Delta T \Delta p \rangle = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \langle \Delta T \Delta V \rangle + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle$$

Подставляя сюда соотношения выше, найдем

$$\langle \Delta T \Delta p \rangle = \frac{kT^2}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Аналогично

$$\langle \Delta V \Delta p \rangle = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \langle \Delta V \Delta T \rangle$$

Подставляя $\left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle$ и $\langle \Delta V \Delta T \rangle = 0$ имеем

$$\langle \Delta V \Delta p \rangle = -kT$$

Далее,

$$\langle \Delta S \Delta V \rangle = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \langle\, (\Delta V)^2 \rangle + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \langle \Delta V \Delta T \rangle = \\ = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = kT \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Для вычисления флуктуации $\left\langle (\Delta S)^2 \right\rangle$, $\left\langle (\Delta p)^2 \right\rangle$, и $\langle \Delta p \Delta S \rangle$, можно выразить их через ΔV и ΔT. Например,

$$\left\langle (\Delta S)^2 \right\rangle = \left\langle \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V + \frac{C_V}{T} \Delta T \right]^2 \right\rangle$$

Раскрывая квадрат суммы и учитывая формулы других флуктуаций найдем

$$\left\langle (\Delta S)^2 \right\rangle = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T kT + \frac{C_V^2}{T^2} \frac{kT^2}{C_V}$$

Учитывая соотношение

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

окончательно получаем

$$\left\langle (\Delta S)^2 \right\rangle = kC_p$$

Аналогично

$$\left\langle (\Delta p)^2 \right\rangle = \left\langle \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T \right]^2 \right\rangle = -kT \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \frac{kT^2}{C_V}$$

С помощью 13.3.4 имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 = -\frac{C_p - C_V}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

Подставим это выражение в 13.3.4 и приведем подобные члены:

$$\left\langle (\Delta p)^2 \right\rangle = -kT \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -kT \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

Наконец,

$$\langle \Delta p \Delta S \rangle = \left\langle \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T \right] \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V + \frac{C_V}{T} \Delta V \right] \right\rangle = \\ = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle + \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle$$

Подставляя сюда $\left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle$ и $\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle$ приходим к равенству

$$\langle \Delta p \Delta S \rangle = 0$$

13.4 Questions and problems for checking understanding

13.4.1 Questions about understanding basics of statistical physics

Вопросы на понимание ансамблей

Аминов-1. Проиллюстрировать закон возрастания энтропии на примере контакта двух спиновых систем $S = 1/2$ с начальной конфигурацией $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \mid \downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$.

Аминов-2. Какая отрицательная температура является наиболее горячей?

3. Написать большое каноническое распределение и большую статсумму с использованием обозначения λ для абсолютной активности.

4. Как выглядит большое каноническое распределение для двухкомпонентной системы?

5. Чему равно значение $f(\varepsilon)$ на уровне Ферми?

6. Пусть имеются три двукратно вырожденных уровня энергии. Сколько существует способов размещения на них трех электронов?

7. Почему малы вероятности больших флуктуаций?

8. В чем заключается аномальный характер спиновой системы?

9. Чему равно значение энтропии на один спин $S = 1$ в пределе бесконечно больших температур?

10. Перечислите свойства химического потенциала.

11. В чем состоит принцип эквивалентности равновесных ансамблей?

Аминов-12. Какие величины не флуктуируют в микроканоническом ансамбле?

13.4.2 Problems for checking advanced level of knowledge

(I am currently not sure that these are the best, maybe I'll put another problems here)

13.4.3 Questions about checking knowledge

(!!!I'll put some big computationally problems to the theotetical sections)

Пухов-доп.вопр.18. Fermions in a 3D harmonic trap

Вычислите энергию ε_F Ферми N атомов идеального ферми-газа, находящегося в трехмерной гармонической ловушке $U(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2/2$. Какова точность Вашего расчета?

Пухов-доп.вопр.19. Dimesions of Bose condenstaion in a trap

При какой размерности задачи $D = 1, 2, 3$ возможна бозе-конденсация $N \gg 1$ атомов в гармонической ловушке $U(\mathbf{r}) = m\omega^2 r^2/2$? Кратности вырождения n-го уровня D-мерного осциллятора равны $g_{1D} = 1$, $g_{2D} = n + 1$ и $g_{3D} = (n + 1)(n + 2)/2$ соответственно.

Пухов-доп.вопр.20. Plots of Bose gas

Нарисуйте изотерму, изобару и изохору идеального бозе-газа. Укажите характерные величины и асимптотики.

Пухов-доп.вопр.21. Plots of Fermi gas

Нарисуйте изотерму, изобару и изохору идеального ферми-газа. Укажите характерные величины и асимптотики.

Пухов-доп.вопр.22. Pressure-density of Fermi gases

Вычислите зависимость давления P от плотности $\rho = mN/V$ вырожденных ($T \ll \varepsilon_F$) нерелятивистского и ультрарелятивистского ферми-газов. Нарисуйте график $P(\rho)$.

Пухов-доп.вопр.23. Density of relativistic Fermi gas

При какой плотности ρ идеальный вырожденный ($T \ll \varepsilon_F$) ферми-газ становится ультрарелятивистским?

Пухов-доп.вопр.**24.**

Получите выражение для равновесной плотности фотонов N/V реликтового излучения ($T = 3K$) и вычислите ее. Воспользуйтесь тем, что сумма обратных кубов $\zeta(3) = 1.2$, а постоянная Планка $\hbar \approx 10^{-27}$ эрг.с, постоянная Больцмана $k_B \approx 1,4 \cdot 10^{-16}$ эрг/ град.

Пухов-доп.вопр.**25.**

Получите выражение для постоянной Стефана-Больцмана σ и вычислите ее значение, учитывая, что температура измеряется в градусах K. Воспользуйтесь тем, что сумма обратных четвертых степеней $\zeta(4) = \pi^4/90$, а $\hbar \approx 10^{-27}$ эрг·с, $k_B \approx 1,4 \cdot 10^{-16}$ эрг/ град.

Пухов-доп.вопр.**35.**

Вычислите температуру сверхпроводящего перехода T_c в модели БКШ. Константа связи λ, частота Дебая ω_D, плотность состояний на уровне Ферми g_F.

Пухов-доп.вопр.**36.**

Вычислите величину энергетической щели сверхпроводника $\Delta(0)$ при нулевой температуре $T = 0$ в модели БКШ. Константа связи λ, частота Дебая ω_D, плотность состояний на уровне Ферми g_F.

Пухов-доп.вопр.**37.**

Оцените теплоемкость сверхпроводника $C(T)$ при низких температурах $T \ll \Delta(0)$ в модели БКШ.

Пухов-доп.вопр.**38.**

Вычислите величину магнитного поля $\mathcal{B}(0)$ в центре абрикосовского вихря. Воспользуйтесь выражением для плотности сверхпроводящего тока j_s.

Пухов-доп.вопр.**39.**

Вычислите теплоемкость слабонеидеального $U_0 \ll T_B V/N$ бозе-газа $C(T)$ при низких температурах $T \ll U_0 N/V \ll T_B$. Прокомментируйте условия на температуру и константу взаимодействия.

Пухов-доп.вопр.**40.**

Вычислите величину магнитного потока Φ через абрикосовский вихрь. Получите выражение для кванта магнитного потока Φ_0 и вычислите его значение. Воспользуйтесь выражением для плотности сверхпроводящего тока j_s.

Пухов-доп.вопр.**41.**

Получите критерий применимости теории Гинзбурга-Ландау. Выразите число Gi для сверхпроводника через температуру перехода T_c и энергию Ферми ε_F.

Связи разных энтропий

Покажите, что в равновесии все энтропии одинаковые.
(в теории это четко параграфом должно быть прописано!пока также тут дублирую, хороший вопрос для проверки понимания основ!пока не могу ответить, нужно тренироваться. важно разобраться в этом вопросе, дело на часа 4 на самом деле. Мб Пухова и Тонга достаточно, чтобы разобраться.)

13.5 Basic Problems about Condensates

13.5.1 Basic Problems about Fermi liquid 1

(for non-basic - see cond. matter)

МФТИ-дз.з.25. Плотность сверхтекучего электронного газа

Доказать, что плотность сверхтекучей компоненты электронного газа при $T = 0$ равна полной плотности числа частиц.

Solution

Суть решения в том, что
(??? возня какая-то с формулами тут на самом деле)

Рассмотрим газ ферми-квазичастин, движунийся как целое относительно жидкости со скоростью v. Функция распределения для этого газа получается из ферми-распределения неподвижного газа заменой

$$\epsilon_p \to \epsilon_p - pv$$

где p - её импульс. Тогда функция распределения газа ферми-квазичастиц, движунегося как целое, есть

$$n_F\left(\epsilon_p - pv\right) \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{1}{\theta}\left(\epsilon_p - pv\right)\right) + 1}$$

Полный импульс единицы объёма газа квазичастин равен (с учётом спина):

$$\boldsymbol{P} = 2\int \frac{d(p)^3}{(2\pi\hbar)^3}\boldsymbol{p}\cdot n_F\left(\epsilon_p - \boldsymbol{pv}\right)$$

$$\boldsymbol{P} \overset{n \ll \epsilon}{=} 2\int \frac{d(p)^3}{(2\pi\hbar)^3}\boldsymbol{p}\cdot n_F\left(\epsilon_p - \boldsymbol{pv}\right) = 2\int \frac{d(p)^3}{(2\pi\hbar)^3}\boldsymbol{p}\cdot\left(n_F\left(\epsilon_p\right) - p\boldsymbol{v}\frac{d\left(n_F(\epsilon)\right)}{d(\epsilon)} + ...\right) \approx -2\int \frac{d(p)^3}{(2\pi\hbar)^3}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{pv})\frac{d\left(n_F(\epsilon)\right)}{d(\epsilon)}$$

Здесь у нас получился интеграл вида $\int p(pv)f(p)d(p)^3$, то есть направленный вдоль v вектор длиной

$$\int 4\pi p^2 p_z^2 f(p)d(p) = \frac{1}{3}\int 4\pi p^4 f(p)d(p)$$

Таким образом, после усреднения по направлениям p, получаем

$$\boldsymbol{P} = -\boldsymbol{v}\frac{8\pi}{3(2\pi\hbar)^3}\int\limits_{\mathbb{R}^+} d(p)p^4\frac{d\left(n_F(\epsilon)\right)}{d(\epsilon)}$$

$$\rho = \rho_s + \rho_n = \frac{mN}{V} = \frac{p_F^3 m}{3\pi^2\hbar^3}$$

$$\frac{\rho_n}{\rho} = -\frac{1}{\rho}\frac{8\pi}{3(2\pi\hbar)^3}\int\limits_{\mathbb{R}^+} d(p)p^4\frac{d\left(n_F(\epsilon)\right)}{d(\epsilon)} = -\frac{3\pi^2\hbar^3}{p_F^3 m}\frac{8\pi}{3(2\pi\hbar)^3}\int\limits_{\mathbb{R}^+} d(p)p^4\frac{d\left(n_F(\epsilon)\right)}{d(\epsilon)} = -\frac{1}{p_F^3 m}\int\limits_{\mathbb{R}^+} d(p)p^4\frac{d\left(n_F(\epsilon)\right)}{d(\epsilon)}$$

Интеграл набирается вблизи p_F. Тогда:

$$\frac{\rho_n}{\rho} = -\frac{1}{p_F^3 m}\int\limits_{\mathbb{R}^+} d(p)p^4\frac{d\left(n_F(\epsilon)\right)}{d(\epsilon)} \approx -\frac{1}{p_F^3 m}\int\limits_{\mathbb{R}} d(p)p_F^4\frac{d\left(n_F(\epsilon)\right)}{d(\epsilon)} =$$

$$-\int\limits_{\mathbb{R}} d\left(v_F\left(p - p_F\right)\right)\frac{d\left(n_F(\epsilon)\right)}{d(\epsilon)} = -\int\limits_{\mathbb{R}} d(\xi)\frac{d\left(n_F(\epsilon)\right)}{d(\epsilon)} = -2\int\limits_{\mathbb{R}^+} d(\xi)\frac{d\left(n_F(\epsilon)\right)}{d(\epsilon)} = -\int\limits_{\mathbb{R}} d(\xi)\frac{d\left(n_F(\epsilon)\right)}{d(\epsilon)}$$

При $\theta \to +0 \Delta \to \Delta_0$:

$\frac{d(n_F(\epsilon))}{d(\epsilon)} \approx_{\theta\to 0} \frac{1}{\theta}\exp\left(-\frac{\epsilon}{\theta}\right) \to \frac{\rho_n}{\rho} \underset{\theta\to 0}{\approx} \frac{1}{\theta}\int\limits_{\mathbb{R}} d(\xi)\exp\left(-\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta_0^2}}{\theta}\right) = \int\limits_{\mathbb{R}} d(\xi)\frac{1}{\theta}\exp\left(-\sqrt{\frac{\xi^2}{\theta^2} + \frac{\Delta_0^2}{\theta^2}}\right) =$

$$= \int\limits_{\mathbb{R}} d(x)\exp\left(-\frac{\Delta_0}{\theta}\sqrt{1 + \frac{\theta^2}{\Delta_0^2}x^2}\right) \underset{\theta\to 0}{\approx} \int\limits_{\mathbb{R}} d(x)\exp\left(-\frac{\Delta_0}{\theta}\left(1 + \frac{\theta^2}{\Delta_0^2}\frac{x^2}{2}\right)\right) =$$
$$= \exp\left(-\frac{\Delta_0}{\theta}\right)\int\limits_{\mathbb{R}} d(x)\exp\left(-\frac{\theta}{\Delta_0}\frac{x^2}{2}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_0}{\theta}\right)\sqrt{\frac{2\pi\Delta_0}{\theta}}$$

Видно, что $\rho_n \underset{\theta\to 0}{\to} 0$. Следовательно, при $\theta = 0$ вся жидкость состоит из сверхтекучей компоненты.

Б-3.3.1. Effective mass in Fermi liquid

Определить эффективную массу квазичастиц m^* в ферми-жидкости, зная функцию Ландау $f(\mathbf{p},\mathbf{p}')$ и массу m истинных частиц, образующих ферми-жидкость.

Solution

Суть решения в том, что

3.3.1. Воспользуемся тем, что импульс единицы объема жидкости равен плотности потока массы, и тем, что число истинных частиц массой m в ферми-жидкости равно числу квазичастиц. С учетом того, что скорость квазичастицы равна $\partial\varepsilon/\partial\mathbf{p}$, плотность потока квазичастиц дается выражением

$$\mathbf{i}=\int\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}n(\mathbf{p})d\tau_p,\quad d\tau_p=2\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

и, соответственно, плотность потока массы жидкости будет $\mathbf{j}=m\mathbf{i}$. С другой стороны, импульс единицы объема жидкости равен интегралу

$$\mathcal{P}=\int\mathbf{p}nd\tau_p$$

Таким образом, приходим к равенству

$$\int\mathbf{p}nd\tau_p=m\int\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}n(\mathbf{p})d\tau_p$$

Варьируя это равенство по функции распределения, найдем

$$\begin{aligned}&\int\mathbf{p}\delta nd\tau_p=m\int\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}\delta nd\tau_p+m\int n(\mathbf{p})\frac{\partial(\delta\varepsilon)}{\partial\mathbf{p}}d\tau_p=\\&=m\int\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}\delta nd\tau_p+m\int d\tau_p n(\mathbf{p})\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}}\left(\int f(\mathbf{p},\mathbf{p}')\,\delta n(\mathbf{p}')\,d\tau_{p'}\right)=\\&=m\int\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}\delta nd\tau_p+m\int d\tau_p\delta n(\mathbf{p})\int d\tau_{p'}n(\mathbf{p}')\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}'}f(\mathbf{p}',\mathbf{p}).\end{aligned}$$

Ввиду произвольности δn и с учетом симметричности $f(\mathbf{p},\mathbf{p}')$ имеем равенство

$$\frac{\mathbf{p}}{m}=\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}+\int\frac{\partial f(\mathbf{p}\cdot\mathbf{p}')}{\partial\mathbf{p}'}n(\mathbf{p}')\,d\tau_{p'}$$

которое после интегрирования по частям и с учетом зануления подынтегрального выражения на бесконечно удаленной поверхности $p'=\infty$ примет вид

$$\frac{\mathbf{p}}{m}=\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}+\int f(\mathbf{p},\mathbf{p}')\frac{\partial n(\mathbf{p}')}{\partial\mathbf{p}'}d\tau_{p'}$$

Для равновесной функции распределения при $T=0$

$$\frac{\partial n}{\partial\mathbf{p}}=\frac{\partial n}{\partial\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}=-u_F\frac{\mathbf{p}}{p_F}\delta(\varepsilon-\varepsilon_F)=-\frac{\mathbf{p}}{p_F}\delta(p-p_F)$$

При определении эффективной массы m^* нас будут интересовать значения импульса на поверхности Ферми $|\mathbf{p}|=p_F$. Выберем направление вектора $\mathbf{p}$ за полярную ось и введем угол χ, равный углу между векторами $\mathbf{p}=p_F\mathbf{n}$ и $\mathbf{p}'=p_F\mathbf{n}'$:

$$\begin{aligned}\frac{\mathbf{p}}{m}=\left.\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}\right|_{p=p_F}&+\int f(p_F\mathbf{n},p_F\mathbf{n}')\,\delta(p'-p_F)\frac{\mathbf{p}'}{p_F}\frac{2p'^2dp'd\Omega_x}{(2\pi\hbar)^3}=\\&=u_F\frac{\mathbf{p}}{p_F}+\int f(\chi)\mathbf{n}'\frac{p_F^2}{\pi^2\hbar^3}\frac{d\Omega_x}{4\pi}=v_F\frac{\mathbf{p}}{p_F}+\frac{p_F^2}{\pi^2\hbar^3}\mathbf{n}\int f(\chi)\cos\chi\frac{d\Omega_x}{4\pi},\end{aligned}$$

где $d\Omega_\chi=2\pi\sin\chi d\chi$ - элемент телесного угла. Используя $u_F=p_F/m^*$ и вводя определенне параметра Ландау F_{L}, представляющего собой усредненное с косинусом ула по поверхности Ферми взаимодействие между квазичастицамн

$$F_1 = 3\frac{p_F^2}{\pi^2\hbar^3 v_F}\int f(\chi)\cos\chi\frac{d\Omega_\chi}{4\pi} = 3\frac{m^* p_F}{\pi^2\hbar^3}\int f(\chi)\cos\chi\frac{d\Omega_\chi}{4\pi}$$

найдем связь между эффективной массой m^* и параметром F_1:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m^*}\left(1+\frac{F_1}{3}\right), \quad \text{или} \quad m^* = m\left(1+\frac{F_1}{3}\right).$$

В жидком ^{3}He значение $F_1 = 6,25$ и, соответственно, $m^* = 3,08m$, где m - масса атома ^{3}He, В металлах или полупроводниках m^* может быть как больше, так и меньше электронной массы. В так называемых тяжелофермионных металлах на основе церия или урана эффективная масса m^* может превышать массу электрона в 100 и более раз.

Б-3.3.2 Heat capcaity of a Fermi liquid

В пределе низких температур, малых по сравнению с энергией Ферми, теплоемкость ферми-жидкости пропорциональна температуре: $C(T) = \gamma T$. Постоянная γ называется постоянной Зоммерфельда. Выразить постоянную Зоммерфельда через эффективную массу квазичастиц m^* и импульс Ферми p_F.

Solution

(??? is solution exactly the same as for Fermi gas?)

3.3.2. Эффективная масса определяет энтропию S и теплоемкость C жидкости в пределе низких темлератур $T \ll \varepsilon_F$. Теплоемкость находим с помощью дифференцирования энергии по температуре при заданном числе частиц N. Изменение энергии жидкости в единице объема при температурном изменении равновесной функции распределения $\delta n = n(T) - n_0$ можно записать в виде

$$\delta\varepsilon = \int \varepsilon\delta n d\tau_p = \int \varepsilon_0\delta n d\tau_p + \int \delta\varepsilon\delta n d\tau_p \approx \int \varepsilon_0\delta n d\tau_p.$$

Пренебрежение вторым слагаемым в данном случае оправдано только тем обстоятельством, что в пределе низких температур вклад от оставленного слагаемого линеен по температуре T, а вклад от отброшенного слагаемого, который обусловлен взаимодействием квазичастиц, более низкого порядка, чем первая степень температуры. Действительно,

$$\frac{\partial(\delta\varepsilon)}{\partial T} = \int f\frac{\partial\left(\delta n'\right)}{\partial T}d\tau_{p'},$$

а также учтем, что при $T \to 0$ имеет место разложение

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{\partial\mu}{\partial T}\delta(\varepsilon-\mu) - \frac{\pi^2}{3}T\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\delta(\varepsilon-\mu) + ...$$

Производная $\partial_\mu/\partial\tau$ равна энтропии, которая как и теплоемкость, будет линейна по температуре. Следовательно, величина $\delta\varepsilon$ - второго порядка по T, и наше приближение будет оправдано. Тогда при фиксированном числе частиц жидкости $N = \text{const}$ имеем

$$C(T) \approx \int \varepsilon_0(\mathbf{p})\frac{\partial n}{\partial T}d\tau_p \quad \text{н} \quad 0 = \int \frac{\partial n}{\partial T}d\tau_p$$

причем в низшем порядке по температуре T в производной функции n по T можно заменить точные значения ε на ε_0. После этого вычисления становятся тождественными вычислению для случая идеального газа с заменой в плотности состояний массы частицы m на эффективную массу m^*. Таким образом, теплоемкость ферми-жидкости равна

$$C(T) = \gamma T, \quad \gamma = \frac{\pi^2}{3}g\left(\varepsilon_F\right), \quad g\left(\varepsilon_F\right) = \frac{m^* p_F}{\pi^2\hbar^3},$$

где γ - постоянная Зоммерфельда и $g\left(\varepsilon_F\right)$ - плотность состояний на поверхности Ферми. В силу линейной температурной зависимости энтропия и теплоемкость совпадают. Положительность теплоемкости дает необходимое условие устойчивости ферми-жндкости $m^* > 0$ или $F_1 > -3$.

Б-3.3.3 Susceptibility of a Fermi liquid

Ферми-жидкость обладает магнитными свойствами, поскольку наличие спина у частиц означает наличие у них магнитного момента. Определить спиновую восприимчивость ферми-жидкости при нулевой температуре, предполагая, что спиновая часть взаимодействия между квазичастицами в функции Ландау

$$f_{\sigma\sigma'}\left(\mathbf{p},\mathbf{p}'\right) = f\left(\mathbf{p},\mathbf{p}'\right) + \zeta\left(\mathbf{p},\mathbf{p}'\right)\sigma\cdot\sigma'$$

имеет чисто обменное взаимодействие.

Solution

Суть решения в том, что

3.3.3. Когда ферми-жидкость находится в магнитном поле H, то квазичастицы приобретают дополнительную энергию от приложенного поля и изменения функции распределения $\delta n_\sigma(\mathbf{p}) = n_\sigma(\mathbf{p}) - n_0(\mathbf{p})$:

$$\delta\varepsilon_{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{p}) = -\beta\sigma\mathbf{H} + \mathrm{Tr}_{\boldsymbol{\sigma}'}\int f_{\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\sigma}'}\left(\mathbf{p}\mathbf{p}'\right)\delta n_{\sigma'}\left(\mathbf{p}'\right)d\tau_{p'}, \qquad d\tau_p = \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3},$$

где β - эффективный магнетон Бора, σ - матриды Паули. Спиновая восприимчивость вычисляется согласно

$$\chi = \frac{\partial\mathbf{M}}{\partial\mathbf{H}} = \frac{\partial}{\partial\mathbf{H}}\mathrm{Tr}_{\boldsymbol{\sigma}}\int\beta\boldsymbol{\sigma}n_\sigma(\mathbf{p})d\tau_p = \beta\frac{\partial}{\partial\mathbf{H}}\mathrm{Tr}_\sigma\int\boldsymbol{\sigma}\delta n_\sigma(\mathbf{p})d\tau_p$$

В линейном приближении по магнитному полю можно пренебречь изменением химического потенциала, так как он меняется лишь во втором порядке по магнитному полю H. Поэтому приблизительно

$$\chi \approx \beta\frac{\partial}{\partial H}\mathrm{Tr}_{\boldsymbol{\sigma}}\int\boldsymbol{\sigma}\frac{\partial n_0(\varepsilon)}{\partial\varepsilon}\delta\varepsilon_\sigma(\mathbf{p})d\tau_p,$$

$$\delta\varepsilon_{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{p}) \approx -\beta\boldsymbol{\sigma}\mathbf{H} + \mathrm{Tr}_{\sigma'}\int f_{\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\sigma}'}\left(\mathbf{p}\mathbf{p}'\right)\frac{\partial n_0\left(\varepsilon'\right)}{\partial\varepsilon'}\delta\epsilon_{\sigma'}\left(\mathbf{p}'\right)d\tau_{p'}.$$

Так как $n_0'(\varepsilon) = -\delta\left(\varepsilon - \varepsilon_F\right) = -\delta\left(p - p_F\right)/v_F$, то интегрирование в обоих интегралах происходит по поверхности Ферми, и существенны значения только при $|\mathbf{p}| = |\mathbf{p}'| = p_F$. Предполагая решение в виде $\delta\varepsilon_\sigma(\mathbf{p}) = -\xi(\mathbf{p})\beta\boldsymbol{\sigma}\mathbf{H}$, найдем уравнения для определения ξ и λ:

$$\xi(\mathbf{p}) = 1 + 2\int\zeta\left(\mathbf{p},\mathbf{p}'\right)\frac{\partial n_0\left(\varepsilon'\right)}{\partial\varepsilon'}\xi\left(\mathbf{p}'\right)d\tau_{\rho'},$$

$$\chi = -2\beta^2\int\xi(\mathbf{p})\frac{\partial n_0(\varepsilon)}{\partial\varepsilon}d\tau_p = \beta^2\frac{m^*p_F}{\pi^2\hbar^3}\xi\left(p_F\right) = \beta^2 g\left(\varepsilon_F\right)\xi\left(p_F\right),$$

где $g\left(\varepsilon_F\right)$ - плотность состояний на поверхности Ферми. Мы воспользовались тем, что $\mathrm{Tr}_{\boldsymbol{\sigma}'}\left(\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\sigma}'\right)\sigma = 2\boldsymbol{\sigma}$ и $\mathrm{Tr}_\sigma(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{H})\sigma = 2\mathbf{H}$.
(?????)
Независящая от спинов часть взаимодействия $f_{\sigma\sigma}\left(\mathbf{p},\mathbf{p}'\right)$ естественно выпадает из результата. Выберем направление вектора $\mathbf{p}$ за полярную ось z и введем угол θ, равный углу между векторами $\mathbf{p} = p_F\mathbf{n}\mathbf{p}' = p_F\mathbf{n}'$. Тогда

$$\xi\left(p_F\right) = 1 - \int\zeta(\theta)\frac{m^*p_F}{\pi^2\hbar^3}\xi\left(p_F\right)\frac{d\Omega_\theta}{4\pi}, \quad \zeta(\theta) = \zeta\left(p_F\mathbf{n}, p_F\mathbf{n}'\right).$$

где $d\Omega_\theta = 2\pi\sin\theta d\theta$ - элемент телесного угла. Отсюда

$$\xi\left(p_F\right) = \frac{1}{1+Z_0} \quad \text{и} \quad Z_0 = g\left(\varepsilon_F\right)\int\zeta(\theta)\frac{d\Omega_0}{4\pi},$$

где Z_0 - обменный параметр Ландау, равный с точностью до множителя усредненному значению обменного взанмодействия по поверхности Ферми. Окончательно, спиновая восприимчивость в ферми-жидкости равна

$$\chi = \frac{\beta^2 g\left(\varepsilon_f\right)}{1+Z_0}.$$

Условие устойчивости (критерий Стонера) парамагнитного состояния ферми-жидкости определяется соотношениями $\chi > 0$ или $Z_0 > -1$. Если Z_0 становится равным -1 , то x обращается в бесконечность, что означает наличие ферромагнитной неустойчивости. В жидком ^{3}He $Z_0 \approx -0,67$. Металл Pd, где $Z_0 \approx -0.9$, еще ближе к магнитной неустойчивости.
(?????)

Б-3.3.4 Zero sound propagation

Неравновесные состояния ферми-жидкости описываются функцией распределения квазичастиц, зависящей от координат, импульсов и времени $n = n(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$. При нулевой температуре или при достаточно низких температурах столкновения между квазичастицами становятся настолько редкими, что ими можно полностью пренебречь. В отсутствие столкновений между частицами справедлива

теорема Лиувилля о тождественном обращении в нуль полной производной по времени от функции распределения:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\partial n}{\partial t} + \{H, n\} = 0$$

где $\{H, n\}$ - скобки Пуассона для гамильтониана и функции распределения n. Используя следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}\frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}}\frac{\partial n}{\partial \mathbf{p}} = 0$$

рассмотреть малые колебания функции распределения при $T = 0$. Найти условия, когда возможно распространение незатухающих волн, получивших название нуль-звук. Считать, что функция взаимодействия квазичастиц не зависит от импульсов $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = f_0$

Solution

Суть решения в том, что

3.3.4. Рассмотрим малые отклонения функции распределения $\delta n = n - n_0$ от равновесной функции n_0. При этом также изменяется н энергия квазичастиц H:

$$n = n_0(\mathbf{p}) + \delta n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad \text{и} \quad H = \varepsilon_0(\mathbf{p}) + \delta\varepsilon[n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)].$$

В линейном приближении по δn и $\delta\varepsilon$ из уравнения Лиувилля найдем

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} + \frac{\partial \delta n}{\partial \mathrm{r}}\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \mathrm{p}} - \frac{\partial n_0}{\partial \mathrm{p}}\frac{\partial \delta\varepsilon_0}{\partial \mathrm{r}} = 0.$$

Скорость квазичастиц равна $\mathbf{v} = \partial\varepsilon_0/\partial\mathbf{p}$, и производная имеет вид $\partial n_0/\partial \mathrm{p} = \mathbf{v}\partial n_0/\partial\varepsilon$. Решение ищем в виде бегущей волны

$$\delta n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \delta n(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{kr} - i\omega t}$$

где $\mathbf{k}$ - волновой вектор и ω - частота колебаний. Изменение энергии квазичастиц, выраженное через функцию взаимодействия $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$. можно записать в виде

$$\delta\varepsilon = \int f(\mathbf{p}\cdot\mathbf{p}')\,\delta n(\mathbf{p}')\, e^{ikr - i\omega t} d\tau_{p'}. \quad d\tau_{p'} = 2\frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Поэтому

$$(\omega - \mathbf{kv})\delta n(\mathbf{p}) = -(\mathbf{kv})\frac{\partial n_0}{\partial\varepsilon}\int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')\,\delta n(\mathbf{p}')\, d\tau_{p'} = -(\mathbf{kv})\frac{\partial n_0}{\partial\varepsilon} f_0 \int \delta n(\mathbf{p}')\, d\tau_{p'},$$

где для упрощения анализа мы положили $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = f_0 = \text{const}$. а также $T = 0$. Решение уравнения имеет вид $\delta\pi(\mathbf{p}) = n_0'(\varepsilon)\nu(\theta)$, где θ - угол

между векторами $\mathbf{v}$ и $\mathbf{k}$. Поскольку $n_0'(\varepsilon) = -\delta(p - p_F)/\nu_F$, поправка $\delta n(\mathrm{p})$ отлична от нуля только на поверхности Ферми, т.е. $|\mathbf{p}| = p_F$ и $|\mathbf{v}| = v_F$. Подставляя $\delta n(\mathbf{p})$, найдем

$$(\omega - \mathbf{kv})\nu(\theta) = \mathbf{kv}F_0\int \nu(\theta')\frac{d\Omega_{\theta'}}{4\pi}, \quad F_0 = \frac{p_F^2}{\pi^2\hbar^3 v_F} f_0 = \frac{m^* p_F}{\pi^2\hbar^3} f_0.$$

Здесь F_0 - безразмерный параметр Ландау, $m^* p_F/\left(\pi^2\hbar^3\right)$ - плотность состояний и $d\Omega = 2\pi\sin\theta d\theta$ - элемент телесного угла.

Далее

$$\frac{\nu(\theta)}{F_0} = \frac{\cos\theta}{s - \cos\theta}\int \nu(\theta')\frac{d\Omega_{\theta'}}{4\pi} \quad \text{и} \quad s = \frac{\omega}{v_F k}.$$

Из условия самосогласованння

$$\frac{1}{F_0}\int \nu(\theta)\frac{d\Omega_\theta}{4\pi} = \int \frac{\cos\theta}{s - \cos\theta}\frac{d\Omega_\theta}{4\pi}\left(\int \nu(\theta')\frac{d\Omega_{\theta'}}{4\pi}\right)$$

находим

$$\frac{1}{F_0} = \int_0^\pi \frac{\cos\theta}{s - \cos\theta}\frac{2\pi\sin\theta d\theta}{4\pi} = \frac{1}{2}\int_{-1}^1 \frac{x dx}{s - x}.$$

Дисперснонное уравнение

$$\frac{1}{F_0} = \frac{s}{2}\ln\frac{s+1}{s-1} - 1$$

имеет действительные решения только при $F_0 > 0$, так как правая часть изменяется в пределах $(+\infty, 0)$ при изменении s от 1 до $+\infty$. Таким образом, если $F_0 > 0$, что отвечает отталкиванию квазичастиц на фермиповерхности, то имеется действительное решение $s = s(F_0)$. которое дает незатухающую волну со звуковым спектром:

$$\omega(k) = s(F_0)\, v_F k.$$

Такие звуковые волны в ферми-жидкости называются бесстолкновительным звуком или нуль-звуком. Если $F_0 \to +0$, то $s \to 1$. Для $F_0 \gg 1$, $s \approx \sqrt{F_0/3}$. Следовательно, незатухающие волновые процессы возможны только при условии, что скорость квазичастиц не превышает фазовую скорость волны ω/k. В жидком ^{3}He значение $F_0 = 10,8$, н скорость нуль-звука примерно 197 m/c. В проиессе распространения нульзвука поверхность Ферми вытягивается в направлении распространения волны и сплющивается в противоположном направлении.

При $F_0 < 0$ действительных решений дисперсионного уравнения нет, и моды колебаний ферми-поверхности - затухающие.

Б-3.3.5 Surface tension of a metal

Энергия основного состояния взаимодействующего неоднородного электронного газа во внешнем электрическом поле $V(r)$ может быть записана в виде функционала плотности $E = E[n(\mathbf{r})]$:

$$E[n(\mathbf{r})] = -\int eV(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int \frac{e^2 n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{одн}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{неодн}}[n(\mathbf{r})]$$

где $n(\mathbf{r})$ - плотность электронов. Однородная часть

$$E_{\text{одн}}[n(\mathbf{r})] = \frac{3}{5}\int \frac{\left(3\pi^2\right)^{2/3} n^2 n^{5/3}}{2m}d\mathbf{r} - \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\int e^2 n^{4/3}d\mathbf{r} + ...$$

представляет собой сумму кинетической энергии Томаса-Ферми, обменной энергии и корреляционной энергии, которой мы здесь пренебрегаем. Неоднородная часть представляет собой разложение по градиентам плотности:

$$E_{\text{неодн}}[n(\mathbf{r})] = \frac{\hbar^2}{72m}\int \frac{(\nabla n)^2}{n}d\mathbf{r} + ...$$

В простейшей модели металла (модели “желе”) положительные ноны заменяются однородным положительным фоном с плотностью n_+, равной электронной плотности, чтобы обеспечить условие электронейтральности. Оценить поверхностное натяжение металла в модели “желе”, используя простейшую вариационную функцию

$$n(x) = n\begin{cases}1 - (1/2)e^{x/b}, & x < 0\\ (1/2)e^{-x/b}, & x > 0\end{cases}$$

Solution

(???)

3.3.5. Поверхностное натяжение σ определяется минимизацией по параметру b разности энергий металла при наличии поверхности раздела между двумя частями металла и при ее отсутетвии:

$$2\sigma = 2E[n(x)] - E[n].$$

Здесь энертии отнесены к единице площади поверхности, а n - объемная электронная плотность и $n(x)$ - плотность электронов при наличии поверхности.

Поскольку при образовании поверхности изменением в распределении толожительного фона пренебрегают, то вклад в поверхностное натяжение от кулоновского взанмодействия между зарядами проще вычислить, используя скалярный потенциал $\varphi(x)$. Энергия взаимодействия зарядов на единицу площади равна

$$E_{3,n} = \frac{e}{2}\int (n_+(x) - n(x))\,\varphi(x)dx$$

Без поверхности $n(x) = n_+ = n_{\text{н}}$ $E_{3n} = 0$. Изменение электростатической энергии взаимодействия, вносимое образованием поверхности и перераспределением электронной плотности в поверхностное натяжение, будет равно

$$\sigma_{3,n} = \frac{e}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\left(n_+(x) - n(x)\right)\varphi(x)dx,$$
$$n_+(x) = n\theta(-x) \text{ и } n(x) = n\left[\left(1 - \frac{e^{x/e}}{2}\right)\theta(-x) + \frac{e^{-x/b}}{2}\theta(x)\right].$$

Потенциал $\varphi(x)$ найдем с помощью уравнения Пуассона

$$\frac{\partial^2\varphi(x)}{\partial x^2} = -4\pi e\left[n_+(x) - n(x)\right]$$

Отсюда $\varphi(x) = 4\pi e b^2 n(x)$. Вычисляя далее интеграл, получим

$$\sigma_{3n} = \frac{\pi e^2 n^2 b^3}{2} = Ab^3.$$

Вклад от кинетической и обменной энергий дается соотношением

$$\sigma_{\text{одн}} = \frac{3}{5}\frac{\left(3\pi^2\right)^{2/3}\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\left[n^{5/3}(x) - n^{5/3}\theta(-x)\right]dx -$$
$$-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}e^2\int_{-\infty}^{\infty}\left[n^{4/3}(x) - n^{4/3}\theta(-x)\right]dx =$$
$$= -\left[\frac{3}{5}\frac{\left(3\pi^2\right)^{2/3}\hbar^2}{2m}n^{5/3}/5/3 - \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}e^2 n^{4/3}/4/3\right]b = -3Bb.$$

Здесь мы ввели обозначения:

$$-I_k = \int_{-\infty}^{0}\left(1 - e^x/2\right)^k dx + \int_0^{\infty}\left(e^x/2\right)^k dx = \int_0^{1/2}\frac{(1-x)^k - 1}{x}dx + \frac{1}{2^k k}.$$

Выполняя вычисления, найдем значения $I_{5/3}$ и $I_{4/3}$:

$$I_{5/3} = \frac{21}{10}\left(1 - 2^{-2/3}\right) + \frac{\pi}{\sqrt{3}} - \sqrt{3}\,\text{arctg}\,\frac{1 + 2^{2/3}}{\sqrt{3}} - \frac{3}{2}\ln\left(1 - 2^{-1/3}\right) - \frac{3}{2}\ln 6 \approx 0,572,$$
$$I_{4/3} = \frac{15}{4}\left(1 - 2^{-1/3}\right) - \frac{\pi}{\sqrt{3}} + \sqrt{3}\,\text{arctg}\,\frac{1 + 2^{2/3}}{\sqrt{3}} - \frac{3}{2}\ln\left(1 - 2^{-1/3}\right) - \frac{3}{2}\ln 6 \approx 0,339.$$

Вклад от энергии неоднородности вычисляется проще:

$$\sigma_{\text{неодн}} = \frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{(\nabla n)^2}{72n}dx = \frac{\hbar^2 n}{72mb}\frac{1}{4}\left(\int_{-\infty}^{0}\frac{e^{2x}dx}{1 - e^x/2} + \int_0^{\infty}\frac{2e^{-2x}dx}{e^{-x}}\right) = \frac{\hbar^2 n}{mb}\frac{\ln 2}{72} = \frac{c}{b}$$

Окончательно для поверхностного натяжения получим

$$\sigma(b) = Ab^3 - 3Bb + \frac{C}{b}$$

Отсюда видно, что не выгодны как малые значения b, так и большие. Оптимальное значение b находится из условия минимума $\partial\sigma/\partial b = 0$ и положительности значений b. В результате будем иметь

$$b_0 = \left(\frac{B + \sqrt{B^2 + 4AC/3}}{2A}\right)^{1/2}, \sigma\left(b_0\right) = 2b_0\left(\sqrt{B^2 + \frac{4AC}{3}} - 2B\right).$$

Для анализа формул удобно ввести безразмерный раднус ВигнераЗейца, как радиус сферы в атомных единицах, объем которой приходится на один электрон:

$$\frac{4\pi r_1^3}{3} = \frac{1}{na_B^3}; \quad a_B = \frac{n^2}{me^2}.$$

Коэффициент B меняет знак при $r_s = 2^{1/3}\left(3\pi^2\right)^{2/3}/_{5/3}/5/_{4/3} \approx 4$ и, следовательно, при больших плотностях преобладает кинетический член, а при низких плотностях - обменный вклад. При малых плотностях

или больших $r_s \gtrsim 4$ можно приближенно полагать $AC \ll B^2$ и считать вклад в B только обменным ($B < 0$):

$$b_0 \approx \sqrt{\frac{C}{3|B|}} \approx a_B r_s^{1/2} \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{\ln 2}{54 I_{4/3}}\right)^{1/2} \approx 0.25 a_B r_s^{1/2},$$

$$\sigma(b_0) \approx 2\sqrt{3C|B|} \approx \frac{e^2}{a_B^3 r_s^{7/2}} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{4/3} \left(\frac{I_{4/3} \ln 2}{96}\right)^{1/2} \approx \frac{e^2}{a_B^3} \frac{0,0185}{r_s^{7/2}}.$$

В итоге, при малых плотностях или больших $r_s \gtrsim 4$ поверхностное натяжение положительно и уменьшается с ростом r_3.

При больших электронных плотностях или малых $r_5 \lesssim 1$ можно пренебречь обменным вкладом по сравнению с вкладом от кинетического члена, а также воспользоваться тем, что опять $AC \ll B^2$. После чего мы приходим к следующим оценкам:

$$b_0 \approx \sqrt{B/A} \approx a_B r_s^{1/2} \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{3/5/3}{5}\right)^{1/2} \approx 0,75 a_B r_s^{1/2},$$

$$\sigma(b_0) \approx -\frac{2B^{3/2}}{A^{1/2}} \approx -\frac{e^2}{a_B^3} \frac{1}{r_s^{9/2}} \frac{9}{40} \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} l_{5/3}^{3/2} \approx -\frac{e^2}{a_B^3} \frac{0.0754}{r_s^{9/2}}.$$

Видно, что при малых $r_s \lesssim 1$, поверхностное натяжение становится отрицательным и растет по абсолютной величине с уменьшением r_5. Физическая причина лежит в том, что электроны, вытекая в приповерхностную область, уменьшают свою плотность и кинетическую энергию. Этот вклад в поверхностное натяжение имеет отрицательный знак и становится определяющим при малых $r_s \lesssim 1$. Таким образом, металлическое состояние с высокой плотностью электронов обладает поверхностной неустойчивостью, связанной с отрицательным значением поверхностного натяжения.

Как функция r_s, поверхностное натяжение (рис. 3.4) в простейшей модели *желе растет с отрицательных значений, проходит через нулевое значение около $r_s \sim 2,8$, достигает положительного максимума r_5, и начинает

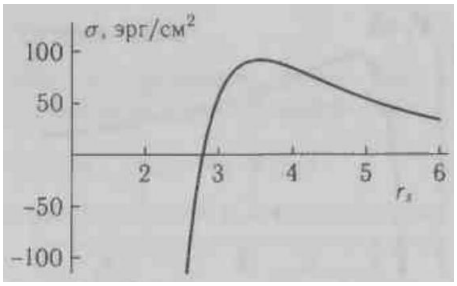


Рис. 3.4. График зависимости поверхностного натяжения как функции радиуса Вигнера-Зейца в моделн *желе* спадать с ростом r_s, оставаясь положительным. Для лучшего количественного согласия с экспериментальными значениями поверхностного натяжения металлов необходи-

мо учитывать корреляционную энергию электронной жидкости и днскретность положительных ионов. Для большинства обычных металлов $r_s = 2 \div 6$.

Б-3.3.6 Work function in metal

Энергия основного состояния взаимодействующего неоднородного электронного газа во внешнем электрическом поле $V(r)$ может быть записана в виде функционала плотности $E = E[n(\mathbf{r})]$:

$$E[n(\mathbf{r})] = -\int eV(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{одн}}[n(\mathbf{r})] + E_{\text{неодн}}[n(\mathbf{r})]$$

где $n(\mathbf{r})$ - плотность электронов. Однородная часть

$$E_{\text{одн}}[n(\mathbf{r})] = \frac{3}{5} \int \frac{\left(3\pi^2\right)^{2/3} n^2 n^{5/3}}{2m} d\mathbf{r} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int e^2 n^{4/3} d\mathbf{r} + ...$$

представляет собой сумму кинетической энергии Томаса-Ферми, обменной энергии и корреляционной энергии, которой мы здесь пренебрегаем. Неоднородная часть представляет собой разложение по градиентам плотности:

$$E_{\text{неодн}}[n(\mathbf{r})] = \frac{\hbar^2}{72m} \int \frac{(\nabla n)^2}{n} d\mathbf{r} + ...$$

В простейшей модели металла (модели “желе”) положительные ноны заменяются однородным положительным фоном с плотностью n_+, равной электронной плотности, чтобы обеспечить условие электронейтральности.

Определить работу выхода электрона из металла.

Solution

(???)

3.3.6. Условие равновесия электронов в металле при сохранении числа электронов $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ задается условием постоянства множителя Лагранжа, который в данном случае часто называется электрохимическим потенциалом и равен

$$\zeta = \frac{\delta E \ln(\mathbf{r}) \mid}{\delta n(\mathbf{r})} = -e\varphi(\mathbf{r}) + \mu[n(\mathbf{r})]$$

Электрический потенциал $\varphi(\mathbf{r})$ определяется обычным образом:

$$\varphi(\mathbf{r}) = e \int \frac{n_+ (\mathbf{r}') - n (\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}',$$

а химический потенциал $\mu[n(\mathbf{r})]$ равен

$$\mu[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{\text{onn}} [n(\mathbf{r})]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{\text{ireon}} [n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu_{\text{одн}} [n(\mathbf{r})] + \mu_{\text{Meo}} [n(\mathbf{r})].$$

Однородная часть - сумма кинетической и обменной энергий, отнесенных к одной частице:

$$\mu_{\text{одh}} (n) = \frac{\hbar^2 \left(3\pi^2 n\right)^{2/3}}{2m} - \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} e^2 n^{1/3}$$

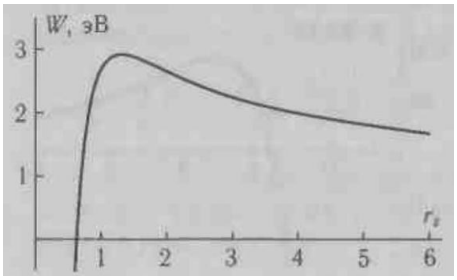


Рис. 3.5. График зависимости работы выхода электрона как функции радиуса Вигнера-Зейца в модели желе

Работа выхода W есть работа по удалению электрона из металла и определяется как разность электрохимических потенциалов электрона вне и внутри металла:

$$W = \zeta(\infty) - \zeta(-\infty) = -e[\varphi(\infty) - \varphi(-\infty)] - \mu_{\text{одн}} (n),$$

где мы учли, что для одного электрона $\mu(\infty) = 0$, а внутри металла электронная плотность становится однородной $n(-\infty) = n$. Разность электростатических потенциалов $\varphi(\infty) - \varphi(-\infty)$ возникает вследствие нарушения локальной электронейтральности вблизи границы металла с вакуумом и образования двойного электрического слоя. Скачок электрического потенциала чувствителен к виду

распределения электронной плотности и может быть выражен как дипольный момент двойного слоя:

$$\varphi(\infty) - \varphi(-\infty) = 4\pi e \int_{-\infty}^{\infty} x \left(n_+(x) - n(x)\right) dx$$

Это соотношение можно получить из уравнения Пуаесона. Подчеркнем, что работа выхода электрона складывается из двух вкладов. Первый - энергия связи электрона в металле, как нейтральной частицы. Второй вклад связан с притяжением удаленного электрона к поверхности металла и равен работе по преодолению потенциального барьера, образованного двойным слоем на поверхности металла.

Для вариационного распределения электронной плотности $n(x)$ из предыдущей задачи найдем

$$W = 4\pi n e^2 b^2 - \frac{\hbar^2 \left(3\pi^2 n\right)^{2/3}}{2m} + \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e^2 n^{1/3} = \frac{e^2}{a_B} \left[\frac{3}{r_s^3} \left(\frac{b}{a_B}\right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} + \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{2/3} \frac{1}{r_s}\right].$$

В качестве b можно использовать значение $b = b_0$, которое минимизирует поверхностную энергию.

В области малых плотностей или больших $r_s \gtrsim 2$ работа выхода (рис. 3.5) всегда положительна и убывает. С уменьшением $r_s \lesssim 2$ работа выхода проходит через максимум и затем неограниченно уменьшается. приобретая отрицательное значение при $r_s \lesssim 0,5$. Это также указывает на неустойчивость однородного металлического состояния для высоких значений электронной плотности ($r_s \lesssim 1$).

13.5.2 Basic Problems about Fermi liquid 2

HSE.2024.middle-2/4-exam.**2a/5**

Ферми-жидкость частиц со спином $s = 1/2$ описывается следующим функционалом энергии

$$E = \sum_{p,\sigma=\uparrow,\downarrow} \epsilon_p n_{p,\sigma} + \frac{U_1}{2V} \left(N_\uparrow + N_\downarrow\right)^2 + \frac{U_2}{2V} \left(N_\uparrow - N_\downarrow\right)^2,$$

где $N_\sigma = \sum_p n_{p,\sigma}$, а $n_{p,\sigma}$ - функция распределения частиц с импульсом p и проекцией спина σ. Вычислить зависимость энергии квазичастиц от числа частиц с проекциями спина вверх и вниз, $N_\uparrow, N_\downarrow$.

Solution

(?? have no idea what do they want, looks like the answer is already in the statement....)

HSE.2024.middle-2/4-exam.**2b/5**

Ферми-жидкость частиц со спином $s = 1/2$ описывается следующим функционалом энергии

$$E = \sum_{p,\sigma=\uparrow,\downarrow} \epsilon_p n_{p,\sigma} + \frac{U_1}{2V} \left(N_\uparrow^2 + N_\downarrow^2\right) + \frac{U_2}{V} N_\uparrow N_\downarrow,$$

где $N_\sigma = \sum_p n_{p,\sigma}$, а $n_{p,\sigma}$ - функция распределения частиц с импульсом p и проекцией спина σ. Вычислить зависимость энергии квазичастиц от числа частиц с проекциями спина вверх и вниз , $N_\uparrow, N_\downarrow$.

Solution

(?? have no idea what do they want, looks like the answer is already in the statement....)

13.5.3 Problems about Properties of Formalisms of Superconductivity

(here, there will be more purely in scope of stat phys, like we use the same counting methods, but now for SC model. all others - in the note on cond matter)

BrmLunk.43 Gap at low T

Find the temperature behavior of the gap at low temperatures, $T \ll \Delta_0$.

Solution

(?? I did it from Gorkov's formalism, but here, maybe I'll also write another solution. Still, it is not trivial problem for analytical estimation. maybe I'll understand it better, since it is purely about approximation of the gap equation)

BrmLunk.44 Formula for specific heat

Show that equation for specific heat $C_V = 2\sum_p \varepsilon(p) \frac{\partial f_F(\varepsilon(p))}{\partial T}$ follows from $\partial E/\partial T$ as a result of the self-consistent equation.

Solution

(??? maybe it is a stupid question, since we just take a derivative:)

$$E = E_0 + 2\sum_{\boldsymbol{p}} \varepsilon(p) f_F(\varepsilon(p)).$$

(??? maybe the problem is that here we have E_0, so should there be a derivative of it? maybe no. okay, I'll think more about it)

$$E_0 = \sum_{\boldsymbol{p}} \left(\xi_p - \sqrt{\Delta^2 + \xi_p^2}\right) + \sum_{\boldsymbol{p}} \frac{\Delta^2}{2\sqrt{\Delta^2 + \xi_p^2}} \left(1 - n_\uparrow(p) - n_\downarrow(p)\right).$$

BrmLunk.45 Critical velocity

Find the critical velocity for the spectrum $\varepsilon(p) = \sqrt{\Delta^2 + \xi_p^2}$.

Solution

(?? maybe this problem is about one formula?)

BrmLunk.46 Normal density

Express the normal density in terms of the gap. Determine the behavior of the normal density at $T \to 0$ and $T \to T_c$.

Solution

(? good question, I think, it is solved in theory, anyway, it is a good check of knowledge to do it again)

Б-3.3.7 DOS in SC

Определить плотность состояний элементарных возбуждений $\nu_s(\varepsilon)$ в сверхпроводнике с синглетным s-спариванием вблизи поверхности Ферми.

Solution

(???)

3.3.7. В сверхпроводнике с синглетным s-спариванием спектр элементарных возбуждений вблизи ферми-поверхности дается выражением

$$\varepsilon_{\mathrm{p}} = \sqrt{\xi_{\mathrm{p}}^2 + \Delta^2}; \quad \xi_{\mathrm{p}} = v_F\left(p - p_F\right) \quad \left(|p - p_F| \ll p_F\right).$$

По определению плотность состояний, отнесенная к единице объема, равна

$$\nu_s(\varepsilon) = \sum_\sigma \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_{\mathrm{p}}\right) = \frac{1}{\pi^2\hbar^3} \int p^2 dp \delta\left(\varepsilon - \sqrt{\xi_{\mathrm{p}}^2 + \Delta^2}\right).$$

Поскольку нас интересует область значений $|p - p_F| \ll p_F$, то приближенно можно заменить $p^2 dp \to \left(p_F^2/v_F\right) d\xi$. Тогда

$$\nu_s(\varepsilon) = \frac{p_F^2}{\pi^2\hbar^3 v_F} \int d\xi \delta\left(\varepsilon - \sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\right) = \nu(0) \int \frac{\varepsilon' d\varepsilon'}{\sqrt{\varepsilon'^2 - \Delta^2}} \delta\left(\varepsilon - \varepsilon'\right).$$

Окончательно имеем

$$\nu_s(\varepsilon) = \nu(0) \begin{cases} 0, & \text{при } \varepsilon < \Delta, \\ \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2}}, & \text{при } \varepsilon > \Delta. \end{cases}$$

где $\nu(0)$ - плотность состояний на поверхности Ферми в нормальном состоянии. Плотность состояний квазичастичных возбуждений в щели при $\varepsilon < \Delta$ тождественно обращается в ноль.

Б-3.3.8 DOS of A-phase ^{3}He

В сверхтекучей А-фазе ^{3}He спектр элементарных возбуждений имеет вид

$$\varepsilon_{\rm p} = \sqrt{\xi_{\rm p}^2 + \Delta^2 \sin^2\theta},$$

где $\xi_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/(2m) - \varepsilon_F$ - энергия, отсчитанная от уровня Ферми, и θ - полярный угол вектора p. Соответственно, энергетическая щель в спектре возбуждений обращается в нуль на северном $\theta = 0$ и южном $\theta = \pi$ полюсах ферми-сферы. Оценить поведение плотности состояний элементарных возбуждений $\nu_s(\varepsilon)$ в области энергий $\varepsilon \lesssim \Delta$.

Solution

(???)

3.3.8. Плотность состояний, отнесенная к единице объема, равна

$$\nu_s(\varepsilon) = 2\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\delta\left(\varepsilon - \varepsilon_p\right) = \int \frac{d\Omega}{4\pi}\int \frac{p^2dp}{\pi^2\hbar^3}\delta\left(\varepsilon - \sqrt{\xi_p^2 + \Delta^2\sin^2\theta}\right) = \nu(0)\int\frac{d\Omega}{4\pi}\int d\xi\delta\left(\varepsilon - \sqrt{\xi^2 + \Delta^2\sin^2\theta}\right).$$

Здесь мы учли две проекции спина элементарных возбуждений и то. что нас интересует область энергий $\varepsilon \ll \varepsilon_F$. Последнее позволяет выполнить замену $p^2dp \to \left(p_F^2/v_F\right)d\xi$. Далее

$$\nu_s(\varepsilon) = \frac{\nu(0)}{2}\int_{\sin\theta<\varepsilon/\Delta} \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - \Delta^2\sin^2\theta}}\sin\theta d\theta,$$

где $\nu(0)$ - плотность состояний на поверхности Ферми в нормальном состоянии.
(??? do this math!!)
Вычисление интеграла дает

$$\nu_s(\varepsilon) = \frac{\nu(0)}{2}\frac{\varepsilon}{\Delta}\ln\left|\frac{\varepsilon+\Delta}{\varepsilon-\Delta}\right| = \nu(0)\begin{cases}(\varepsilon/\Delta)^2, & \varepsilon \ll \Delta.\\ 1, & \varepsilon \gg \Delta.\end{cases}$$

Таким образом, при $\varepsilon < \Delta$ мы имеем ненулевую плотность состояний элементарных возбуждений.

Б-3.3.12 Heat capacity of A-phase ^{3}He

В сверхтекучей А-фазе ^{3}He спектр элементарных возбуждений имеет вид

$$\varepsilon_p = \sqrt{\xi_p^2 + \Delta^2\sin^2\theta}$$

где $\xi_{\rm p} = \mathbf{p}^2/(2m) - \varepsilon_F$ - энергия, отсчитанная от уровня Ферми, и θ - полярный угол вектора p. Оценить низкотемпературное при $T \ll \Delta$ поведение теплоемкости $C_s(T)$ в А-фазе гелия.

Solution

(???)

3.3.12. Для вычисления низкотемпературного поведения теплоемкости воспользуемся тем, что изменение полной энергии ферми-системы при варьировании функции распределения $f_{\rm p}$ элементарных возбуждений равно

$$\delta E = 2\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\varepsilon_{\rm p}\delta f_{\rm p}.$$

где мы учли наличие двух проекций спина. Отсюда получаем теплоемкость:

$$C_s = 2\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\varepsilon_{\rm p}\frac{\partial f_{\rm p}}{\partial T} = \int_0^\infty \frac{p^2dp}{\pi^2\hbar^3}\int\frac{dS}{4\pi}\frac{\varepsilon_{\rm p}^2}{4T^2{\rm ch}^2\left(\varepsilon_{\rm p}/2T\right)}.$$

Вклад в интеграл по p набирается в окрестности импульса Ферми $|p - p_F| \ll p_F$, в которой можно воспользоваться приближением $\xi_{\rm p} \approx v_F\left(p - p_F\right) = \xi$. Тогда

$$C_\delta = 2\nu(0)\int_0^\infty d\xi \int_0^{\pi/2} \sin\theta d\theta \frac{\varepsilon^2(\xi)}{4T^2}\frac{1}{\mathrm{ch}^2(\xi(\xi)/2T)},$$

где $\nu(0) = p_F^2/\left(\pi^2\hbar^3 v_F\right)$ - плотность состояний на уровне Ферми. При $\theta = 0$ щель в спектре () обращается в нуль. В пределе $T \to 0$ главный вклад в интеграл дает область углов $\theta \lesssim \xi/\Delta$. и приближенно

$$C_s = 2\nu(0)\int_0^\infty d\xi \int_0^{\xi/\Delta} \theta d\theta \frac{\xi^2}{4T^2}\frac{1}{c^2(\xi/2T)} = \nu(0)\frac{8T^3}{\Delta^2}\int_0^\infty dx \frac{x^4}{\mathrm{ch}^2 x} = \frac{7\pi^4}{30}\nu(0)\frac{T^3}{\Delta^2} \sim T^3.$$

Теплоемкость сверхтекучего (сверхпроводящего) состояния со щелью, которая обращается в нуль в изолированных точках на ферми-поверхности, при $T \to 0$ пропорциональна T^3 вместо традиционного поведения $\sim \exp(-\Delta/T)$.

Known. Скачок теплоемкости в БКШ

В модели БКШ определить скачок теплоемкости.

Solution

One needs to use formula for entropy of fermions, then take the derivative, knowing that enrgy depends on the gap, which depends on termperature by known expression.

Тепловые свойства сверхпроводника определяются его возбуждениями - квазичастицами, которые можно рассматривать как ферми-газ с нулевым химическим потенциалом. Энтропия этого газа равна

$$S = -\sum [n\ln n + (1-n)\ln(1-n)],$$

$n = \left(e^{\beta\varepsilon}+1\right)^{-1}$, $\varepsilon = \sqrt{\xi^2+\Delta^2}$

$$C = T\frac{\partial S}{\partial T} = \sum T\frac{\partial S}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial T} = -\sum T[\ln n - \ln(1-n)]\frac{\partial n}{\partial T}$$

$$\ln n - \ln(1-n) = \ln\frac{n}{1-n} = -\ln\left(\frac{1}{n}-1\right) = -\beta\varepsilon$$

Таким образом

$$C = \sum \varepsilon \frac{\partial n}{\partial T}$$

При низких температурах теплоемкость экспоненциально мала.

Вблизи критической температуры самое сложное - найти производную от распределения квазичастиц

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{\partial n}{\partial \beta\varepsilon}\frac{\partial \beta\varepsilon}{\partial T} = T\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\left(-\frac{\varepsilon}{T^2} + \frac{1}{T}\frac{1}{2\varepsilon}\frac{\partial \Delta^2}{\partial T}\right)$$

Квадрат щели линейно зависит от температуры near T_c (the full expression is $\Delta^2_{T\to T_c} = \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)}T_c\left(T_c - T\right)$), so

$$\frac{\partial \Delta^2}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}T_c\frac{T_c - T}{A} = -\frac{T_c}{A}$$

Тогда теплоемкость

$$C_s = \sum \left|\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right|\left(\frac{\varepsilon^2}{T} + \frac{T_c}{2A}\right) = C_n + \frac{T_c}{2A}\sum\left|\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right| = C_n + \frac{T_c}{2A}\nu(0)$$

(??? why there is $\sum \left|\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right|\left(\frac{\varepsilon^2}{T}\right) = C_n$)

Так как $C_n = \frac{\pi^2}{3}\nu(0)T$, то скачек теплоемкости в точке фазового перехода равен

$$\frac{C_s - C_n}{C_n} = \frac{T_c\nu(0)}{2A\frac{\pi^2}{3}\nu(0)T} = \frac{3}{2A\pi^2} = 1,43.$$

Solution by other approaches

(??? can it be done in some other way???? like by just summing energies, then taking the derivative, like we usually do)

МФТИ-дз.з.24 Флуктуационная теплоемкость

Найти флуктуационную поправку к теплоемкости при $T = T_c$ for a superconductor в теории Гинзбурга–Ландау.

Solution

The solution is based on the following fact, that is typically discussed, when one studies fluctuations. If the model is described by a functional

$$\Omega(T,\mu,\eta) = \Omega_0(T,\mu) + Vat\eta^2 + \frac{Vb}{2}\eta^4 - Vh\cdot\eta.$$

Здесь $\Omega_0(T,\mu)$ - часть Ω-потенциала, не связанная с переходом, η параметр порядка, h - внешнее поле, $a,b>0$ - константы, $t = T - T_c$, then its fluctuations $\Delta\Omega_\phi = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\eta^2}\right)_{\eta_0}\cdot\overline{\Delta\eta^2}$ can be expressed as $\Delta\Omega_\phi \approx Va|t|\frac{T_c(a|t|)^{1/2}}{c^{3/2}}$ and will give the following fluctuation of a heat capacity:

$$\Delta C_\phi = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\Delta\Omega_\phi \approx \frac{Va^{3/2}T_c^2}{c^{3/2}|t|^{1/2}}.$$

This follows from considering the correlation radius. Here, we will just use this formalism.

We know that
$c = \frac{\hbar^2}{4m}$.
Оценим a.
(??? I'll write better from Pukov!)
Выйгрыш в энергии сверхпроводящей фазы в отсутствии внешнего поля:

$$\Omega_n - \Omega_s\left(\Psi_0, \mathcal{A}(r)\right)|_{\mathcal{H}=0} = \frac{\alpha^2 V}{2b}$$

Считаем, что это есть энергия конденсации куперовских пар.

Оценим её. Так как $\Delta \ll \epsilon_F$, то эту энегию можно оценить, как произведение энергии куперовской пары 2Δ на число состояний на уровне Ферми на ширину узкого слоя Δ:

$$\frac{\alpha^2 V}{2b} \sim 2\Delta\cdot g\left(\epsilon_F\right)2\Delta = 4\Delta^2\frac{3}{2}\frac{N}{\epsilon_F}$$

$$\frac{\alpha^2}{2b} \sim 6\Delta^2\frac{n}{\epsilon_F}$$

Отсюда при $\theta = 0$:

$$\frac{a^2}{b} \sim \frac{12}{T_C^2}\Delta_0^2\frac{n_s}{\epsilon_F} \approx \frac{n_s}{\epsilon_F}$$

С другой стороны

$$\frac{n_s}{2} = \frac{a}{b}T_C$$

Тогда

$$a\frac{n_s}{2T_C} \approx \frac{n_s}{\epsilon_F}$$

$$a \approx \frac{T_C}{\epsilon_F}$$

В результате флуктуационная поправка:

$$\Delta(C) \sim \left(\frac{a}{c}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{VT_C^2}{|t|^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{T_C}{\epsilon_F}\frac{4m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{VT_C^2}{|t|^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{4m}{\hbar^2\epsilon_F}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{VT_C^{\frac{7}{2}}}{|t|^{\frac{1}{2}}}$$

(??? ask someone, if it is a good answer? I think so, but it is better to check in books)

13.5.4 Problems about Specific Models in Scope of BCS and GL Theory

Б-3.3.9 T_c in SC with electron-electron repulsion

Взаимодействие между электронами можно представить как сумму двух вкладов. Первый вклад описывает притяжение, обусловленное фононами, и существенен в узкой области энергий $\sim \hbar\omega_D \ll \varepsilon_F$ вблизи ферми-поверхности. Второй вклад - это прямое кулоновское отталкивание, действующее в широкой области энергий $\hbar\omega_C \sim \varepsilon_F$ вокруг ферми-поверхности. Аппроксимируя электрон-электронное взаимодействие кусочно-гладкой функцией

$$V_{\mathbf{pp}} = \begin{cases} -g+V, & \hbar\omega_D < \left|\xi_{\mathrm{p}}\right| \quad \text{и} \quad \left|\xi_{\mathbf{p}'}\right| \leqslant \hbar\omega_D, \\ V, & \hbar\omega_D < \left|\xi_{\mathbf{p}}\right| \quad \text{и} \quad \left|\xi_{\mathbf{p}'}\right| \leqslant \hbar\omega_C, \\ 0, & \left|\xi_{\mathrm{p}}\right|, \quad \text{или} \quad \left|\xi_{\mathrm{p}'}\right| > \hbar\omega_C, \end{cases}$$

где $g > 0$ - величина притяжения, а $V > 0$ - отталкивания, найти критическую температуру сверхпроводящего перехода T_c.

Оценить величину изотопического эффекта $\alpha = -d\ln T_c/d\ln M$, предполагая, что дебаевская частота $\omega_D \sim M^{-1/2}$, где M - масса иона.

Solution

(???)

3.3.9. Линеаризованное самосогласованное уравнение для щели

$$\Delta_{\mathrm{p}} = -\int \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3} V\left(\mathbf{p},\mathbf{p}'\right) \frac{\operatorname{th}\left(\xi_{p'}/2T_c\right)}{2\xi_{p'}} \Delta_{\mathbf{p}'}$$

служит для определения температуры сверхпроводящего перехода T_c, как температуры, при которой впервые возникает нетривиальное решение $\Delta_p \neq 0$. Так как вклад в интеграл дает область импульсов вблизи ферми-поверхности $|p-p_F| \ll p_F$, то можно заменить дифференциал d^3p' на $4\pi\left(p_F^2/v_F\right)d\xi'$. Тогда

$$\Delta(\xi) = -N(0)\int d\xi' V\left(\xi,\xi'\right)\frac{\operatorname{th}\left(\xi'/2T_c\right)}{2\xi'}\Delta\left(\xi'\right),$$

где $N(0) = p_F^2/\left(2\pi^2\hbar^3 v_F\right)$ - плотность состояний на поверхности Ферми с фиксированной проекцией спина.

Решение ищем в виде кусочно-гладкой функции

$$\Delta(\xi) = \begin{cases} \Delta_1, & |\xi| < \hbar\omega_D, \\ \Delta_2, & \hbar\omega_D < |\xi| < \hbar\omega_C. \\ 0, & \hbar\omega_C < |\xi|. \end{cases}$$

В результате получим систему двух линейных уравнений:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= (\lambda-\mu)L_1\Delta_1 - \mu L_2\Delta_2, \quad & L_1 &= \int_0^{\hbar\omega_p}\frac{d\xi'}{2\xi'}\ \operatorname{th}\ \left(\frac{\xi'}{2T_c}\right) = \ln\left(\frac{\gamma}{\pi}\frac{2\hbar\omega_D}{T_c}\right), \\ \Delta_2 &= -\mu L_1\Delta_1 - \mu L_2\Delta_2, & L_2 &= \int_{n\omega_D}^{n\omega_c}\frac{d\xi'}{2\xi'}\ \operatorname{th}\ \left(\frac{\xi'}{2T_c}\right) = \ln\left(\frac{\omega_c}{\omega_D}\right). \end{aligned}$$

Здесь $\lambda = gN(0)$ - безразмерная константа электрон-фононного притяжения, $\mu = V/N(0)$ - константа кулоновского отталкивания электронов, и $\ln\gamma = C \approx 0,577$ - постоянная Эйлера. В оценке интегралов использовали обычное приближение слабой связи $\hbar\omega\bar{c}$, $\hbar\omega\omega_D \gg T_c$. Условие существования нетривиального решения однородной системы линейных уравнений (обращение в ноль детерминанта) дает уравнение

$$(1-(\lambda-\mu)L_1)(1+\mu L_2) - \mu^2 L_1 L_2 = 0$$

или

$$\left(\lambda - \frac{\mu}{1+\mu L_2}\right)L_1 = 1.$$

Отсюда температура сверхпроводящего перехода описывается обычной формулой БКШИ с некоторой эффективной константой $\lambda - \mu^*$:

$$T_c = \frac{2\gamma}{\pi}\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda-\mu^*}\right)$$

где μ^* - кулоновский псевдопотенциал:

$$\mu^* = \frac{\mu}{1+\mu\ln\left(\omega_C/\omega_D\right)}$$

В силу $\boldsymbol{\hbar\omega_C} \sim \varepsilon_F \gg \boldsymbol{\hbar\omega}$ происходит логарифмическое ослабление кулоновского отталкивания за счет большого значения кулоновского логарифма $\ln\left[\varepsilon_F/\left(\hbar\omega_D\right)\right] \gg 1$. Даже при $\lambda < \mu$ еще возможно существование сверхпроводимости.

Величина изотопического эффекта дается формулой

$$\alpha = -\frac{d\left(\ln T_c\right)}{d(\ln M)} = \frac{1}{2}\left[1-\left(\frac{\mu^*}{\lambda-\mu^*}\right)^2\right].$$

Кулоновское отталкивание всегда ведет к уменьшению изотопического эффекта.

Б-3.3.10 Two-zone SC

Для описания сверхпроводимости в ряде металлов, например, MgB_2 с $T_c = 39$ K используется представление о наличии двух перекрывающихся незаполненных электронных зон. Найти температуру сверхпроводящего перехода в модели БКШ для двухзонного сверхпроводника, предполагая, что спаривание между электронами возможно только внутри одной и той же зоны, а матричные элементы, отвечающие внутризонному и межзонному электрон-электронному взаимодействию, равны $g_{ij}(i,j=1,2)$.

Solution

Somehow (???) one needs just to solve the known equation, but for two potentials.

3.3.10. Обобщение самосогласованного уравнения на щель для сверхпроводника с двумя перекрывающимися зонами, каждая из которых имеет свою щель, описывается соотношениями

$$\Delta_1 = -g_{11}\int\frac{d^3p_1}{(2\pi\hbar)^3}\frac{\mathrm{th}\left(\varepsilon_{\mathrm{p}_1}/2T\right)}{2\varepsilon_{\mathrm{p}_1}}\Delta_1 - g_{12}\int\frac{d^3p_2}{(2\pi\hbar)^3}\frac{\mathrm{th}\left(\varepsilon_{p_2}/2T\right)}{2\varepsilon_{p_2}}\Delta_2.$$
$$\Delta_2 = -g_{21}\int\frac{d^3p_1}{(2\pi\hbar)^3}\frac{\mathrm{th}\left(\varepsilon_{\mathrm{p}_1}/2T\right)}{2\varepsilon_{\mathrm{p}_1}}\Delta_1 - g_{22}\int\frac{d^3p_2}{(2\pi\hbar)^3}\frac{\mathrm{th}\left(\varepsilon_{p_2}/2T\right)}{2\varepsilon_{\mathrm{p}_2}}\Delta_{2.}.$$

Здесь $\varepsilon_{\mathbf{p}_\mathrm{i}} = \left(\xi_{\mathrm{p_i}}^2 + |\Delta_i|^2\right)^{1/2}$. Для простоты предполагаем $\xi_{\mathrm{p_i}} = p_i^2/\left(2m_i\right)$ - $-\varepsilon_F$ - энергетический спектр электронов, отсчитанный от энергии Ферми, и с эффективной массой m_i в каждой из зон. Вблизи ферми-поверхности приближенно можно положить $\xi_{\mathrm{p}_i} = v_{F_i}\left(p_i - p_{F_i}\right)$ и дифференциал $d^3p_i/(2\pi\hbar)^3$ заменить на $N_i d\xi_i$, где $N_i = p_{F_1}^2/\left(2\pi^2\hbar^3 v_{F_i}\right)$ - плотность состояний в i-й зоне на уровне Ферми. Из эрмитовости матрицы g_{ik} следует $g_{ik} = g_{ki}^*$. Взаимодействие обрезается на частоте порядка дебаевской частоты ω_D.

Для определения температуры сверхпроводящего перехода T_c перейдем к линеаризованным уравнениям

$$\Delta_1 = -g_{11}N_1\Delta_1\int_0^{\hbar\omega_D} d\xi_1\frac{\mathrm{th}\left(\xi_1/2T_c\right)}{2\xi_1} - g_{12}N_2\Delta_2\int_0^{\hbar\omega_0} d\xi_2\frac{\mathrm{th}\left(\xi_2/2T_c\right)}{2\xi_2},$$
$$\Delta_1 = -g_{21}N_1\Delta_1\int_0^{\hbar\omega_0} d\xi_1\frac{\mathrm{th}\left(\xi_1/2T_c\right)}{2\xi_1} - g_{22}N_2\Delta_2\int_0^{\hbar\omega_D} d\xi_2\frac{\mathrm{th}\left(\xi_2/2T_c\right)}{2\xi_2}.$$

Отсюда приходим к системе двух линейных уравнений

$$\Delta_1 = \lambda_{11}L\Delta_1 + \lambda_{12}L\Delta_2, \qquad \lambda_{ik} = -g_{ik}N_k \quad (i,k=1,2),$$
$$\Delta_2 = \lambda_{21}L\Delta_1 + \lambda_{22}L\Delta_2, \qquad L = \ln\left(\frac{\gamma}{\pi}\frac{2h\omega_D}{T_c}\right).$$

Условие существования нетривиального решения дает уравнение

$$\left(1-\lambda_{11}L\right)\left(1-\lambda_{22}L\right) - \lambda_{12}\lambda_{21}L^2 = 0.$$

Отсюда, выбирая наибольший корень, найдем

$$\frac{1}{L} = \lambda_{\text{eff}} = \frac{\lambda_{11} + \lambda_{22} + \sqrt{(\lambda_{11} - \lambda_{22})^2 + 4\lambda_{12}\lambda_{21}}}{2}$$

и затем критическую температуру для двухзонного сверхпроводника:

$$T_{\text{c}} = \frac{2\gamma}{\pi}\pi\omega_D \exp\left(-1/\lambda_{\text{eff}}\right).$$

Таким образом, в каждой из зон имеется свой конденсат куперовских пар, который возникает благодаря притяжению электронов внутри зоны и за счет межзонных переходов пар частиц. Наличие двух перекрывающихся зон благоприятствует сверхпроводимости и увеличивает критическую температуру за счет межзонных переходов в силу $\lambda_{12}\lambda_{21} = |g_{12}|^2 N_1 N_2 > 0$. При ненулевом перекрытии $g_{12} \neq 0$ сверхпроводящие щели Δ_1 и Δ_2 возникают при $T = T_c$ во всех зонах одновременно.

Б-3.3.11 Anisotropic layered superconductor

Электрон-электронное взаимодействие в кристаллах может зависеть от ориентации импульсов электронов относительно кристаллографических осей. Для примера рассмотрим слоистый металл, в котором каждый слой представляет собой квадратную решетку, в узлах которой находятся ионы. Пусть ось z перпендикулярна слоям, оси x и y направлены вдоль сторон квадратной решетки ионов, а потенциал притяжения между электронами с импульсами $\mathbf{p} = (\varkappa, p_z)$ и $\mathbf{p}' = (\varkappa', p'_z)$ анизотропен и равен

$$V_{\mathbf{pp}'} = \begin{cases} g\cos 2\theta_\varkappa \cos 2\theta_{\varkappa'}, & |\xi_{\mathbf{p}}| \quad \text{и} \quad |\xi_{\mathbf{p}'}| \leqslant \hbar\omega_D \ll \varepsilon_F, \\ 0, & |\xi_{\mathbf{p}}|, \quad \text{или} \quad |\xi_{\mathbf{p}'}| > \hbar\omega_D. \end{cases}$$

Здесь $\theta_\varkappa$ - угол между проекцией $\varkappa$ импульса p на плоскость слоя и направлением кристаллографической оси x, а $\xi(\mathbf{p})$ - энергия электрона, отсчитанная от энергии Ферми ε_F. Такое взаимодействие означает, что электроны с импульсами, параллельными осям x и y притягиваются сильнее, чем для направлений, повернутых на угол 45° относительно осей x и y. Найти зависимость сверхпроводящей щели Δ_{p} от импульса и ее величину при нулевой температуре.

Solution

One needs to plug the new potential to the well-known gap equation and do careful (???) transformations.

3.3.11. Запишем уравнение для щели при $T = 0$:

$$\Delta_{\text{p}} = -\int \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3} V_{\mathbf{pp}'} \frac{\Delta_{p'}}{2\left(\xi_{p'}^2 + \Delta_{p'}^2\right)^{1/2}} = -g\cos 2\theta_\varkappa \int \frac{dp'_2}{2\pi\hbar} \int \frac{d^2\varkappa'}{(2\pi\hbar)^2} \cos 2\theta_{\varkappa'} \frac{\Delta_{p'}}{2\left(\xi_{p'}^2 + \Delta_{p'}^2\right)^{1/2}}.$$

Сразу видно, что

$$\Delta_p = \Delta\cos 2\theta_\varkappa \sim \left(p_x^2 - p_y^2\right).$$

т.е. величина щели зависит от направления в кристалле, и щель изменяет знак с прохождением через нулевое значение всякий раз при повороте на 90°. Такой сверхпроводник называют сверхпроводником с d-спариванием, поскольку симметрия щели относительно осей кристалла аналогична электронной $d_{x^2-y^2}$ орбитали в атоме.

Максимальная величина щели находится из уравнения

$$1 = -g\int_{|\xi_p| \leqslant \hbar\omega D} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} \frac{\cos^2 2\theta}{2\left(\xi_{\text{p}}^2 + \Delta^2\cos^2 2\theta\right)^{1/2}} =$$

$$= -gN(0)\int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{2\pi} \cos^2 2\theta \ln\frac{2\hbar\omega_D}{|\Delta\cos 2\theta|} = -\frac{gN(0)}{2} \ln\frac{4\hbar\omega_D}{|\Delta|\sqrt{e}},$$

где $N(0) = p_F^2/\left(2\pi^2\hbar^3 v_F\right)$ - плотность состояний на поверхности Ферми с фиксированной проекцией спина. Решение существует для притяжения $g < 0$, и максимальная величина щели равна

$$|\Delta| = \frac{2}{\sqrt{e}} 2\hbar\omega_D e^{-2/|\lambda|}, \quad \lambda = gN(0).$$

Как обычно, предполагалась слабая связь $|\lambda| \ll 1$ и $|\Delta| \ll /\omega_D$.

Б-3.3.13 Magnetic susceptibility of a superconductor

Спиновая парамагнитная восприимчивость - важнейшая характеристика сверхпроводящего (сверхтекучего) состояния. Определить температурное поведение спиновой восприимчивости $\chi_s(T)$ для ферми-системы с синглетным s-спариванием куперовских пар в модели БКШ. Спектр возбуждений в магнитном поле равен $\varepsilon_{\mathrm{p}\sigma} = \sqrt{\xi_{\mathrm{p}}^2 + \Delta^2} - \mu\sigma\mathbf{H}$, где μ - эффективный магнетон Бора фермиона и $\xi_{\mathrm{p}} = \mathrm{p}^2/(2m) - \varepsilon_F$ - энергия, отсчитанная от уровня Ферми.

Solution

(???)

В сверхпроводнике с синглетным спариванием куперовские пары не обладают суммарным спином и не дают вклада в спиновый магнитный момент. Спиновый момент определяется только вкладом от спинов нормальных возбуждений:

$$\mathbf{M} = \sum_{\mathbf{p},\boldsymbol{\sigma}} \mu\sigma f\left(\varepsilon_{\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma}}\right), \qquad \varepsilon_{\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma}} = \sqrt{\xi_{\mathrm{p}}^2 + \Delta^2} - \mu\sigma\mathbf{H},$$

где $f\left(\varepsilon_{\mathbf{p}\boldsymbol{\sigma}}\right)$ - фермиевская функция распределения. Раскладывая f пределе слабого магнитного поля, получим

$$\mathbf{M} = \sum_{p,\sigma} \mu\sigma \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_p}(-\mu\sigma\mathbf{H}) = -2\mu^2\mathbf{H}\sum_p \frac{\partial f\left(\varepsilon_p\right)}{\partial \varepsilon_p}.$$

Парамагнитная восприимчивость $\chi_s = \partial\mathbf{M}/\partial\mathbf{H}$ тогда равна

$$\xi_s = -2\mu^2 \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{\mathrm{p}}} = -\mu^2 \int_0^\infty \frac{p^2dp}{\pi^2\hbar^3}\frac{1}{4T\,\mathrm{ch}^2\left(\varepsilon_{\mathrm{p}}/2T\right)}.$$

Вклад в интеграл дает область импульсов вблизи ферми-поверхности $|p - p_F| \ll p_F$, и можно заменить дифференциал p^2dp на $\left(p_F^2/v_F\right)d\xi$ с интегрированием по ξ в бесконечных пределах. Тогда

$$\xi_s = \chi_n Y(T), \quad \chi_n = \mu^2\nu(0), \quad \nu(0) = \frac{p_f^2}{\pi^2\hbar^3 v_f}.$$

Здесь χ_n - спиновая восприимчивость в нормальном состоянии, а $Y(T)$ функция Иосиды, равная

$$Y(T) = \frac{1}{4T}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{\mathrm{ch}^2\left(\sqrt{\xi^2+\Delta^2}/2T\right)} = \begin{cases} \left(\frac{2\pi\Delta}{T}\right)^{1/2} e^{-\Delta/T} \sim e^{-\Delta/T}, & \Delta \gg T \to 0 \\ 1 - \frac{7\zeta(3)}{4\pi^2}\frac{\Delta^2}{T_c} = 1 - 2\frac{T_c - T}{T_c}, & T \sim T_c \gg \Delta \end{cases}$$

Функция Иосиды $Y(T)$ описывает долю нормальных электронов в сверхпроводнике.

Б-3.3.14 Clogston-Chandrasekhar paramagnetic limit

В нормальном состоянии ферми-система обладает большей спиновой восприимчивостью χ_n по сравнению с восприимчивостью χ_s в сверхпроводящем (сверхтекучем) состоянии. В достаточно сильном магнитном поле может оказаться, что спин-поляризованное состояние в нормальной фазе обладает меньшим значением свободной энергии, чем в сверхпроводящей (сверхтекучей) фазе. Оценить предельное магнитное поле H_p, называемое парамагнитным пределом Клогстона-Чандрасекара, выше которого сверхпроводящее (сверхтекучее) состояние не может существовать. Для нулевой температуры выразить поле H_P через величину энергетической щели Δ_0. Эффективный магнетон фермиона равен μ.

Solution

(??? so is this the typical critical thermodynamic field??? or here, there are features of spin??)

3.3.14. Парамагнитная восприимчивость χ_s в сверхпроводящем состоянии меньше нормальной восприимчивости χ_n. Следовательно, нормальное состояние поляризуется сильнее, чем сверхпроводящее, и в достаточно большом магнитном поле окажется, что поляризованное нормальное состояние будет иметь более низкую свободную энергию, чем поляризованное сверхпроводящее состояние. В этом случае, когда свободные энергии $F_n(H)$ и $F_s(H)$ сравняются, произойдет фазовый переход с разрушением сверхпроводимости. При этом должно выполняться условие

$$F_n(0) - \frac{\chi_n H^2}{2} = F_s(0) - \frac{\chi_s H^2}{2}, \quad \text{или}$$
$$\frac{(\chi_n - \chi_s)\, H^2}{2} = F_n(0) - F_s(0) = \frac{H_s^2(T)}{8\pi}.$$

Отсюда находим предельное магнитное поле, выше которого сверхпроводимость не может существовать:

$$H_P(T) = \frac{H_c(T)}{\sqrt{4\pi\,(\chi_n - \chi_2)}}.$$

При $T = 0$ парамагнитный предел равен

$$H_P(0) = \frac{H_c(0)}{\sqrt{4\pi\chi_a}} = \frac{\sqrt{2\pi\nu(0)}\Delta_0}{\sqrt{4\pi\mu^2\nu(0)}} = \frac{\Delta_0}{\mu\sqrt{2}}.$$

(???? which formulas were used here???)
В поле $H_p(0)$ происходит разрушение синглетного состояния куперовской пары, так как обоим спинам электронов в паре становится выгоднее ориентироваться вдоль магнитного поля.

Б-3.3.15 Parity effect

Согласно теории БКШ возбужденные неспаренные состояния в сверхпроводнике отделены от основного состояния энергетической щелью $\Delta(T)$. При изменении числа несверхпроводящих электронов на единицу $N \to N \pm 1$ энергия сверхпроводника должна измениться на $\pm\Delta$. Знак плюс или минус зависит от того, четное или нечетное было исходное число электронов N. Найти разность проводящих состояний с нечетным и четным числом электронов. Оценить температуру T^*, выше которой такой эффект четности числа электронов становится существенно подавленным.

Solution

(??? in this problem, I understnad very very little)

3.3.15. Термодинамический потенциал сверхпроводника складывается из энергии конденсата куперовских пар и термодинамического потенциала газа нормальных возбуждений. Так как конденсат куперовских пар содержит четное число электронов, то разность термодинамических потенциалов сверхпроводника с нечетным числом электронов $\Omega_{\text{неч и}}$ и с четным числом электронов Ω_{even} равна разности термодинамических потенциалов газа нормальных возбуждений с нечетным числом возбуждений $\Omega_{\text{odd}}^{(n)}$ и с четным числом возбуждений $\Omega_{\text{мет:}}^{(n)}$:

$$\delta\Omega = \Omega_{\text{Heq}} - \Omega_{\text{ver}} = \Omega_{\text{Heq}}^{(n)} - \Omega_{\text{Het}}^{(n)}\,.$$

Для вычисления потенциала $\Omega^{(\pi)} = -T\ln Z$ газа нормальных возбуждений, состояние которых характеризуется импульсом $\mathbf{p}$ н спиновой переменной σ, определим статистическую сумму, которая равна произведению статистических сумм для каждого отдельного состояния с энергией $\varepsilon_{\text{р. }\sigma:}^{i}$

$$Z = \prod_i z_i = \prod_i \left(1 + e^{-\beta\varepsilon_i}\right), \quad \text{для краткости} \quad i = (\mathbf{p}, \sigma).$$

Здесь $\beta = 1/T$ - обратная температура, и мы учли, что состояние с энертией ε_i может быть свободно или занято лишь только одним возбуждением.
Далее представим Z в виде суммы двух слагаемых $Z = Z_{\text{even}} + Z_{\text{odd}}$:

$$Z_{\text{even}} = \frac{1}{2}\left[\prod_i \left(1 + e^{-\beta\varepsilon_i}\right) + \prod_i \left(1 - e^{-\beta\varepsilon_i}\right)\right] = \frac{Z}{2}\left[1 + \prod_i \text{ th } \frac{\beta\varepsilon_i}{2}\right]$$
$$Z_{\text{odd}} = \frac{1}{2}\left[\prod_i \left(1 + e^{-\beta\varepsilon_i}\right) - \prod_i \left(1 - e^{-\beta\varepsilon_i}\right)\right] = \frac{Z}{2}\left[1 - \prod_i \text{ th } \frac{\beta\varepsilon_i}{2}\right].$$

(???? why????)
Очевидно, что Z_{even} состоит из суммы всевозможных произведений только четного числа экспонент, а $Z_{\text{неч}}$, наоборот, из суммы всевозможных произведений только нечетного числа экспонент. Соответственно, Z_{even} и $Z_{\text{неи}}$ представляют статистические суммы для сверхпроводников с четным и нечетным числом нормальных возбуждений.
Окончательно,

(??? where does this formula come from????)

$$\alpha(T) = 2V\frac{4\pi p_F^2}{8\pi^3 h^3 \nu_F}\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \ln \operatorname{cth}\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{2T} = 2\nu(0)V\int_{\Delta}^{\infty}\frac{\varepsilon d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2-\Delta^2}}\ln\frac{1+e^{-\varepsilon/T}}{1-e^{\varepsilon/T}}.$$

Здесь $\nu(0)$ - плотнюсть состояний и V - объем сверхпроводника. При $T \lesssim \Delta$ основной вклад в $a(T)$ дает малая окрестность $x = \varepsilon - \Delta \lesssim \Delta$ вблизи $\varepsilon = \triangle$:

$$\alpha(T) \approx 4\nu(0)Ve^{-\Delta/T}\int_0^{\infty}\frac{\Delta dx}{\sqrt{2\Delta x}}e^{-x/T} = 2\nu(0)V\sqrt{2\pi T\Delta}e^{-\Delta/T} \ll 1.$$

В результате находим

$$\delta\Omega = \Delta - T\ln N_{\text{ef}}, \qquad N_{\text{ef}} = \nu(0)V\sqrt{2\pi T\Delta}$$

При $T = 0$ очевидно, нто $\delta\Omega = \Delta$. Число N_{ef} можно трактовать как эффективное число состояний, которые занимают нормальные возбуждения при $T \lesssim \Delta$.
В нормальном состоянии $\Delta = 0$ и

$$\alpha(T) = 4v(0)VT\int_0^{\infty} dx \ln \operatorname{cth} x = \frac{\pi^2}{2}v(0)VT$$

$$\delta\Omega = \Omega_{\text{не}}^{(n)} - \Omega_{\text{нег}}^{(n)} = -T\ln\frac{Z_{\text{nei}}}{Z_{\text{yer}}} = -T\ln\frac{1-e^{-a(T)}}{1+e^{-a(T)}};$$

$$\alpha(T) = -\ln\prod \text{ th }\frac{\varepsilon_i}{2T} = \sum_i \ln \operatorname{cth}\frac{\varepsilon_i}{2T} = V\sum_{\sigma}\int\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\ln\operatorname{cth}\frac{\varepsilon_{\text{p}\cdot\sigma}}{2T}.$$

В сверхпроводнике $\varepsilon_{\text{p}} = \left(\xi^2+\Delta^2\right)^{1/2}$ и

$$\alpha(T) = 2V\frac{4\pi p_F^2}{8\pi^3\hbar^3 v_F}\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \ln \operatorname{cth}\frac{\sqrt{\xi^2+\Delta^2}}{2T} = 2\nu(0)V\int_{\Delta}^{\infty}\frac{\varepsilon d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2-\Delta^2}}\ln\frac{1+e^{-\varepsilon/T}}{1-e^{\varepsilon/T}}$$

Здесь $\nu(0)$ - плотность состояний и V - объем сверхпроводника. При $T \lesssim \Delta$ основной вклад в $\alpha(T)$ дает малая окрестность $x = \varepsilon - \Delta \lesssim \Delta$ вблизи $\varepsilon = \Delta$:

$$\alpha(T) \approx 4\nu(0)Ve^{-\Delta/T}\int_0^{\infty}\frac{\Delta dx}{\sqrt{2\Delta x}}e^{-x/T} = 2\nu(0)V\sqrt{2\pi T\Delta}e^{-\Delta/T} \ll 1$$

В результате находим

$$\delta\Omega = \Delta - T\ln N_{\vartheta\phi}, \quad N_{\vartheta\phi} = \nu(0)V\sqrt{2\pi T\Delta}$$

При $T = 0$ очевидно, что $\delta\Omega = \Delta$. Число $N_{\text{эф}}$ можно трактовать как эффективное число состояний, которые занимают нормальные возбуждения при $T \lesssim \Delta$.
В нормальном состоянии $\Delta = 0$ и

$$\alpha(T) = 4\nu(0)VT\int_0^{\infty} dx \ln \operatorname{cth} x = \frac{\pi^2}{2}\nu(0)VT$$

Эффект четности в нормальном состоянии мал

$$\delta\Omega \approx 2T\exp\left(-\pi^2\nu(0)VT/2\right),$$

если температура T велика по сравнению со средним расстоянием между энергетическими уровнями δ е $\sim (\nu(0)V)^{-1}$.

13.5.5 Basic Problems about Bose liquid 1: Deriving Basic Properties

Schwabl.AQM.3.2 Spectrum of Bose liquid from Bogoliubov transformations

The Hamiltonian of the Bose liquid can be approximated as

$$H \approx \sum_{\mathbf{k}}{}' \frac{k^2}{2m} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \frac{N}{V} \sum_{\mathbf{k}}{}' V_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \frac{N^2}{2V} V_0 + \frac{N}{2V} \sum_{\mathbf{k}}{}' V_{\mathbf{k}} \left(a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{-\mathbf{k}}^\dagger + a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}} \right) + H'.$$

Show, how to diagonalize it by change operators to the new bosoinic operators α

$$a_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}}^\dagger$$
$$a_{\mathbf{k}}^\dagger = u_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger + v_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}}$$

with real symmetric coefficients u and v, and demand that the operators α also satisfy Bose commutation relations.

Solution

$$\begin{aligned} [a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}] &= u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k},-\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} \left(-\delta_{\mathbf{k},-\mathbf{k}'}\right) = 0 \\ \left[a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^\dagger\right] &= u_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \left(-\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\right) = \left(u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2\right) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \end{aligned} \qquad \Rightarrow \qquad u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2 = 1.$$

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} &= u_{\mathbf{k}}^2 \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}^2 \alpha_{-\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}}^\dagger + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \left(\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}}^\dagger + \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}} \right) \\ a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{-\mathbf{k}}^\dagger &= u_{\mathbf{k}}^2 \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}}^\dagger + v_{\mathbf{k}}^2 \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}} + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \left(\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} + \alpha_{-\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}}^\dagger \right) \\ a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}} &= u_{\mathbf{k}}^2 \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}^2 \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}}^\dagger + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \left(\alpha_{-\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}} + \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H = \frac{1}{2V} N^2 V_0 + \sum_{\mathbf{k}}{}' \left(\frac{k^2}{2m} + n V_{\mathbf{k}} \right) \Big[& u_{\mathbf{k}}^2 \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}}^2 \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \left(\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}}^\dagger + \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}} \right) \Big] \\ & + \frac{N}{2V} \sum_{\mathbf{k}}{}' V_{\mathbf{k}} \Big[\left(u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 \right) \left(\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}}^\dagger + \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}} \right) + 2 u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \left(\alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}} + \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \right) \Big] \end{aligned}$$

$$\left(\frac{k^2}{2m} + n V_{\mathbf{k}} \right) u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} + \frac{n}{2} V_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 \right) = 0; \qquad u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2 = 1.$$

$$\omega_{\mathbf{k}} := \left[\left(\frac{k^2}{2m} + n V_{\mathbf{k}} \right)^2 - \left(n V_{\mathbf{k}} \right)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{k^2}{2m} \right)^2 + \frac{n k^2 V_{\mathbf{k}}}{m} \right]^{1/2}$$

(later I'll maybe put here the calculations)

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{\omega_{\mathbf{k}} + \left(\frac{k^2}{2m} + n V_{\mathbf{k}} \right)}{2\omega_{\mathbf{k}}} \qquad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{-\omega_{\mathbf{k}} + \left(\frac{k^2}{2m} + n V_{\mathbf{k}} \right)}{2\omega_{\mathbf{k}}}$$
$$u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = -\frac{n V_{\mathbf{k}}}{2\omega_{\mathbf{k}}}, \qquad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{\left(n V_{\mathbf{k}} \right)^2}{2\omega_{\mathbf{k}} \left(\omega_{\mathbf{k}} + \frac{k^2}{2m} + n V_{\mathbf{k}} \right)}$$

Inserting (3.2.19) into the Hamiltonian yields:

$$H = \underbrace{\frac{N^2}{2V} V_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}}{}' \left(\frac{k^2}{2m} + n V_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}} \right)}_{\text{ground-state energy } E_0} + \underbrace{\sum_{\mathbf{k}}{}' \omega_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}}}_{\substack{\text{sum of oscillators} \\ \sim \text{ quasiparticles}}}$$

(??? I'll check final step also later)

BrmLunk-sem.17(LL9?)

The Bose-gas can be described by a Hamiltonian

$$\mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_{\text{int}}^{(2)} = E_0 + \sum_{\boldsymbol{p}\neq 0} \varepsilon(p) \boldsymbol{\beta}_{\boldsymbol{p}}^{\dagger} \boldsymbol{\beta}_{\boldsymbol{p}},$$

$$E_0 = \frac{UN^2}{2V} + \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{p}\neq 0} \left[\varepsilon(p) - \varepsilon^{(0)}(p) - \frac{UN}{V} \right].$$

Prove that the ground state energy can be expressed via the scattering length $a = mU/\left(4\pi\hbar^2\right)$ as

$$E_0 = \frac{2\pi\hbar^2 a N^2}{mV} \left[1 + \frac{128}{15} \left(\frac{a^3 N}{\pi V} \right)^{1/2} \right]$$

As one can see, the expansion in interaction is governed by the small parameter $a^3 N/V \ll 1$.

Solution

The ground state energy of the weakly non-ideal Bose gas has the following form (see Eq. (2.42)):

$$E_0 = \frac{UN^2}{2V} + \sum_{p} \left[\varepsilon(p) - \varepsilon^{(0)}(p) - \frac{UV}{N} \right]$$

It is useful to point out that a sum over $\boldsymbol{p}$ diverges. Fortunately, this divergence has a physical origin. At first, we should understand that potential U is a constant in the sum and does not represent some physical measurable quantity. The real physical quantity is the scattering length. This means that we must express all results in terms of the scattering length. In the main approximation, the ground state energy and the scattering length are $E_0 = \frac{UN^2}{2V}$ and $a = \frac{mU}{4\pi}$, respectively. Therefore, we obtain $E_0 = \frac{2\pi a N^2}{mV}$. In order to find next order correction in the ground state energy, we have to write the following expression that relates the scattering length and U,

$$U = \frac{4\pi a}{m} \left[1 - \frac{4\pi a}{mV} \sum_{p\neq 0} \frac{1}{p^2} \right]$$

This expression involves a diverging sum. This divergence indicates that one cannot approximate the interaction potential by the constant U at very short scales. However, using the above expression, we find

$$E_0 = \frac{Nmu^2}{2} + \sum_{p} \left[\varepsilon(p) - \varepsilon^{(0)}(p) - mu^2 + \frac{m^3 u^4}{p^2} \right]$$

where $u = \sqrt{\frac{4\pi a N}{m^2 V}}$. Surprisingly this integral converges!We see that the divergence has been removed by introducing the proper expression for the scattering length. This effect is called the renormalization. Now we should calculate the following integral,

$$f(X) = \int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3} \left[\sqrt{\varepsilon^{(0)}(p)^2 + \varepsilon^{(0)}(p) X} - \varepsilon^{(0)}(p) - \frac{X}{2} + \frac{X^2}{8\varepsilon^{(0)}(p)} \right]$$

To calculate integral, we should find the magnitude of function $f(X)$ at the point $X = 2mu^2$. To calculate the above integral we should take the third derivative and note that $f(0) = f'(0) = f''(0) = 0$. We have:

$$f'''(X) = V \frac{3\sqrt{2m^3}}{16\pi^2} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon}{(X+\varepsilon)^{5/2}} = \frac{\sqrt{2m^3}}{4\pi^2\sqrt{X}}$$

As a result

$$f(X) = V \frac{2\sqrt{2m^3} X^{5/2}}{15\pi^2}, \quad f\left(X = 2mu^2\right) = V \frac{16 m^4 u^5}{15}$$

Substituting the above expression to E_0 results in Eq. (2.44).

BrmLunk-sem.18 Number of condensed particles

Compute the temperature dependence of the number of particles in condensate at $\mu(0) \ll T \ll T_{\rm BEC}(an^{1/3})^{1/4}$

Solution

In this problem we should calculate the number of particles in the condensate at temperatures $\mu(0) \ll T \ll T_{\rm BEC}\left(an^{1/3}\right)^{1/4}$. The number of particles in the condensate can be calculated as follows, see Eq. (2.49),

$$\begin{aligned} N_0(T) &= N - V\int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3}\left[u_p^2 f_B\left(\varepsilon_p\right) + v_p^2\left(f_B\left(\varepsilon_p\right)+1\right)\right] \\ &= N - V\int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3}\left[\frac{\varepsilon_0(p)+mu^2}{\varepsilon_p} f_B\left(\varepsilon_p\right) + \frac{\varepsilon_0(p)+mu^2-\varepsilon(p)}{2}\right] \\ &= N_0(T=0) - V\int \frac{d^3\boldsymbol{p}}{(2\pi)^3}\frac{\varepsilon_0(p)+mu^2}{\varepsilon_p} f_B\left(\varepsilon_p\right) \end{aligned}$$

Let us transform integration over p to integration over $\varepsilon_0 = \varepsilon_p^{(0)} = p^2/(2m)$. Then we find

$$N_0(T) = N_0(T=0) - \frac{V}{\pi^2}\sqrt{\frac{m^3}{2}}\int_0^\infty d\varepsilon_0\sqrt{\varepsilon_0}\frac{\varepsilon_0+mu^2}{\varepsilon_p} f_B\left(\varepsilon_p\right)$$

Next, we change the integration variable ε_0 to the integration over $\varepsilon = \sqrt{\left(\varepsilon_0+mu^2\right)^2 - \left(mu^2\right)^2}$. Then we obtain

$$\begin{aligned} N_0(T) &= N_0(T=0) - \frac{V}{\pi^2}\sqrt{\frac{m^3}{2}}\int_0^\infty \sqrt{\sqrt{\varepsilon^2+\left(mu^2\right)^2}-mu^2} f_B(\varepsilon)d\varepsilon \\ &= N_0(T=0) - N + N_0^{(0)}(T) - \frac{V}{\pi^2}\sqrt{\frac{m^3}{2}}\int_0^\infty \left(\sqrt{\sqrt{\varepsilon^2+\left(mu^2\right)^2}-mu^2}-\sqrt{\varepsilon}\right) f_B(\varepsilon)d\varepsilon = \\ &= N_0(T=0) - N + N_0^{(0)}(T) - \frac{Vm^3u^3}{\pi^2\sqrt{2}} F\left(mu^2/T\right) \end{aligned}$$

Here $N_0^{(0)}(T) = N\left[1-\left(T/T_{\rm BEC}^{(0)}\right)^{3/2}\right]$ is the number of condensate particles for the noninteracting Bose gas. The function $F(z)$ is given as

$$F(z) = \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{\sqrt{1+x^2}-1}-\sqrt{x}}{e^{zx}-1} = \begin{cases} z^{-1}\int_0^\infty dx \frac{\sqrt{\sqrt{1+x^2}-1}-\sqrt{x}}{x} = -\frac{\pi}{z\sqrt{2}}, & z \ll 1, \\ \int_0^\infty dy \frac{-\sqrt{y}z^{-3/2}+yz^{-2}}{e^y-1} = -\frac{\zeta(3/2)\sqrt{\pi}}{2z^{3/2}} + \frac{\pi^2}{6z^2}, & z \gg 1. \end{cases}$$

Hence we obtain

$$N_0(T) = N_0(T=0) - \frac{VmT^2}{6\sqrt{2}u}, \quad T \ll mu^2,$$

and

$$N_0(T) = N_0(T=0) - N\left(\frac{T}{T_{\rm BEC}^{(0)}}\right)^{3/2}, \quad mu^2 \ll T \ll T_{\rm BEC}.$$

BrmLunk-sem.19 Vortex energy in Bose liquid

Using the Gross-Pitaevskii equation, find the solution for a vortex and determine its energy.

Solution

The vortex solution of the Gross-Pitaevskii equation (2.54) can be represented as $\Psi_0(\boldsymbol{r}) = e^{i\varphi} A f\left(r/r_0\right)$ and the scale r_0 describes the vortex size. Substituting the above ansatz into Eq. (2.54) and introducing new variable $\xi = r/r_0$, we find,

$$-\frac{A}{2mr_0^2}\left[\frac{1}{\xi}\partial_\xi\left(\xi\partial_\xi f\right) - \frac{f}{\xi^2}\right] - \mu A f + \frac{4\pi a}{m} A^3 f^3 = 0$$

If we choose the amplitude $A = \sqrt{\mu m/(4\pi a)}$ and the size $r_0 = \sqrt{2m/\mu}$, we obtain the dimensionless equation which can numerically be solved

$$-\left[\frac{1}{\xi}\partial_\xi\left(\xi\partial_\xi f\right) - \frac{f}{\xi^2}\right] - f + f^3 = 0$$

It is easy to check that $f(\xi) \simeq a\xi$ at $\xi \to 0$ and $f(\xi) \simeq 1 + b\exp(-\sqrt{2}\xi)$ at $\xi \to \infty$. The numerical constants a and b can be found by means of numerical solution of the above equation. Details of numerical solution by shooting method can be found in Ref. [23]. In particular, one finds $a \approx 0.5832$. The behavior of the function $f(\xi)$ is shown in Fig. 6.1.

BrmLunk.theor.LL9-? Chemical potential of a Bose liquid

The ground state energy of Bose gas

$$E_0 = \frac{UN^2}{2V} + \frac{1}{2}\sum_{p\neq 0}\left[\varepsilon(p) - \varepsilon^{(0)}(p) - \frac{UN}{V}\right],$$

where (??? tell what is here), can be expressed via the scattering length as

$$E_0 = \frac{2\pi\hbar^2 a N^2}{mV}\left[1 + \frac{128}{15}\left(\frac{a^3 N}{\pi V}\right)^{1/2}\right]$$

As one can see, the expansion in interaction is governed by the small parameter $a^3 N/V \ll 1$.

Differentiate the ground state energy E_0 with respect to the number of particles, and prove that the chemical potential at zero temperature:

$$\mu(T=0) = \frac{4\pi\hbar^2 a N}{mV}\left[1 + \frac{32}{3}\left(\frac{a^3 N}{\pi V}\right)^{1/2}\right]$$

One can see that the chemical potential of non-ideal Bose gas at zero temperature is positive.

Solution

(????? ref to LL9, so I'll look there if I can't do it myself)

Б-3.2.32 Свойства ротонного участка спектра

В сверхтекучем гелии при больших импульсах энергетический спектр элементарных возбуждений существенно отклоняется от линейного звукового поведения и имеет минимум величиной $\Delta/k_B = 8,7$ К вблизи волнового вектора $p_0/\hbar = 1,9 \cdot 10^8$ см$^{-1}$. Поведение вблизи минимума спектра аппроксимируется параболой с эффективной массой $m = 0,16 M_{\mathrm{He}^4}$

$$\varepsilon_p = \Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2m}$$

Возбуждения с таким спектром называют ротонами.

Найти вклад ротонного участка энергетического спектра возбуждений в свободную энергию, энтропию, теплоемкость сверхтекучего гелия, воспользовавшись неравенствами $\Delta \gg T$ и $p_0^2 \gg 2mT$.

Solution

(???)

3.2.32. Свободная энергия ротонов (как бозе-газа с $\mu = 0$) равна

$$F = \Omega = T \int \frac{V d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \ln\left(1 - e^{-\varepsilon_p/T}\right) \approx -TV n_r(T).$$

Здесь мы разложили логарифм, имея в виду малость экспоненты в силу неравенства $T \ll \Delta$, и ввели плотность ротонов $n_r(T)$ согласно

$$n_r = \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\varepsilon_p/T} = \frac{e^{-\Delta/T}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dp p^2 e^{-(p-p_0)^2/2mT}$$

Далее, пользуясь тем, что в силу неравенства $p_0^2/(2m) \gg T$ вклад в интеграл набирается в окрестности $|p - p_0| \lesssim (2mT)^{1/2}$, найдем

$$n_r(T) = \frac{2p_0^2 (mT)^{1/2}}{(2\pi\hbar^2)^{3/2}} e^{-\Delta/T}$$

Дифференцированием выражения для F_r находим энтропию S_r и теплоемкость C_r ротонного газа на единицу объема:

$$S_r = n_r \left(\frac{\Delta}{T} + \frac{3}{2}\right) \quad \text{и} \quad C_r = n_r \left(\frac{\Delta^2}{T^2} + \frac{\Delta}{T} + \frac{3}{4}\right).$$

В области $T \gtrsim 0,8$ K ротонный вклад играет основную роль в термодинамических функциях сверхтекучего гелия.

Б-3.2.33 Магнонные возбуждения

Не очень близко к температуре Кюри плотность магнонных возбуждений в ферромагнетике невелика и газ магнонов можно рассматривать как идеальный. Длинноволновый спектр магнонов в изотропном ферромагнетике во внешнем магнитном поле H дается соотношением

$$\hbar\omega(k) = \beta H + \beta M \alpha k^2$$

где β - эффективный магнетон Бора, т. е. отношение магнитного момента иона к его спину, M - намагниченность ферромагнетика и α - его магнитная жесткость. Найти влияние магнонных возбуждений на намагниченность и теплоемкость ферромагнетика при температурах, малых по сравнению с температурой Кюри.

I apologize in advance for the notation, since by β one always mean $1/T$, but here it is not so. I'll rewrite it later.

Solution

Данная задача обобщает закон Блоха для чуть более особого слуая (??? write better guidance!??)

Тепловое возбуждение магнонов приводит к изменению значения термодинамического потенциала магнетика при $T = 0$, так что $\Omega(T) = \Omega(0) + \Omega_{\mathrm{m}}(T)$. В результате изменяется намагниченность и теплоемкость магнетика.

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{V}\frac{\partial\Omega}{\partial\mathbf{H}} \qquad C = -\frac{T}{V}\frac{\partial^2\Omega}{\partial T^2},$$

$$\Omega_{\mathrm{m}}(T) \overset{\text{bosons}}{=} \int \frac{V d^3 k}{(2\pi)^3} \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega_k/T}\right).$$

Это дает поправки к намагниченности и теплоемкости, обусловленные тепловым возбуждением спиновых волн:

(выражение ниже должно быть другим, там T пропущено в знаменателе. is the whole solution is wrong here????)

(??? M_0=??? maybe I can just easily calculate it???)

$$\Delta M(T) = M(T) - M_0 = -\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar(\partial\omega_k/\partial H)}{e^{\hbar\omega_k/T}-1} = -\beta \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/T}-1},$$
$$C_{\mathrm{m}}(T) = \frac{\partial}{\partial T} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_k}{e^{\hbar\omega_k/T}-1} = \frac{\partial E_{\mathrm{m}}(T)}{\partial T},$$

(перепишу вторую формулу, она написана тупо)

где M_0 - намагниченность при $T = 0$, а $E_{\mathrm{m}}(T)$ - энергия газа магнонов. Из первого соотношения видно, что спиновые возбуждения уменьшают намагниченность ферромагнетика пропорционально числу магнонов в единице объема.

$$x := \beta M_0 \alpha k^2/T,$$
$$\Delta M(T) = -\frac{\beta}{8}\left(\frac{T}{\pi\beta M_0\alpha}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{e^{x+\beta H/T}-1}$$
$$C_{\mathrm{m}}(T) = \frac{\partial E_{\mathrm{m}}}{\partial T}, \quad E_{\mathrm{m}} = \frac{T}{8}\left(\frac{T}{\pi\beta M_0\alpha}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^\infty \frac{x^{3/2}dx}{e^{x+\beta H/T}-1}.$$

(??? there were no comments abut this approximation, I'll maybe check later it)

$$\Delta M(T) = -\frac{\beta}{8}\left(\frac{T}{\pi\beta M_0\alpha}\right)^{3/2} \begin{cases} \zeta(2/3) - 2\sqrt{\frac{\pi\beta H}{T}}, & \beta H \ll T, \\ e^{-\beta H/T}, & \beta H \gg T, \end{cases}$$

(??? do all these derivations!!!)

$$C_{\mathrm{m}}(T) = \frac{3}{16}\left(\frac{T}{\pi\beta M_0\alpha}\right)^{3/2} \begin{cases} \frac{5}{2}\zeta(5/2) - \frac{3}{2}\zeta(3/2)\frac{\beta H}{T}, & \beta H \ll T, \\ \frac{\beta H}{T}e^{-\beta H/T}, & \beta H \gg T. \end{cases}$$

Температурная зависимость $T^{3/2}$ для магнонного вклада при $H = 0$ называется законом Блоха. Эта зависимость справедлива при температурах достаточно удаленных от температуры Кюри. При приближении к температуре Кюри необходимо учитывать как ограниченность возможных волновых векторов по величине, так и взаимодействие магнонов друг с другом. В сильных магнитных полях отклонение намагниченности от M_0 и магнонная часть теплоемкости экспоненциально малы, что связано с наличием энергии активации βH спиновых волн в магнитном поле.

Б-3.2.34 Рождение пар бозон - антибозон

Полное описание вещества при ультравысоких температурах $T \gtrsim mc^2$ должно учитывать рождение пар: частица - античастица. Рассмотреть влияние рождения пар "бозон-антибозон" на температуру бозе-эйнштейновской конденсации в ультрарелятивистском пределе, считая, что разница числа бозонов и числа антибозонов $N = N_b - N_{-b}$ остается постоянной и задается начальными условиями.

Reminder:

(?? add that there are photons that are coupled for bosons and because of them, there are particles)

Solution

Суть решения в том, что

$$b + \bar{b} \rightleftarrows \gamma,$$
$$\mu_\gamma = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \mu_b + \mu_{\bar{b}} = 0.$$

$$n = n_b - n_{\bar{b}} = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\left(\frac{1}{e^{(\varepsilon_p-\mu_b)/T}-1} - \frac{1}{e^{(\varepsilon_p+\mu_b)/T}-1}\right). \qquad \varepsilon_p := c\sqrt{p^2+m^2c^2}.$$

(?? derive, should be easy)

$$n = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\operatorname{sh}\mu_b/T}{\operatorname{ch}\varepsilon_p/T - \operatorname{ch}\mu_b/T}.$$

Поскольку числа заполнения бозонов и антибозонов должны быть неотрицательны, то $|\mu_b| \leqslant mc^2$.

$$T_{\rm BE} \equiv T_c : \quad |\mu_b(T_c)| = mc^2$$

$$n = \int\limits_0^\infty \frac{p^2 dp}{2\pi^2\hbar^3} \frac{\mathrm{sh}\left(mc^2/T_c\right)}{\mathrm{ch}\left(\sqrt{p^2c^2+m^2c^4}/T_c\right) - \mathrm{ch}\left(mc^2/T_c\right)}.$$

$$n(T_c \gg mc^2) = n(\varepsilon_p = cp) \approx \int\limits_0^\infty \frac{p^2 dp}{2\pi^2\hbar^3} \frac{mc^2/T_c}{\mathrm{ch}\left(pc/T_c\right) - 1} = \frac{mc^2 T_c^2}{2\pi^2\hbar^3 c^3} \int\limits_0^\infty \frac{x^2 dx}{\mathrm{ch}\, x - 1} = \frac{mT_c^2}{3\hbar^3 c}.$$

$$T_c = \hbar(3\hbar c n/m)^{1/2}.$$

Без учета рождения пар $T_c \sim \hbar c n^{1/3}$. Для выполнения условия $T_c \gtrsim mc^2$ необходима высокая плотность $n^{-1/3} \ll \hbar/(mc)$, т. е. среднее расстояние между частицами должно быть меньше их комптоновской длины.

(??? физичекий смысл потом додумаю)

Б-3.3.16 Density of Bose liquid near a wall

Пользуясь уравнением Гросса-Питаевского, найти пространственное поведение плотности бозе-конденсата вблизи бесконечной непроницаемой стенки.

Solution

(???)

3.3.16. Пусть стенка совпадает с плоскостью $x = 0$, а газ занимает полупространство $x > 0$. Волновая функция конденсата $\psi(x)$ может выбрана действительной и удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + g\psi^3(x) = \mu\psi(x)$$

с граничными условиями $\psi(x=0) = 0$ и $\psi(x=\infty) = \psi_0 = (\mu/g)^{1/2}$. Домножая обе части уравнения на $\psi'(x)$ и интегрируя, получим с учетом граничных условий первый интеграл:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'^2(x) + \frac{g}{2}\psi^4(x) - \mu\psi^2(x) = -\frac{\mu}{2}\psi_0^2.$$

Решение уравнения дает волновую функцию

$$\psi(x) = \psi_0\,\mathrm{th}(x/2\xi), \quad \xi = \frac{\hbar}{2\sqrt{m\mu}},$$

которая восстанавливает свое объемное значение на расстоянии порядка корреляционной длины ξ.

13.5.6 Basic Problems about Bose liquid 2

Б-3.3.17 Bose liquid in harmonic potential

В симметричной гармонической ловушке с частотой ω, создающей удерживающий потенциал $V(r) = m\omega^2 r^2/2$, находится слабонеидеальный конденсированный газ $N \gg 1$ бозонов. В приближении Томаса-Ферми для уравнения Гросса-Питаевского оценить размер конденсатного облака, химический потенциал и энергию газа.

Solution

(???)

3.3.17. Волновая функция конденсата $\psi(r)$ может выбрана действительной и удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + \frac{m\omega^2 r^2}{2}\psi + g\psi^3 = \mu\psi.$$

В приближении Томаса-Ферми, пренебрегая градиентным членом, найдем распределение плотности газа $n(r) = \psi^2(r)$:

$$n(r) = \frac{\mu - \frac{1}{2}m\omega^2 r^2}{g} = \frac{m\omega^2}{2g}\left(R^2 - r^2\right). \quad \mu = \frac{m\omega^2 R^2}{2},$$

где радиус R - размер конденсатного облака. Число частиц N в ловушке удовлетворяет соотношению

$$N = \int n(r) 4\pi r^2 dr = \frac{m\omega^2}{2g} 4\pi \int_0^R \left(R^2 - r^2\right) r^2 dr = \frac{4\pi}{15}\frac{m\omega^2}{g} R^5.$$

Отсюда можно найти радиуе облака и химический потенциал:

$$R = \left(\frac{15gN}{4\pi m\omega^2}\right)^{1/5} = l\left(\frac{15aN}{l}\right)^{1/5}, \quad g = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m};$$
$$\mu = \frac{m\omega^2}{2}\left(\frac{15gN}{4\pi m\omega^2}\right)^{2/5} = \frac{\hbar\omega}{2}\left(\frac{15aN}{l}\right)^{2/5}, \quad l = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}.$$

Здесь a - длина рассеяния частиц газа и l - осцилляторная длина ловушки. Пользуясь тем, что $\mu = \partial E/\partial N$ и $\mu \sim N^{2/5}$. найдем полную энергию газа:

$$E = \frac{5}{7}\mu N \sim N^{7/5}.$$

Справедливость приближения Томаса-Ферми предполагает выполнение неравенства

$$\frac{\hbar^2}{2mR^2}\psi \ll \mu\psi$$

Это дает следующее условие на полное число частиц в ловушке: $N \gg 1/a$, что подразумевает необходимое требование $N \gg 1$.

Б-3.3.18 Stability of Bose liquid

Бозе-конденсат с притяжением между частицами может быть в метастабильном, относительно долгоживущем состоянии, если он ограничен в пространстве и число частиц меньше критического значения N_c. Оценить критическое число частиц N_c, выше которого метастабильное состояние конденсата становится абсолютно неустойчивым и происходит коллапс газа в случае симметричной гармонической ловушки с частотой ω. Использовать гауссову функцию:

$$\psi(r) \sim \exp\left(-\lambda^2 \frac{r^2}{2l^2}\right)$$

с вариационным параметром λ, который задает характерный размер газового облака. Длина рассеяния частиц друг на друге равна $a < 0$ и осцилляторная длина ловушки $l = (\hbar/m\omega)^{1/2}$.

Solution

(???)

3.3.18. Вариационная волновая функция, удовлетворяющая условию нормировки $N = \int \psi^2(r) d^3r$, имеет вид

$$\psi(r) = \frac{N^{1/2}\lambda^{3/2}}{\pi^{3/4} l^{3/2}} \exp\left(-\frac{\lambda^2 r^2}{2l^2}\right)$$

Подстановка вариационной функции в выражение для энергии

$$E(\lambda) = \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \left(\frac{\pi^2}{2m}(\nabla\psi)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2\psi^2 + \frac{1}{2}\frac{4\pi\hbar^2 a}{m}\psi^4\right)$$

дает следующее выражение для полной энергии газа

$$E(\lambda) = \frac{\hbar\omega}{2} N\left[\frac{3}{2}\left(\lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2}\right) + \gamma\lambda^3\right], \quad \gamma = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{a}{l}N.$$

Безразмерный параметр γ характеризует силу межчастичного взаимодействия. При отталкивании частиц друг от друга $\gamma > 0$ минимум $E(\lambda)$ всегда абсолютно устойчив при любых значениях λ, т. е. всегда $E(\lambda) \geqslant E_{\min}$.

При притяжении между частицами $\gamma < 0$ это становится не так (рис. 3.6) потому, что при $\lambda \to \infty$ отрицательный член с λ^3 доминирует, и $E(\lambda) \to -\infty$, тем самым указывая на неустойчивость или коллапс газа в ловушке. Условие $E'(\lambda) = 0$ дает положение локального минимума. При достаточно малых значениях $|\gamma|$ минимум в $E(\lambda)$ существует. указывая на то, что возможно метастабильное состояние газа устойчивое при достаточно малых изменениях λ. При $|\gamma| \ll 1$ имеем $E_{\min} = (3/2)h\omega N(1 + \gamma/3)$.

С ростом $|\gamma|$ локальный минимум в $E(\lambda)$ исчезает, метастабильное состояние не существует и происходит коллапс газа. Исчезновение локального минимума происходит при λ_c и γ_c, удовлетворяющим условиям $E'(\lambda) = 0$ и $E''(\lambda) = 0$:

$$3\left(\lambda - \lambda^{-3}\right) + 3\gamma\lambda^2 = 0$$
$$3\left[\left(1 + 3\lambda^{-4}\right) + 2\gamma\lambda\right] = 0$$

Отсюда $\lambda_c = 5^{1/4}$ и $\gamma_c = -4/5^{5/4}$.
Окончательно находим критическое число частиц в ловушке, при котором исчезает потенциальный барьер, препятствующий коллапсу газового облака:

$$N_c = \frac{2\sqrt{2\pi}}{5^{5/4}} \frac{l}{|a|} \approx 0,67 \frac{l}{|a|}.$$

Численный расчет дает 0,57 вместо 0,67.

Б-3.3.19 Mass flow in Bose liquid

Пользуясь нестационарным уравнением Гросса-Питаевского для волновой функции конденсата:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\mathbf{r})\psi + g|\psi|^2\psi,$$

вывести уравнение непрерывности для плотности газа $\rho = m|\psi|^2$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0$$

и определить плотность потока массы $\mathbf{j}$.

Solution

(???)

Нестационарные уравнения Гросса-Питаевского

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\mathbf{r})\psi + g|\psi|^2\psi$$
$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi^* + V(\mathbf{r})\psi^* + g|\psi|^2\psi^*$$

домножим на ψ^* и ψ и вычтем одно из другого:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi|^2}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*\right).$$

Пользуясь тождеством

$$\operatorname{div}\left(\psi\nabla\psi^*\right) = \psi\nabla^2\psi^* + (\nabla\psi)\cdot(\nabla\psi^*)$$

и таким же тождеством для сопряженных величин, получим уравнение непрерывности для плотности газа $\rho = m|\psi|^2$:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0$$

где плотность потока массы дается соотношением

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2}\left(\psi^\bullet\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*\right) = \rho\mathbf{V}.$$

Если мы запишем волновую функцию в терминах амплитуды и фазы $\psi = |\psi|\exp(i\theta)$, то скорость конденсата $\mathbf{v}$ дается простым выражением

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar}{m}\nabla\theta$$

При условия, что поведение $\nabla\theta$ - несингулярно, течение бозе-конденсата потенциально и удовлетворяет условию $\mathrm{rot}\,\mathbf{v} = 0$. Сингулярные линии, на которых $\mathrm{rot}\ \mathbf{v} \neq 0$. называются вихревыми линиями или нитями. Циркуляция скорости вокрут нити

$$\oint \mathbf{v}d\mathbf{l} = \frac{h}{m}|\theta|.$$

где $[\theta]$ - приращение фазы при обходе вокруг нити. Для однозначности волновой функции ψ необходимо, чтобы $[\theta] = 2\pi n$, и n - целое число. Это дает условие квантования циркуляции.

Б-3.3.20 Spectrum of Bose liquid from Gross-Pitaevskii equation

Вывести боголюбовский спектр элементарных возбуждений однородного слабонендеального конденсированного бозе-газа, пользуясь нестационарным уравнением Гросса-Питаевского и рассматривая в линейном приближении малые отклонения волновой функции конденсата от его однородного равновесного состояния.

Solution

(???)

3.3.20. Однородное и равновесное состояние бозе-конденсата с плотностью n и химическим потенциалом μ описывается следующей волновой функцией:

$$\psi_0(t) = \sqrt{n}e^{-j\mu t/\hbar} \quad \text{и} \quad \psi_0^*(t) = \sqrt{n}e^{i\mu t/\hbar} \quad \left(n = |\psi_0|^2\right),$$

которая является решением нестационарного уравнения Гросса-Питаевского. Химический потенциал μ связан с плотностью конденсата соотношением $\mu = gn$, где g - константа взаимодействия между бозечастицами. Представим волновую функцию в виде $\psi = \psi_0 + \delta\psi$ и, соответственно, $\psi^* = \psi_0^* + \delta\psi^*$. Далее линеаризуем уравнение Гросса-Питаевского для ψ и сопряженной функции ψ^* по малым отклонениям $\delta\psi$ и $\delta\psi^*$. В итоге получим

$$i\hbar\frac{\partial\delta\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\delta\psi + 2gn\delta\psi + g\psi_0^2\delta\psi^*,$$
$$-ih\frac{\partial\delta\psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\delta\psi^* + 2gn\delta\psi^* + g\psi_0^*\delta\psi.$$

Решение системы линейных уравнений ищем в виде суммы независимых фурье-гармоник, характеризуемых волновым вектором $\mathbf{k}$ и амплитудами u_k и v_k:

$$\delta\psi(\mathbf{r},t) = e^{-i\mu t/\hbar}\sum_{\mathbf{k}}\left[u_\mathbf{k}e^{i\mathbf{kr}-i\omega_\mathbf{k}t} + v_\mathbf{k}^*e^{-i\mathbf{kr}+i\omega_\mathbf{k}t}\right],$$
$$\delta\psi^*(\mathbf{r},t) = e^{i\mu t/\hbar}\sum_{\mathbf{k}}\left[v_\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}-i\omega_\mathbf{k}t} + u_\mathbf{k}^*e^{-i\mathbf{kr}+i\omega_\mathbf{k}f}\right].$$

В результате получим пару связанных уравнений для определения амплитуд u_k и v_k, которые в нашем простейшем случае являются действительными величинами:

$$\hbar\omega_\mathrm{k}u_\mathrm{k} = \left(\frac{n^2k^2}{2m} + 2gn - \mu\right)u_\mathrm{k} + gnv_\mathrm{k}.$$
$$-\hbar\omega_\mathrm{k}v_\mathrm{k} = \left(\frac{\hbar^2k^2}{2m} + 2gn - \mu\right)v_\mathrm{k} + gnu_\mathrm{k}.$$

Условие сушествования ветривиальных решений, когда детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных зануляется, дает спектр возбуждений:

$$\hbar^2\omega_\mathrm{k}^2 = \left(\frac{\hbar^2k^2}{2m} + 2gn - \mu\right)^2 - g^2n^2 = \left(\frac{\hbar^2k^2}{2m} + gn\right)^2 - g^2n^2.$$

Отсюда приходим к боголюбовскому спектру возбуждений

$$\hbar\omega_\mathrm{k} = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)^2 + \frac{\hbar^2k^2gn}{m}}.$$

Отношение амплитуд u_k и v_k равно

$$L_{\rm k} = \frac{u_{\rm k}}{u_{\rm k}} = \frac{1}{gn}\left(\hbar\omega_{\rm k} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - gn\right)$$

Нормировка самих амплитуд $u_{\rm k}$ и $v_{\rm k}$ - произвольна. Для квантовомеханических приложений удобен выбор $u_{\rm k}^2 - v_{\rm k}^2 = 1$ или

$$u_{\rm k} = \frac{1}{\sqrt{1-L_k^2}} \quad \text{и} \quad v_k = \frac{L_k}{\sqrt{1-L_k^2}}.$$

Б-3.3.21 Vortex in Bose-liquid

Найти линейное натяжение прямолинейного квантованного вихря (энергию, отнесенную к единице его длины), в слабонеидеальном конденсированном бозе-газе, используя для аппроксимации плотности конденсата на расстоянии r от оси вихря функцию

$$n(r) = \frac{n_0 r^2}{r^2 + a^2}$$

с вариационным параметром a.

Solution

(???)

Чтобы найти энергию вихря, мы должны из полной энергии газа с вихрем вычесть энергию однородного газа с тем же числом частиц газа N. В этом случае плотность газа вдали от вихря будет несколько отличаться от плотности однородного газа n_0, что порождает неудобства при сравнении энергий газа $E_v(N)$ и $E_0(N)$.

В этом случае удобнее анализировать энергию газа в зависимости от химического потенциала μ:

$$\widetilde{E}(\mu) = E(N) - \mu N = \int d\mathbf{r}\left(\frac{\hbar^2}{2m}|\nabla\psi|^2 + \frac{1}{2}g|\psi|^4 - \mu|\psi|^2\right)$$

и сравнивать энергии газа с вихрем и без вихря при фиксированном химическом потенциале. Это автоматически обеспечивает в газе с вихрем те же самые характеристики газа вдали от вихря как и в однородном безвихревом случае и, в частности, ту же плотность n_0 в силу простой связи $\mu = gn_0$.

(?????? пока не понял, как работает этот хим потенциал тут???)

Энергия вихря на единицу длины равна

$$\Delta E = \widetilde{E}_v - \widetilde{E}_0 = \int d^2 r\left[\frac{\hbar^2}{2m}|\nabla\psi|^2 + \frac{1}{2}g|\psi|^4 - \mu|\psi|^2 - \left(\frac{1}{2}g\,|\psi_0|^4 - \mu\,|\psi_0|^2\right)\right],$$

или

$$\Delta E = \int d^2 r\left[\frac{\hbar^2}{2m}|\nabla\psi|^2 + \frac{g}{2}\left(\psi_0^2 - |\psi|^2\right)^2\right].$$

Записывая конденсатную волновую функцию с вихрем в цилиндрических координатах r и φ, как $\psi(r,\varphi) = n^{1/2}(r)\exp(i\varphi)$, придем к

$$\Delta E = \int 2\pi r dr\left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial\sqrt{n}}{\partial r}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{n}{r^2} + \frac{g}{2}\left(n_0 - n\right)^2\right]. \qquad n := n_0 r^2/\left(r^2 + a^2\right)$$

$$\Delta E(a) = \frac{\rho_0 \varkappa^2}{2\pi}\left(\frac{1}{4} + \ln\frac{R}{a} + \frac{a^2}{8\xi^2}\right), \qquad \xi = \frac{\hbar}{2\sqrt{mgn_0}} \qquad \varkappa = \frac{2\pi\hbar}{m},$$

где $\rho_0 = mn_0$ - плотность конденсата, ξ - корреляционная длина и $\varkappa$ - квант циркуляции. При вычислении вклада от второго слагаемого интеграл, логарифмически расходящийся при $r \to \infty$, обрезан на радиусе R, представляющем собой радиус цилиндрического сосуда, в котором находится бозе-газ. Естественно, $R \gg a$. Минимизируя $\Delta E(a)$ по вариационному параметру a, находим $a = 2\xi$ и линейную энергию вихря:

$$\Delta E = \frac{\rho_0 \varkappa^2}{2\pi}\left(\ln\frac{R}{2\xi} + \frac{3}{4}\right) = \frac{\rho_0 x^2}{2\pi}\ln\left(1,058\frac{R}{\xi}\right).$$

Численное расчет линейный энергии дает тот же ответ с коэффициентом 1,035 вместо $1,058$.

Б-3.3.22 Existence of solitons in Bose liquid

Солитоном называют уединенную волну, представляющую собой локальный колоколообразный волновой импульс, который сохраняет свою форму в процессе его распространения с некоторой постоянной скоростью в одном направлении в пространстве. Показать, что одномерное нестационарное уравнение Гросса-Питаевского допускает существование солитонных решений для плотности бозе-конденсата $n(x,t)$ со следующими свойствами: $n(x,t) = n(x-ct)$ и $n(x,t) \to n_0$ при $x \to \pm\infty$, где n_0 - равновесная плотность и c - скорость, с которой движется солитон.

Solution

(???)

3.3.22. Однородное стационарное состояние бозе-конденсата описывается волновой функцией

$$\psi_0(x,t) = f_0 e^{-i\mu t/\hbar},$$

где химический потенциал μ связан с амплитудой f_0 и плотностью конденсата n_0 соотношением $\mu = gn_0 = gf_0^2$. Представляя волновую функцию ψ в виде

$$\psi(x,t) = fe^{i\varphi - i\mu t/\hbar}$$

и разделяя уравнение Гросса-Питаевского на действительную и мнимую части, получим систему из двух уравнений:

$$-\hbar f\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(f'' - f\varphi'^2\right) + gf^3 - \mu f$$
$$\hbar\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(2f'\varphi' + f\varphi''\right)$$

Ищем солитонное решение с амплитудой $f(x,t) = f(x-ct)$ и фазой $\varphi(x,t) = \varphi(x-ct)$. Это дает упрощение: $\dot{f} = -cf'$ и $\dot{\varphi} = -c\varphi'$. Тогда

$$\hbar cf\varphi' = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(f'' - f\varphi'^2\right) + gf^3 - \mu f,$$
$$\hbar cf' = \frac{\hbar^2}{2m}\left(2f'\varphi' + f\varphi''\right).$$

$$v := \hbar\varphi'/m$$

$$mcfv = -\frac{\hbar^2 f''}{2m} + \frac{1}{2}mu^2 fv^2 + gf^3 - \mu f,$$
$$2cf' = 2f'v + fv'.$$

Домножая второе уравнение на f, получим первый интеграл:

$$cf^2 - f^2 v = \text{ const } = cf_0^2,$$

где использованы граничные условия $f = f_0$ и $v = 0$ на $x = \pm\infty$. Отсюда найдем $v = v(f)$:

$$v = c\left(1 - \frac{f_0^2}{f^2}\right).$$

Далее подставляем $v = v(f)$ в первое уравнение:

$$\frac{\hbar^2 f''}{2m} + \frac{1}{2}mc^2 f\left(1 - \frac{f_0^4}{f^4}\right) - gf^3 + \mu f = 0.$$

Первый интеграл получим умножением уравнения на f'. Постоянную интегрирования определим из граничных условий $f' = 0, f = f_0$ при $x = \pm\infty$ и связи $\mu = gf_0^2$. В результате

$$\frac{\hbar^2}{2m}f'^2 = \left(gf^2 - mc^2\right)\frac{\left(f_0^2 - f^2\right)^2}{2f^2}.$$

Далее удобно перейти к переменной $n = f^2$ (плотность):

$$\frac{\hbar^2}{4m}n'^2 = \left(gn - mc^2\right)\left(n_0 - n\right)^2.$$

$$n(x,t) = n_{\min} + (n_0 - n_{\min}) \operatorname{th}^2 \frac{x-ct}{2\xi_c}, \qquad n_{\min} := \frac{mc^2}{g},$$

где ширина солитона зависит от его скорости:

$$\xi_c = \frac{\xi}{\sqrt{1-c^2/u^2}}, \quad \xi = \frac{\hbar}{2\sqrt{mgn_0}}.$$

Скорость солитона также выражается через значение минимальной плотности:

$$c = u\sqrt{\frac{n_{\min}}{n_0}},$$

где $u = (gn_0/m)^{1/2}$ - скорость звука в бозе-газа. Изменение фазы вдоль солитона можно найти интегрированием соотношения $\varphi' = mv/\hbar$:

$$\varphi(+\infty) - \varphi(-\infty) = -\frac{mc}{\hbar} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{(n_0 - n_{\min})\, dx}{n_0 \operatorname{ch}^2 (x/2\xi_c) - (n_0 - n_{\min})} = -2 \arccos\left(\sqrt{\frac{n_{\min}}{n_0}}\right).$$

По аналогии с нелинейной оптикой солитоны с обеднением плотности частиц газа $n_{\min} < n_0$ называют темными солитонами. Для статического солитона $c = 0$ изменение фазы максимально и равно $-\pi$. Волновая функция представляет собой кинк и имеет вид $\psi(x) = f_0 \operatorname{th}(x/2\xi)$.

Б-3.3.23 Смесь двух бозе конденсатов

Бинарная смесь двух бозе-конденсатов образована бозе-частицами с массами m_1, m_2 и плотностями n_1, n_2, соответственно. Определить две ветви боголюбовского спектра возбуждений, и из требования положительности квадрата скоростей звука найти условие для устойчивости однородного состояния смеси двух бозе-конденсатов. Константы взаимодействия между бозонами равны $g_{ij} (i, j = 1, 2)$, причем $g_{11}, g_{22} > 0$.

Solution

(???)

3.3.23. Обобщение выражения для энергии смеси двух конденсированных бозе-газов имеет вид

$$E = \int d^3 r \left(\frac{\hbar^2 |\nabla \psi_1|^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2 |\nabla \psi_1|^2}{2m_2} + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1.2} g_{ik} n_i n_k \right).$$

Константы взаимодействия между разными бозе-частицами g_{12} и g_{21} одинаковы $g_{12} = g_{22}$, а $n_i = |\psi_i|^2$ - плотность i-компоненты смеси. Нестационарные уравнения Гросса-Питаевского можно записать в виде

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla^2 \psi_1 + g_{11} |\psi_1|^2 \psi_1 + g_{12} |\psi_2|^2 \psi_1 = \frac{\delta E}{\delta \psi_1^*},$$
$$i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla^2 \psi_2 + g_{21} |\psi_1|^2 \psi_2 + g_{22} |\psi_2|^2 \psi_2 = \frac{\delta E}{\delta \psi_2^*}.$$

Стационарное равновесное решение для волновых функций бозе-конденсатов

$$\psi_1(t) = \sqrt{n_1} e^{-i\mu_1 t/\hbar} \quad \text{и} \quad \psi_2(t) = \sqrt{n_2} e^{-i\mu_2 t/\hbar}$$

приводит к следуюним значениям химических потенциалов:

$$\mu_1 = g_{11} n_1 + g_{12} n_2 \quad \text{и} \quad \mu_2 = g_{21} n_1 + g_{22} n_2$$

Чтобы найти спектр возбуждений смеси, рассмотрим малые возмущения волновых функций согласно $\psi_i \to \psi_i + \delta\psi_i$ и $\psi_i^* \to \psi_i^* + \delta\psi_i^*$, и найдем линеаризованные уравнения, которым подчиняются возмущения первой компоненты:

$$i\hbar \frac{\partial \delta\psi_1}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla^2 \delta\psi_1 + (2g_{11} n_1 + g_{12} n_2)\, \delta\psi_1 + g_{11} \psi_1^2 \delta\psi_i^* + $$
$$+ g_{12} \psi_1 \psi_2^* \delta\psi_2 + g_{12} \psi_1 \psi_2 \delta\psi_2^*$$
$$-i\hbar \frac{\partial \delta\psi_1^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla^2 \delta\psi_i^* + (2g_{11} n_1 + g_{12} n_2)\, \delta\psi_1^* + g_{11} \psi_1^{*2} \delta\psi_1 + $$
$$+ g_{12} \psi_1^* \psi_2 \delta\psi_2^* + g_{12} \psi_1^* \psi_2^* \delta\psi_2.$$

и возмущения второй компоненты:

$$i\hbar\frac{\partial\delta\psi_2}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla^2\delta\psi_2 + (2g_{22}n_2 + g_{21}n_1)\,\delta\psi_2 + g_{22}\psi_2^2\delta\psi_2^* + g_{21}\psi_2\psi_1^*\delta\psi_1 + g_{21}\psi_2\psi_1\delta\psi_1^*.$$
$$-i\hbar\frac{\partial\delta\psi_2^*}{\partial t} = -\frac{h^2}{2m_2}\nabla^2\delta\psi_2^* + (2g_{22}n_2 + g_{21}n_1)\,\delta\psi_2^* + g_{22}\psi_2^{*2}\delta\psi_2 + g_{21}\psi_2^*\psi_1\delta\psi_1^* + g_{21}\psi_2^*\psi_1^*\delta\psi_1.$$

Решение системы линейных уравнений ищем в внде суммы по волновым векторам $\mathbf{k}$ независимых фурье-тармоник с амплитудамии u_{ik} и $v_{i\mathbf{k}}$:

$$\delta\psi_1(\mathbf{r},t) = e^{-i\mu_1 t/h}\sum_{\mathbf{k}}\left[u_{1\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kr}-i\omega_{\mathrm{k}}t} + v_{\mathrm{ik}}^*e^{-i\mathbf{kr}+i\omega_k t}\right]$$
$$\delta\psi_2(\mathbf{r},t) = e^{-i\mu_2 t/\boldsymbol{h}}\sum_{\mathbf{k}}\left[u_{2\mathrm{k}}e^{i\mathbf{kr}-i\omega_{\mathbf{k}}t} + v_{\mathbf{2k}}^*e^{-i\mathbf{kr}+i\omega_{\mathbf{k}}t}\right]$$

Аналогичные соотношения можно выписать и для сопряженных величин. В результате получим четыре уравнения на определение амплитуд u_i и v_i, которые оказываются действительными величинами:

$$\hbar\omega_k u_1 = (\eta_1 + g_{11}n_1 + g_{12}n_2 - \mu_1)\,u_1 + \Delta_{11}v_1 + \Delta_{12}u_2 + \Delta_{12}v_2,$$
$$-\hbar\omega_k v_1 = (\eta_1 + g_{11}n_1 + g_{12}n_2 - \mu_1)\,v_1 + \Delta_{11}u_1 + \Delta_{12}v_2 + \Delta_{12}u_2,$$
$$\hbar\omega_k u_2 = (\eta_2 + g_{22}n_2 + g_{21}n_1 - \mu_2)\,u_2 + \Delta_{22}v_2 + \Delta_{12}u_1 + \Delta_{12}v_1.$$
$$-\hbar\omega_k v_2 = (\eta_2 + g_{22}n_2 + g_{21}n_1 - \mu_2)\,v_2 + \Delta_{22}u_2 + \Delta_{12}v_1 + \Delta_{12}u_1.$$

Здесь для краткости мы ввели обозначения

$$\eta_1 = \frac{\hbar^2k^2}{2m_1} + \Delta_{11}, \quad \eta_2 = \frac{\hbar^2k^2}{2m_2} + \Delta_{22};$$
$$\Delta_{11} = g_{11}n_1, \quad \Delta_{22} = g_{22}n_2, \quad \Delta_{12} = g_{12}\sqrt{n_1n_2} = g_{21}\sqrt{m_1n_2}.$$

Нетривиальное решение системы уравнений существует при обращении в ноль детерминанта, составленного из коэффициентов при неизвестных амплитудах, т.е.

$$\begin{vmatrix} \eta_1 - \hbar\omega_{\mathrm{k}} & \Delta_{11} & \Delta_{12} & \Delta_{12} \\ \Delta_{11} & \eta_1 + \hbar\omega_{\mathrm{k}} & \Delta_{12} & \Delta_{12} \\ \Delta_{12} & \Delta_{12} & \eta_{12} - \hbar\omega_{\mathrm{k}} & \Delta_{22} \\ \Delta_{12} & \Delta_{12} & \Delta_{22} & \eta_2 + \hbar\omega_{\mathrm{k}} \end{vmatrix} = 0.$$

Частота элементарных возбуждений в смеси двух бозе-конденсатов определяется из биквадратного уравнения. Это означает существование в смеси двух ветвей возбуждений: ω_{1k} и ω_{2k}. Квадрат частоты каждой из них определяется из соотношения

$$\hbar^2\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{2}\left[\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 \pm \sqrt{\left(\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2\right)^2 + 16\Delta_{12}^2\left(\eta_1 - \Delta_{11}\right)\left(\eta_2 - \Delta_{22}\right)}\right],$$

где $\varepsilon_i = \left(\eta_i^2 - \Delta_i^2\right)^{1/2}$ - боголюбовский спектр возбуждений каждой из компонент смеси в отдельности. Длинноволновая область спектра ($k \to 0$) представляет собой две звуковые ветви $\omega_{1,2} = u_{1,2}k$ со скоростями звука $u_{1,2}$, определенными соотношениями

$$u_{1,2}^2 = \frac{1}{2}\left[u_1^2 + u_2^2 \pm \sqrt{\left(u_1^2 - u_2^2\right)^2 + \frac{4\Delta_{12}^2}{m_1m_2}}\right],$$

где $u_i^2 = \Delta_{ii}/m_i = g_{ii}n_i/m_i$ - квадрат скорости звука в отдельной i-компоненте. Требование положительности квадрата скорости звука приводит к условию $g_{11}g_{22} > g_{12}^2$. Это эквивалентно требованию положительной определенности матрицы из констант взаимодействия

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{pmatrix}.$$

При нарушении этого требования однородная смесь двух бозе-конденсатов неустойчива, и происходит ее расслоение на отдельные компоненты.

13.5.7 Basic Problems about Bose liquid 3

HSE.2024.middle-2/4-exam.**5a,b/5**

Используя уравнение Гросса-Питаевского

$$i\frac{\partial\Psi_\sigma}{\partial t}=\left(-\frac{\nabla^2}{2m}-\mu\right)\Psi_\sigma+\frac{4\pi a}{m}\left|\Psi_{-\sigma}\right|^2\Psi_{-\sigma}$$

для двухкомпонентного Бозе газа ($\sigma=1,-1$), найти спектр боголюбовских возбуждений. Подсказка: искать решение в виде $\Psi_\sigma(\boldsymbol{r},t)=\Psi_0+A_\sigma e^{i\boldsymbol{q}-i\omega t}+B_\sigma^* e^{i\boldsymbol{q}-i\omega t}$. Использовать формулу для детерминанта блочной матрицы

$$\det\begin{pmatrix}A & B\\ C & D\end{pmatrix}=\det(AD-BC)$$

в которой матрицы C и D коммутируют, или рассмотреть синфазные $\Psi_{+1}+\Psi_{-1}$ и противофазные $\Psi_{+1}-\Psi_{-1}$ коллебания.

Solution

(??? по идее нужно переписать в матричную форму уравнение, а дальше сделать так же, как было решено у Белоусова. пока не сделал это еще.)

Б-3.3.24 Critical velocity in superfluid

Пользуясь представлениями об элементарных возбуждениях в сверхтекучей жидкости и преобразованием Галилея, найти условие на максимально допустимую или критнческую скорость v_c бездиссипативного течения жидкости (критерий Ландау). Энергия элементарного возбуждения с импульсом p равна $\varepsilon(\mathbf{p})$.

Solution

(see theory, it is a well-known idea of Landau)

3.3.24. Возможность сверхтекучего движения He II в капилляре ограничена по скорости некоторой критической скоростью v_c. Рассмотрим жидкий ^{4}He при нуле температуры в основном состоянии, протекающий по капилляру с однородной постоянной скоростью v. Если жидкость испытывает трение о стенки капилляра, то часть ее кинетической энергии переходит в тепловую энергию. Это приводит к нагреву жидкости и ее переходу в возбужденное состояние. Возбужденное состояние жидкости характеризуется наличием элементарных возбуждений и. тем самым, трение или наличие вязкости у жидкости будет проявляться в рождении элементарных возбуждений. Конечное время жизни или затухание рожденных элементарных возбуждений будет приводит к релаксации жидкости в основное состояние и замедлению потока жидкости с соответствующей диссипацией энергии. Необходимым условием для существования бездиссипативного течения жидкости является запрет на спонтанное рождение элементарных возбуждений.

В системе отсчета, в которой жидкость покоится, энергия элементарного возбуждения с импульсом $\mathbf{p}$ равна ε(p). Согласно принципу относительности Галилея для инерциальных систем в лабораторной системе отсчета, в которой жидкость движется с однородной и постоянной скоростью $\mathbf{v}$, энергия элементарного возбуждения подвергнется допплеровскому сдвигу и будет равна $\varepsilon(\mathbf{p})+\mathbf{pv}$. Спонтанное рождение элементарного возбуждения становится энергетически выгодным при условии $\varepsilon(\mathbf{p})+\mathbf{pv}<0$. Рождение возбуждений с импульсами, направленными против скорости течения $\mathbf{v}$ - наиболее выгодво. Необходимое условие для бездиссипативного течения

$$v<v_c=\min\frac{\varepsilon(p)}{p}$$

определяет максимально допустимую или критическую скорость течения жидкости и называется критерием сверхтекучести Ландау.

Минимум отношения ε/p определяется из условия экстремума $d\varepsilon/dp=0$, которое дает

$$\frac{d\varepsilon}{dp}=\frac{\varepsilon}{p}.$$

Геометрически это отвечает точке, где прямая, проведенная из начала координат. касается кривой $\varepsilon(p)$. Для спектра возбуждений в He II эта точка лежит несколько правее точки ротонного минимума и критическая скорость

$$v_c = \frac{\sqrt{p_0^2 + 2m\Delta} - p_0}{m} \approx \frac{\Delta}{p_0}$$

составляет 58 m/c. В слабонендеальном конденсированном бозе-газе с боголюбовским спектром возбуждений критическая скорость равна скорости звука. Идеальный конденсированный бозе-газ с частицеподобным спектром возбуждений $\varepsilon = p^2/(2M)$ не обладает свойством сверхтекучести в силу нулевого значения критической скорости.

При ненулевых температурах $T \neq 0$ в жидкости уже существуют тепловые элементарные возбуждения в термдинамически равновесной концентрации. Тем не менее, при малых скоростях течения $v < v_c$ возможность изменения числа элементарных возбуждений за счет дополнительного рождения элементарных возбуждений отсутствует. Жидкость может оставаться тогда в том же состоянии и поддерживать бездиссипативное течение.

Б-3.3.25 Momenta of a superfluid

Поток элементарных возбуждений, обладающих импульсом, в сверхтекучей жидкости сопровождается переносом части массы жидкости и вкладом в полный импульс жидкости. При малых скоростях импульс единицы объема $\mathbf{P}$, вносимый элементарными возбуждениями, пропорционален скорости течения жидкости $\mathbf{v}$, т. е. $\mathbf{P} = \rho_n \mathbf{v}$. Определить коэффициент пропорциональности или плотность нормальной компоненты ρ_n.

Solution

(???)

3.3.25. Элементарные возбуждения, обладающие импульсом, вносят вклад в полный импульс жидкости. Плотность импульса или импульс единицы объема. вносимый возбуждениями с функцией раепределения n(p), равен

$$\mathbf{P} = \int \frac{d^3p}{(2\pi i)^3} \mathbf{p} n(\mathbf{p}).$$

Течение жидкости с постоянной и однородной скоростью $\mathbf{v}$ приводит к изменению энергии возбуждений вследствие допплеровского сдвига:

$$\varepsilon \to \varepsilon(\mathbf{p}) - \mathbf{pv}$$

где ε (p) - энергия возбуждений и $\mathbf{p}$ - импульс в системе координат, в которой жидкость покоится и описывается равновесной функцией распределения $n(\varepsilon)$. Далее имеем

$$\mathbf{P} = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \mathbf{p} n\left(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mathbf{pv}\right) = \rho_n(v)\mathbf{v}$$

Коэффициент пропорциональности между плотностью импульса и скоростью называют плотностью нормальной компоненты ρ_n. При малых скоростях интеграл легко оценивается, и с учетом усреднения по направлениям импульса $\mathbf{p}$

$$\mathbf{P} \approx -\int \mathbf{p}(\mathbf{pv}) \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \mathbf{v} \frac{1}{3} \int p^2 \left(-\frac{\partial \pi}{\partial \varepsilon}\right) \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

для плотности нормальной компоненты найдем

$$\rho_n(T) = \frac{1}{3} \int p^2 \left(-\frac{\partial n}{\partial \varepsilon}\right) \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Поток элементарных возбуждений обязательно сопровождается и переносом части жидкости. Доля переносимой массы жидкости равна ρ_n/ρ. где ρ - полная плотность жидкости.

Вычисление p_n для фононных возбуждений с $\varepsilon_p = cp$ дает

$$\rho_{n,\,\mathrm{ph}} = \frac{2\pi^2}{45} \frac{T^4}{\hbar^3 c^5} \sim T^4.$$

а для ротонных возбуждений

$$\rho_{\pi,r} = \frac{2m^{1/2} p_0^4}{3\left(2\pi^2\right)^{3/2} T^{1/2} h^3} e^{-\Delta/T} = \frac{p_0^2}{3T} n_r \sim e^{-\Delta/T},$$

где n_r - плотность ротонов. В He II плотность нормальной компоненты есть сумма фононного и ротонного вкладов $\rho_n = \rho_{\pi,.\mathrm{ph}} + \rho_{n,r}$.

Б-3.3.26 Two excitations in superfluid versus one

Показать, что критическая скорость течения жидкости, необходимая для одновременного рождения двух элементарных возбуждений, не превышает критическую скорость, которая необходима для рождения одного элементарного возбуждения.

Solution

(???)

3.3.26. Для одновременного рождения двух элементарных возбуждений необходимо выполнение условия

$$\varepsilon\left(\mathbf{p}_1\right)+\varepsilon\left(\mathbf{p}_2\right)+\left(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2\right)\mathbf{v}<0,$$

где $\mathbf{v}$ - скорость течения жидкости. Это выражение удобно переписать в виде

$$\varepsilon(\mathbf{q})+\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{q})+\mathbf{pv}<0.$$

Условие минимума по q дает соотношение между скоростями возбуждений:

$$\mathbf{v}(\mathbf{q})=\frac{\partial\varepsilon(\mathbf{q})}{\partial\mathbf{q}}=\frac{\partial\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{q})}{\partial\mathbf{p}}=\mathbf{v}(\mathbf{p}-\mathbf{q}),$$

которое отвечает двум возбуждениям, распространяющимся в направлении $\mathbf{p}$ с одинаковыми скоростями. Критическая скорость v_2 определяется как минимум отношения

$$v_2=\min\frac{\varepsilon(\mathbf{q})+\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{q})}{|\mathbf{p}|}=\min\frac{|\mathbf{q}|\frac{\varepsilon(\mathbf{q})}{|\mathbf{q}|}+|\mathbf{p}-\mathbf{q}|\frac{\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{q})}{|\mathbf{p}-\mathbf{q}|}}{|\mathbf{p}|}\geqslant$$
$$\geqslant\frac{|\mathbf{q}|\min\frac{\varepsilon(\mathbf{q})}{|\mathbf{q}|}+|\mathbf{p}-\mathbf{q}|\min\frac{\varepsilon(\mathbf{p}-\mathbf{q})}{|\mathbf{p}-\mathbf{q}|}}{|\mathbf{p}|}\geqslant v_c\frac{|\mathbf{q}|+|\mathbf{p}-\mathbf{q}|}{|\mathbf{p}|}\geqslant v_c.$$

Здесь мы учли, что v_c - критическая скорость для рождения отдельного возбуждения, определяемая минимумом отношения $\varepsilon(q)/q$, и учли в последней дроби неравенство для сторон треугольника. Равенство $v_2=v_c$ заведомо достигается при рождении двух одинаковых возбуждении с $p_1=p_2=p_c$, где p_c - импульс, отвечающий критической скорости v_c.

Б-3.3.27 Superfluid in rotating jar

В цилиндрическом сосуде радиуса R находится сверхтекучий He II. Определить критическую угловую скорость вращения сосуда Ω_c, при которой становится энергетически выгодным рождение первого квантованного вихря. Радиус кора вихря равен $\xi\ll R$, плотность сверхтекучей компоненты равна ρ_s.

Solution

(???)

При вращении сосуда с гелием в предположении о безвихревом движении сверхтекучей компоненты $\operatorname{rot}\mathbf{v}_s\equiv 0$ только нормальная компонента жидкости будет вращаться вместе со сосудом, а сверхтекучая компонента будет оставаться неподвижной. Нормальные возбуждения, сталкиваясь и взаимодействуя со стенками сосуда, увлекаются вращением подобно обычной вязкой жидкости. СВерхтекучая компонента, не взаимодействуя со стенками, остается в покое. Такая ситуация сохраняется, пока скорость стенок достаточна мала и они не могут рождать элементарные возбуждения. Если допустить рождение элементарных возбуждений в виде квантованных вихрей, циркуляция сверхтекучей скорости вокруг которых отлична от нуля, т. е. $\varkappa\neq 0$, то наличие вихрей будет имитировать вращение сверхтекучей компоненты как целого. Число вихрей при этом будет пропорционально удвоенной частоте вращения 2Ω, деленной на квант циркуляции $\varkappa$.

Чтобы найти критическую скорость вращения Ω_c, необходимо определить две величины: энергию вихря E и его момент импульса L, которые представляют собой изменение кинетической энергии и момента импульса всей жидкости. Изменение обусловлено возникновением циркуляции сверхтекучей скорости $\mathbf{v}_s$ вокруг оси вихря. Спонтанное рождение вихря становится выгодным при достижении неравенства $E_{\text{вр}}=E-\mathbf{L}\Omega<0$. Действительно, в системе отсчета, В которой жидкость движется со скоростью v, энергия возбуждения подвержена допплеровскому сдвигу $\varepsilon+\mathbf{pv}$, и условие $\varepsilon+\mathbf{pv}<0$ позволяет спонтанно рождать возбуждение. В нашем случае для возбуждения на расстоянии r от оси сосуда сверхтекучая компонента движется со скоростью $\mathbf{v}=\mathbf{v}_s=-[\Omega\times\mathbf{r}]$ и

$$\varepsilon+\mathbf{pv}_s=\varepsilon-\mathbf{p}[\Omega\times\mathbf{r}]=\varepsilon-\mathbf{I}(\mathbf{r})\cdot\Omega$$

где $\mathbf{1}(\mathbf{r}) = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ - момент импульса. Интегрируя последнее соотношение по всему объему, придем к $E_{\text{вр}} = E - \mathbf{L}\Omega$, где $E = \int \varepsilon dV$ и $\mathbf{L} = \int 1 dV$.

Наименьшей энергии вихря $E_{\text{вр}}$ соответствует расположение вихря в центре сосуда вдоль оси цилиндра. Условие квантования циркуляции сверхтекучей скорости по замкнутому контуру, охватывающему вихревую нить, имеет вид

$$\varkappa = \oint \mathbf{v}_s d\mathbf{l} = \frac{2\pi\hbar}{m_4},$$

где m_4 - масса атома ^{4}He. Если контур не охватывает нить, то циркуляция равна нулю. Скорость $v_s = \varkappa/(2\pi r)$ имеет только азимутальную компоненту. Момент импульса вихря параллелен оси вращения, и его величина в расчете на единицу длины нити равна

$$L = \int d^2r \left[\mathbf{r} \times \rho_s \mathbf{v}_s\right]_z = \rho_s \int d^2r r v_s = \frac{1}{2}\varkappa\rho_s R^2,$$

где ρ_s - плотность сверхтекучей компоненты. Мы учли также, что в данной геометрии вектор сверхтекучей скорости не имеет z-компоненты. Энергия вихревой нити на единицу длины нити дается интегралом

$$E = \int \frac{\rho_s \mathbf{v}_s^2}{2} d^2r = \frac{\rho_s}{2} \int_\xi^R \left(\frac{\varkappa}{2\pi r}\right)^2 2\pi r dr = \frac{\rho_s \varkappa^2}{4\pi} \ln\frac{R}{\xi}.$$

Из условия $E = E - \mathbf{L\Omega} = 0$ находим критическую скорость вращения:

$$\Omega_c = \frac{\varkappa}{2\pi R^2} \ln\frac{R}{\xi}.$$

Ей соответствует линейная критическая скорость

$$v_c = \Omega_c R = \frac{\hbar}{m_4 R} \ln\frac{R}{\xi}.$$

По порядку величины это оценка справедлива и для критической скорости рождения вихрей в капиллярах и отверстиях с характерным диаметром $2R$.

Б-3.3.28 Фононный вклад в сверхтекучесть

Определить фононный вклад в плотность нормальной компоненты $\rho_{n,ph}$, предполагая разность нормальной и сверхтекучей скоростей $\mathbf{w} = \mathbf{v}_n - \mathbf{v}_s$ не малой по сравнению со скоростью звука c.

Solution

(???)

3.3.28. Воспользуемся соотношением, которое определяет нормальную плотность:

$$\rho_n(\mathbf{w})\mathbf{w} = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \mathbf{p} n\left(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mathbf{pw}\right).$$

Для фононов $n(\varepsilon)$ - функция распределения Бозе и $\varepsilon_p = cp$. Выбирая ось z вдоль направления относительной скорости $\mathbf{w} = \mathbf{v}_n - \mathbf{v}_s$, имеем

$$\rho_{n,ph}(\mathbf{w})w = \frac{2\pi}{8\pi^3\hbar^3} \int_0^\infty p^2 dp \int_0^\pi \sin\theta d\theta \frac{p\cos\theta}{e^{(cp-\rho w\cos\theta)/T} - 1} =$$

$$= \frac{T^4}{4\pi^2\hbar^3c^4} \int_{-1}^1 \frac{x dx}{(1 - xw/c)^4} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^\varepsilon - 1} = \frac{T^4}{4\pi^2\hbar^3c^4} \frac{8}{3} \frac{w/c}{\left(1 - w^2/c^2\right)^3} \frac{\pi^4}{15}.$$

Отсюда фононный вклад в нормальную плотность равен (?????)

$$\rho_{n,ph}(\mathbf{w}) = \frac{\rho_{n,ph}(0)}{\left(1 - w^2/c^2\right)^3}, \quad \rho_{n,ph}(0) = \frac{2\pi^2 T^4}{45\hbar^3 c^5}.$$

Нормальная плотность увеличивается с ростом относительной скорости $\mathbf{w}$ и расходится при $w = c$.

(??? додумаю, что физически происходит с жидкостью???)

Б-3.3.29 Нормальная компонента в сверхтекучей жидкости

Найти плотность нормальной компоненты в идеальном конденсированном бозе-газе.

Solution

(??? пока ничего не понял)

В идеальном газе спектр возбуждений имеет вид $\varepsilon_{\mathrm{p}} = \mathrm{p}^2/(2m)$. Согласно результатам предыдущей задачи

$$\rho_n(\mathbf{w})\mathbf{w} = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\mathbf{p}}{e^{(\mathbf{p}^2/2m - \mathbf{pw})/T} - 1} = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{\mathbf{p} + m\mathbf{w}}{e^{(\mathbf{p}^2/2m - m\mathbf{w}^2/2)/T} - 1}.$$

Из двух слагаемых в числителе слагаемое p зануляется в силу симметрии. Тогда

$$\rho_n(\mathbf{w}) = m \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{(p^2/2m - m\mathbf{w}^2/2)/T} - 1}.$$

При $\mathbf{w} = 0$ плотность нормальной компоненты совпадает с плотностью надконденсатных возбуждений:

$$\rho_n(0) = mn_{ex}(T), \quad n_{ex}(T) = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \zeta(3/2) = n\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}.$$

При $w > 0$ последний интеграл имеет особенность в точке $p = mw$ и расходится. В этом смысле $\rho_n(w > 0)$ обращается в бесконечность аналогично фононному вкладу в нормальную плотность при $w > c$. Это коррелирует с утверждением о том, что критическая скорость в идеальном конденсированном газе равна нулю.

13.5.8 Basic Problems about Bose liquid 4

Б-3.3.30 Примеси в сверхтекучей жидкости

Атомы ^{3}He, растворенные в малой концентрации в сверхтекучем ^{4}He, представляют в первом приближении идеальный газ фермиевских возбуждений (примесонов) с импульсом p и энергией $\varepsilon_{\mathrm{p}} = -\varepsilon_0 + \mathrm{p}^2/(2M)$, где ε_0 - энергия растворения атома ^{3}He и M - его эффективная масса. При малых скоростях примесные частицы не взаимодействуют со сверхтекучей компонентой раствора и полностью увлекаются нормальным движением. Найти примесный вклад $\rho_{n,i}$ в плотность нормальной компоненты слабого раствора $^3\mathrm{He} - {}^4\mathrm{He}$ с массовой концентрацией c.

Solution

(???)

3.3.30. Воспользуемся соотношением, которое определяет плотность нормальной компоненты при малых скоростях:

$$\rho_{n,i} = \frac{1}{3} \int p^2 \left(-\frac{\partial n_i}{\partial \varepsilon}\right) 2 \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Здесь $n_i(\varepsilon) - \phi$ фрмиевская функция распределения для примесей, и множитель 2 учитывает две проекции спина возбуждений. Для вычисления $\rho_{n,i}$ удобно энергию растворения ε_0 включить в химический потенциал. Тогда

$$\rho_{n,i} = -\frac{2M}{3} \int \varepsilon \frac{\partial n_i}{\partial \varepsilon} \frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

После однократного интегрирования по частям получаем

$$\rho_{n,i} = M \int n_i(\varepsilon) \frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = MN_3 = \rho c \frac{M}{M_3},$$

где N_3 - концентрация атомов ^{3}He, ρ - плотность раствора, $c = M_3N_3/(M_3N_3 + M_4N_4)$ - массовая концентрация, и $M_{3.4}$ - массы атомов ^{3}He и ^{4}He. Сверхтекучий раствор $^3\mathrm{He} - {}^4\mathrm{He}$ - пример сверхтекучей системы, в которой плотность нормальной компоненты остается конечной при нулевой температуре.

Б-3.3.31 Температура рождения вихрей

Найти температуру, при которой становится выгодным спонтанное рождение квантованных вихрей в тонкой (квазидвумерной) сверхтекучей пленке толшиной d. Плотность сверхтекучей компоненты равна ρ_s, радиус кора вихря равен ξ.

Solution

(???)

3.3.31. Чтобы найти искомую температуру, необходимо оценить свободную энергию отдельного вихря

$$F = E - TS,$$

где E - энергия и S - энтропия вихря в пленке радиуса R. Спонтанное рождение вихрей пронсходит при условии $F < 0$. Поле сверхтекучей скорости v_s для вихря с осью, перпендикулярной плоскости пленки, определяется выражением

$$v_s = \frac{\varkappa}{2\pi}\frac{1}{r},$$

в соответствии с условием квантования циркуляции сверхтекучей скорости по любому замкнутому контуру, охватывающему вихревую нить:

$$\varkappa = \oint \mathbf{v}_s d\mathbf{l} = v_s(r) 2\pi r = \frac{2\pi\hbar}{m_4}.$$

Здесь m_4 - масса атома гелия. Энергия вихря представляет собой кинетическую энергию сверхтекучего движения:

$$E = \frac{1}{2}\rho_s d \int\limits_{\xi}^{R} v_s^2 2\pi r dr = \rho_s d \frac{\varkappa^2}{4\pi} \ln\frac{R}{\xi}.$$

Интеграл ограничен сверху размером пленки, а снизу размером кора ξ, представляющего собой нормальную область, где сверхтекучее движение отсутствует.

Кор вихря размером ξ занимает площадь $\pi\xi^2$, и его центр может быть помещен в любую точку пленки площадью πR^2. Соответственно, энтропия равна логарифму числа возможных размещений вихря площадью $\pi\xi^2$ на пленке площадью πR^2:

$$S = \ln\frac{\pi R^2}{\pi\xi^2} = 2\ln\frac{R}{\xi}.$$

Итак, свободная энергия отдельного вихря имеет вид

$$F = \left(\frac{\rho_s d\varkappa^2}{4\pi} - 2T\right)\ln\frac{R}{\xi}.$$

Температура $T_{\text{ВКТ}}$ равная

$$T_{\text{ВКТ}} = \frac{\rho_s d\varkappa^2}{8\pi},$$

называется температурой Березинского-Костерлица-Таулеса. При $T > T_{\text{Бкт}}$ в сверхтекучей пленке становится энергетически выгодным рождение вихрей в силу $F < 0$, что приводит к разрушению сверхтекучего состояния.

МФТИ-дз.з.19 Скорость возбуждения в бозе-конденсате

Показать, что фазовая скорость элементарного возбуждения в бозе-конденсате равна гидродинамической скорости звука.

Solution

Суть решения в том, что
(??? нет, такое пока я не понимаю, почитаю еще раз Пухова - и разберусь. Теорию в настоящем решении лучше не читать много)

Рассмотрим неидеальный бозе-газ в ловушке $V(\vec{r})$, которая создается внешним магнитным полем.

Для простоты ограничимся температурой, близкой к нулю, когда тепловых возбуждений очень мало $T \ll T_c \simeq \left(\hbar^2/m\right) n^{2/3}$.

Полный гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H}_{tot} = \int d^3r \left[\hat{\Psi}^+(t,\vec{r}) \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \mu_0 \right) \hat{\Psi}(t,\vec{r}) + \frac{1}{2} U_0 \hat{\Psi}^+(t,\vec{r}) \hat{\Psi}^+(t,\vec{r}) \hat{\Psi}(t,\vec{r}) \hat{\Psi}(t,\vec{r}) \right]$$

Величина постоянной μ_0 произвольна и, фактически, фиксирует начало отсчета энергии.

Ниже ее значение будет выбрано так, чтобы функция основного состояния не зависела от времени.

Имея ввиду описание явлений, слабо меняющихся на масштабах парного взаимодействия атомов, потенциальная энергия взаимодействия записана в локальной форме.

Параметр U_0 имеет размерность энергия $\times$ объем и записывается в виде

$$U_0 = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}$$

Величина a называется длиной рассеяния.

Производная по времени от гайзенберговских операторов равна

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Psi}(t,\vec{r}) = [\hat{\Psi}(t,\vec{r}), \hat{H}]$$

Приходим к нелинейному "уравнению Шредингера"

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Psi}(t,\vec{r}) = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \mu_0 \right) \hat{\Psi}(t,\vec{r}) + U_0 \hat{\Psi}^+(t,\vec{r}) \hat{\Psi}(t,\vec{r}) \hat{\Psi}(t,\vec{r})$$

Разложим функцию бозе-поля $\hat{\Psi}$ по собственным функциям одночастичной задачи

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \mu_0 \right) \varphi_k(\vec{r}) = \xi_k \varphi_k(\vec{r})$$
$$\hat{\Psi} = \sum_k \hat{a}_k(t) \varphi_k(\vec{r})$$

Рассмотрим газ в отсутствии потенциала ловушки, когда функции $\varphi_k(\vec{r}) = V^{-1/2} \exp(i\vec{k}\vec{r})$ суть плоские волны в ящике $V = L^3$ с периодическими граничными условиями $\varphi_k(\vec{r}) = \varphi_k(\vec{r} + \vec{L})$.

В основном состоянии (при нулевой температуре) все частицы идеального бозе-газа находятся в конденсате, т.е. имеют нулевой импульс.

В неидеальном газе при $T = 0$ большинство частиц N_0 остаются в конденсате, но из-за отталкивания небольшая доля частиц имеют ненулевые импульсы. Поэтому выделим оператор с нулевым импульсом: $\left\langle \hat{\Psi}_1 \right\rangle = 0$

$$\hat{\Psi} = \varphi_0(\vec{r}) \hat{a}_0 + \hat{\Psi}_1,$$
$$\hat{\Psi}_1 = \sum_{k \neq 0} \hat{a}_k(t) \varphi_k(\vec{r})$$

Все наблюдаемые величины при низких температурах являются средними по состоянию конденсата.

Поэтому, $\hat{\Psi}$ первый член заменить на классическую функцию конденсата

$$\hat{\Psi} = \Psi + \hat{\Psi}_1$$

Амплитуда плотности конденсата Ψ в слабо неравновесном случае есть классическое бозе-поле $\Psi(t,\vec{r})$, аналогичное скалярному потенциалу классического электрического поля.

Чтобы найти эволюцию конденсата, следует подставить $\Psi(t,\vec{r})$ в уравнение его динамики и пренебречь операторной частью поля, описывающей надконденсатные частицы $\hat{\Psi}_1$. Имеем т.н. ур. Гросса-Питаевского:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t,\vec{r}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} \Psi(t,\vec{r}) + U_0 \Psi^*(t,\vec{r}) \Psi(t,\vec{r}) \Psi(t,\vec{r}) - \mu_0 \Psi(t,\vec{r})$$

Основное состояние этого уравнения однородно и не зависит от времени

$$\Psi(t,\vec{r}) = \Psi$$

$$\mu_0 = U_0 \Psi^2$$

$$N_0 = \int d^3r\Psi^+\Psi = \Psi^2 V, \qquad E_{00} = \frac{1}{2}U_0\int d^3r\Psi^+\Psi^+\Psi\Psi = \frac{U_0N_0^2}{2V}$$

$$\mu = \frac{\partial E_{00}}{\partial N_0} = \frac{U_0N_0}{V} = U_0\Psi^2$$

Видим, что введенная ранее постоянная μ_0 есть химический потенциал.

При этом $E_{00} = \frac{1}{2}\mu_0 N_0$.

В отличие от идеального газа, неидеальный бозе-газ в основном состоянии обладает отличным от нуля давлением

$$P = -\frac{\partial E_{00}}{\partial V} = \frac{U_0N_0^2}{2V^2}$$

и гидродинамической скоростью звука

$$c = \sqrt{\frac{\partial P}{\partial \rho}} = \sqrt{\frac{U_0\rho}{m^2}} = \sqrt{\frac{\mu_0}{m}}$$

($\rho = mN_0/V$ - плотность газа). Здесь мы пренебрегаем отличием N_0 от полного числа частиц N.

Рассмотрим элементарные возбуждения неидельного бозе-газа. Даже при $T = 0$ небольшая часть частиц не принадлежит конденсату и имеет отличные от нуля импульсы. Свойства этих частиц описываются операторной функцией $\hat{\Psi}_1$.

Эволюция этого оператора описывается линейной по $\hat{\Psi}_1$ частью основного уравнения

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\Psi}(t,\vec{r}) = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) - \mu_0\right)\hat{\Psi}(t,\vec{r}) + U_0\hat{\Psi}^+(t,\vec{r})\hat{\Psi}(t,\vec{r})\hat{\Psi}(t,\vec{r})$$

то есть решаем уравнение:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\Psi}_1(t,\vec{r}) = \frac{\hat{p}^2}{2m}\hat{\Psi}_1(t,\vec{r}) + 2U_0\Psi^2\hat{\Psi}_1(t,\vec{r}) + U_0\Psi^2\hat{\Psi}_1^+(t,\vec{r}) - \mu\hat{\Psi}_1(t,\vec{r})$$

С учетом $\mu_0 = U_0\Psi^2$ приводим это уравнение к компактному виду

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\Psi}_1 = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \mu\right)\hat{\Psi}_1 + \mu\hat{\Psi}_1^+$$

Подставим разложение по собственным функциям одночастичной задачи:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{a}_k(t) = \xi_k\hat{a}_k(t) + \mu\hat{a}_{-k}^+(t)$$

В этом уравнении удивительным образом перемешаны бозе-операторы $\hat{a}_k(t)$ и $\hat{a}_{-k}^+(t)$.

Первый член справа описывает свободное движение частицы, а последний член в приближении самосогласованного поля отражает виртуальное поглощение частицы конденсатом.

далее преобразование Боголюбова

Для диагонализации последнего уравнения применим каноническое преобразование Боголюбова:

$$\hat{a}_k(t) = \left[u_k\hat{b}_k e^{-i\varepsilon_k t/\hbar} - v_k\hat{b}_{-k}^+ e^{i\varepsilon_k t/\hbar}\right]$$

$$\hat{a}_{-k}^+(t) = \left[u_k\hat{b}_{-k}^+ e^{+i\varepsilon_k t/\hbar} - v_k\hat{b}_k e^{-i\varepsilon_k t/\hbar}\right]$$

Здесь введены операторы поглошения $\hat{b}_k$ и рожления $\hat{b}_k^+$ квазичастиI, которые удовлетворяют таким же правилам коммутаIии, что и исходные операторы "голых частиI".

$$\left[\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}^+\right] = \delta_{k,k'}, \quad \left[\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}\right] = \left[\hat{b}_k^+, \hat{b}_{k'}^+\right] = 0$$

Отсюда

$$u_k^2 - v_k^2 = 1$$

В рассматриваемом приближении квазичастицы ведут себя как частиIы идеального газа, и соответсвующие операторы являются собственными "функциями" оператора энергии

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{b}_k = \varepsilon_k\hat{b}_k, i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{b}_k^+ = -\varepsilon_k\hat{b}_k^+$$

с неизвестными пока собственными значениями $\pm\varepsilon_k$. КоэффиIиенты преобразования u_k, v_k полагаются действительными, четными функциями вектора k. Это всегда можно сделать удачным выбором фаз у операторов $\hat{b}_k$.

Смысл формулы (126) состоит в том, что поглощение бозе-частицы, из состояния с импульсом k эквивалентно поглощению с вероятностью u_k^2 конденсатом одного кванта элементарного возбуждения и рождению с вероятностью v_k^2 из конденсата кванта с противоположным импульсом.

Подставив преобразование Боголюбова, находим энергию квазичастицы

$$\varepsilon_k = \sqrt{\xi_k^2 - \mu^2} = \sqrt{\frac{(\hbar k)^2}{m}\mu + \left(\frac{(\hbar k)^2}{2m}\right)^2}$$

и коэффициенты преобразования

$$u_k = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{\xi_k}{\varepsilon_k} + 1\right)}, \quad v_k = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{\xi_k}{\varepsilon_k} - 1\right)}, \quad u_k^2 + v_k^2 = \frac{\xi_k}{\varepsilon_k}, \quad 2u_k v_k = \frac{\mu}{\varepsilon_k}$$

Фактически, это коэффициенты поворота в пространстве с гиперболической метрикой $u_k^2 - v_k^2 = 1$.

При больших импульсах ε_k совпадает с энергией свободной частицы

$$\varepsilon_k \simeq \frac{(\hbar k)^2}{2m}, \quad \varepsilon_k \gg \mu$$

а длинноволновая часть спектра имеет форму звукового спектра, т.е. линейно зависит от импульса.

$$\varepsilon_k = c\hbar k, \quad c = \sqrt{\frac{\mu}{m}} = \sqrt{\frac{U_0 N_0}{mV}}, \quad \varepsilon_k \ll \mu$$

Величина c численно равна гидродинамической скорости звука, которая найдена в первой половине задачи.

МФТИ-дз.з.20 Возбуждения в бозе-газах (???)

Найти распределение частиц по импульсам и полное число надконденсатных частиц в идеальном и неидеальном бозе-газах при $T = 0$ и низких температурах.

Solution

Суть решения в том, что

В случае идеального бозе-газа число надкондексатных частиц известно:

$$N_0 = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right]$$

Получим его:

Полное число частиц

$$N = \sum_p N_p = \sum_p \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu)} - 1}$$

не зависит от температуры и, тем самым неявным образом залает зависимость химического потенциала от температуры.

Преобразуем его с помощью правила Бора-Зоммерфельда, согласно которому для любой функции от энергии сумма по импульсам эквивалентна интегралу

$$I = \sum_p f(\varepsilon_p) = \int \frac{L^3 d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} f(\varepsilon_p) = \nu V \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon f(\varepsilon)$$

где $\nu = \frac{m^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}$.

$z := p^2/2mT$,

$$N = T^{3/2}\nu V \int_0^\infty \frac{z^{1/2} dz}{e^z e^{-\beta\mu} - 1.}$$

Исследуем это выражение для поиска $\mu(T)$. Запишем его в виде:

$$\int\limits_0^\infty \frac{z^{1/2}dz}{e^z e^{-\beta\mu}-1} = \frac{N}{T^{3/2}\nu V}$$

Чтобы при росте температуры интеграл падал как $T^{-3/2}$, необходимо падение подынтегрального выражения, т.е. член $e^{z-\beta\mu}$ должен расти с z. Поэтому при достаточно высоких температурах единицей в подынтегральном выражении можно пренебречь и, считая $\mu(T) \neq \mu(z)$, запишем равенство через гамма функцию:

$$N = \Gamma(3/2)T^{3/2}\nu V e^{\beta\mu},$$

поэтому $e^{\beta\mu} \sim T^{3/2}$ и видим понижение химического потенциала по закону

$$\mu \sim -\frac{3}{2}T\ln\frac{1}{T}$$

И видим, что при больших температурах в знаменателе распределения Бозе-Эйнштейна можно пренебречь единицей и перевести распределение Бозе в распределение Максвелла-Больцмана

$$N_p = e^{\beta(\mu-\varepsilon_p)}$$

А если дальше понижать температуру, то уже невозможно, чтобы выполнялось исследуемое уравнение, потому что уже стабильно $\mu = 0$. А так как мы его получили из правила Бора-Зоммерфельда, то понятно, что нужно как-то иначе его применить. Так как в области низких температур число частиц на нижнем уровне N_0 очень велико, то следует заменять сумму на интеграл только для возбужденных состояний плюс число частиц на нулевом уровне

$$N = \sum_p N_p = N_0 + T^{3/2}\nu V \int\limits_0^\infty dz \frac{z^{1/2}}{e^z-1}$$

В итоге выражаем находим температурную зависимость числа N_0 :

$$N_0 = N\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right]$$

Рассмотрим неидеальный бозе-газ

Из преобразований Боголюбова следует, что среднее по состоянию газа число частиц с импульсом k равно

$$N_k = \left\langle \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \right\rangle = v_k^2 + u_k^2 \left\langle \hat{b}_k^+ \hat{b}_k \right\rangle + v_k^2 \left\langle \hat{b}_{-k}^+ \hat{b}_{-k} \right\rangle$$

При нулевой температуре квазичастицы отсутствуют, и первый член здесь дает

$$N_k^{(0)} = v_k^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\xi_k}{\varepsilon_k}-1\right)$$

При $\varepsilon_k \ll \mu$ это число весьма велико, но при $\varepsilon_k \gg \mu$ быстро падает. Полное число надконденсатных частиц по порядку величины равно, очевидно, числу состояний свободных частиц с импульсами меньше $p_{\max} = \sqrt{2m\mu}$. Это число равно

$$n_1^{(0)} = \frac{1}{V}\sum N_k^{(0)} \simeq \frac{p_{\max}^3}{(2\pi\hbar)^3} \simeq n_0\sqrt{n_0 a^3}$$

Теория Боголюбова опирается на предположение, что в основном состоянии большинство частиц находится в конденсате, и $n_1^{(0)} \ll n_0$.

Отсюда находим оценку максимальной плотности газа

$$\max n_0 \simeq a^{-3}$$

В зависимости от рассматриваемой области температур плотность возбужденных частиц по порядку величины равна

$$n_1^{(T)} \simeq \frac{\mu}{T}\left(\frac{T}{c}\right)^3, 0 < T < \mu$$

$$n_1^{(T)} \simeq \sum N_k \simeq (mT)^{3/2}, \mu < T \ll T_c\frac{\mu}{T_c} = an^{1/3}$$

Подчеркнем, что энтропия конденсата равна нулю, и при $T \ll T_c$ вклад в энтропию и теплоемкость дают только надконденсатные частицы.

13.5.9 Short Questions about Superfluids, Condensates

HSE.2024.middle-2/4-exam.**4a/5**

Бозонные возбуждения в квантовой жидкости имеют спектр $\varepsilon_p = \sqrt{\Delta^2 + p\,(p - 2p_0)}/(2m)$, где $\Delta, p_0, m > 0$. Найти при каких условиях на Δ, p_0, m такая жидкость будет сверхтекучей. Найти критическую скорость.

Solution

just use the formula $v < v_{\text{cr}} = \min_p \varepsilon_p/p$.
(??? is it a correct spectrum???)

HSE.2024.middle-2/4-exam.**4b/5**

Бозонные возбуждения в квантовой жидкости имеют спектр $\varepsilon_p = \sqrt{\Delta^2 + (p - p_0)^2/(2m)}$, где $p_0, m > 0$. Найти при каких условиях на Δ, p_0, m такая жидкость будет сверхтекучей. Найти критическую скорость.

Solution

just use the formula $v < v_{\text{cr}} = \min_p \varepsilon_p/p$.
(??? is it a correct spectrum???)

13.6 Principles Of Statistical Mechanics by Kubo

13.6.1 Examples from sect. 1 Kubo

1

The pressure which a gas exerts on the walls of a vessel can be regarded as the time average of the impulses which the gas molecules impart on the wall when colliding with and recoiling from it. From this point of view, calculate the pressure p and show that

$$p = \frac{2}{3} n\bar{\varepsilon} \quad \text{(Bernoulli's formula)}$$

where n is the average number of molecules per unit volume and $\bar{\varepsilon}$ the mean kinetic evergy per molecule.

Solution

Let the vessel be a cube with edges of length l. Suppose that the wall is perfectly smooth so that a molecule colliding with it is reflected in a completely elastic way. Let us take the axis of an orthogonal coordinate system x, y, z parallel to the edges. We shall neglect collisions of molecules with each other. The momentum components of a given molecule do not change their magnitude as a result of collisions with the walls. Therefore, this molecule collides $|p_x|/2ml$ times per unit time with one of the walls prependicular to the x-axis, where m is the mass of the molecule. As a result of each collision the wall receives a momentum $2\,|p_x|$ directed along the outward normal of the wall (perfect reflection). Hence the time average of the momentum, in other words, the sum of the momentum imparted to the wall per unit time, is equal to $2\,|p_x| \cdot |p_x|\,/2ml = p_x^2/ml$. Since the sum of these momenta yields a force, the contribution of this molecule to the pressure is given by this sum divided by the area of the wall l^2 ($V = l^3$ is the volume of the vessel). Therefore, adding together the contributions from all the molecules, we obtain the pressure exerted by all the molecules:

$$p = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N} \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{m} = \frac{2}{3V} \sum_{i=1}^{N} \frac{{p_i}^2}{2m} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{\varepsilon} = \frac{2}{3} n\bar{\varepsilon} \tag{1}$$

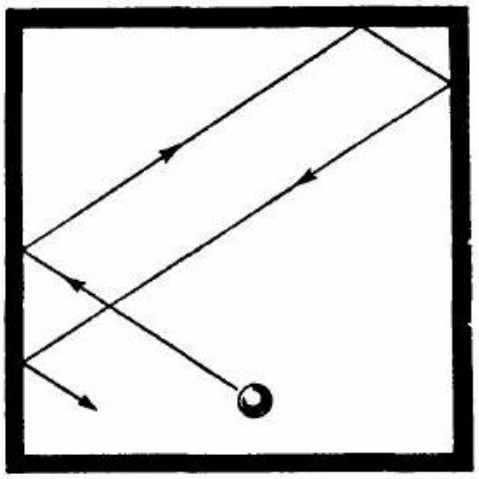


Fig. 1.3.

Alternative solution

(Method using the virial theorem). Denoting the position vector of the i-th molecule by $\boldsymbol{x}_i$, one has

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{x}_i=\sum_{i=1}^{N}\dot{\boldsymbol{p}}_i\cdot\boldsymbol{x}_i+\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i\cdot\dot{\boldsymbol{x}}_i=\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{F}_i\cdot\boldsymbol{x}_i+2\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i \tag{2}$$

where $\boldsymbol{F}_i$ is the force acting on the i-th molecule and ε_i its kinetic energy. When the time average is taken of both sides, the left hand side vanishes, since

$$\overline{\mathrm{d}\ \mathrm{d}t}A(t)=\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t_0+t}\int_{t_0}^{\mathrm{d}^+t}A(t)\mathrm{d}t=\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\left\{A\left(t_0+t\right)-A\left(t_0\right)\right\} \tag{3}$$

is clearly equal to 0 for any time-dependent quantity $A(t)$ which remains finite and bounded at any instant. In the present case the quantity varies with the motion of the gas molecules but always stays finite (since the momenta as well as the coordinates remain finite). Therefore, one gets from (2)

$$-2\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i=\sum_{i=1}^{N}\overline{\boldsymbol{F}_i\cdot\boldsymbol{x}_i} \tag{4}$$

The right hand side is called the virial. If the intermolecular force is negligible,
$\boldsymbol{F_i}$ is simply the force exerted on the molecule by the walls. Its time average per unit area being the pressure p, the virial due to this force is given by

$$\sum_{i=1}^{N}\overline{F_i}\cdot\bar{x}_i=-\int_{\text{wall}}p\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{x}\ \mathrm{d}S \tag{5}$$

where $\boldsymbol{v}$ is the outward normal to the walls and the integral is evaluated over the walls. By means of Gauss' theorem

$$\int\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{v}\mathrm{d}S=\int\operatorname{div}\boldsymbol{a}\mathrm{d}V$$

one has

$$\int v\cdot x\ \mathrm{d}S=\int\operatorname{div}x\ \mathrm{d}V=3\int\ \mathrm{d}V=3V \tag{6}$$

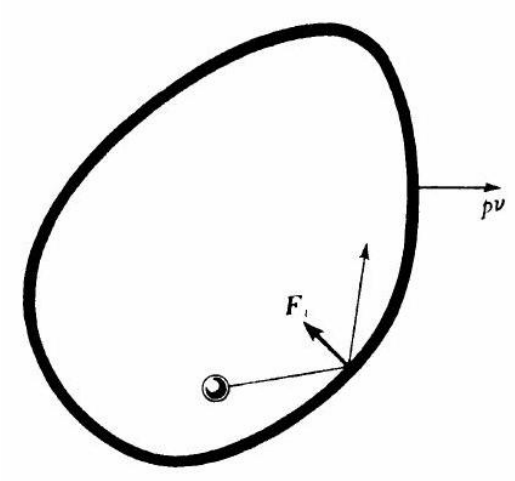


Fig. 1.4. Calculation of the virial due to the force exerted by the wall.
From (4), (5) and (6) one gets

$$2N\bar{\varepsilon} = 3pV, \quad \text{or} \quad p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}$$

Note: The virial theorem (4) is valid also in the case where one must take into account the intermolecular force explicitly. If $\boldsymbol{F}_{ij}$ is the force the i-th molecule exerts on the j-th, one has $\boldsymbol{F}_{ij} = \boldsymbol{F}_{\boldsymbol{j}}$ because of the law of action and reaction. The virial due to the intermolecular force is

$$\Phi = \sum_i \sum_j \overline{x_i \cdot F_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{(i \neq j)} \sum \overline{(x_i - x_j) \cdot F_{ij}} \tag{7}$$

From (4) one gets

$$p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon} + \frac{\Phi}{3\bar{v}} \tag{8}$$

When the range of the intermolecular force is much smaller than the mean intermolecular distance, Φ is almost zero and Bernoulli's formula holds. In the general case one has to use (8) (see problem 6 in Chapter 2).

2.

An ideal gas consisting of N mass points is contained in a box of volume V. Find the number of states (phase integral) $\Omega_0(E)$ (1.20b) classically and, using it, derive the equation of state. (Hint: The volume of a unit sphere in a n-dimensional space, C_n, is equal to $\pi^{\frac{1}{2}N}/\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)$.)

Solution
The energy of this system is

$$\mathscr{H} = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m \tag{1}$$

where we have labelled the momenta conjugate to the Cartesian coordinates of each mass point with running index number: $p_1, ..., p_{3N}$. The number of states is given by (1.20 b) where the integral over the coordinates gives V^N,

Since this integral is equal to the volume of a 3 N -dimensional sphere of radius $(2mE)^{\frac{1}{2}}$ it is proportional to $(2mE)^{3N/2}$, the proportionality coefficient being the number C_{3N} given in the hint. Hence,

$$\Omega_0(E, N, V) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N+1\right)} \tag{3}$$

By (1.27) the entropy becomes

$$S(E, N, V) = k \log \Omega_0 = Nk \left\{ \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{2E}{3N} + \log \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right\} \tag{4}$$

where use has been made of Stirling's formula

$$\log N! \simeq N \log(N/\mathrm{e}) = N \log N - N \tag{5}$$

From (1.28) and (1.54) we get

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}=Nk\frac{3}{2E},\quad \text{or}\quad kT=\frac{2E}{3N}=\frac{2}{3}\bar{\varepsilon} \tag{6}$$

$$\frac{p}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}=Nk/V,\quad \text{or}\quad pV=NkT \tag{7}$$

Note 1: There are a number of ways of calculating the volume of a n-dimensional sphere. We shall give only one of them. If the volume of a n-dimensional sphere of radius r is $V_n(r)=C_nr^n$, the surface area of the sphere is
equal to nC_nr^{N-1}. Using this relation we evaluate

$$I_n=\int_{-\infty}^{\infty}\ldots\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{-a\left(x_1^2+\ldots+x_n^2\right)\right\}\mathrm{d}x_1\ldots\,\mathrm{d}x_n$$

by two different methods. First, because of the well-known formula,

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-ax^2\right)\mathrm{d}x=(\pi/a)^{\frac{1}{2}}$$

we get $I_n=(\pi/a)^{\frac{1}{2}}$.
Secondly, by dividing the $x_1,\ldots x_n$ space into spherical shells we can perform the integration:

$$I_n=\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-ar^2}nC_nr^{n-1}\,\mathrm{d}r$$

$$=\frac{1}{2}nC_n\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-ay}y^{\frac{1}{2}n-1}\,\mathrm{d}y=\frac{1}{2}nC_n\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)a^{-\frac{1}{2}n}=C_n\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)a^{-\frac{1}{2}n}$$

$$\left(\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-x}x^{m-1}\,\mathrm{d}x=\Gamma(m)\right)$$

Equating the two expressions we have

$$C_n=\pi^{\frac{1}{2}}/\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)$$

Note 2: Stirling's formula

$$\Gamma(x+1)=x!\sim x^{x+\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-x}\sqrt{2\pi} \tag{8a}$$

or

$$\log x!\sim x\log x-x+\ldots \tag{8b}$$

is an asymptotic formula valid for $x\gg 1$, which is frequently used in statistical mechanics.

3.

The energy level of an oscillator with frequency v is given by

$$\varepsilon=\frac{1}{2}hv,\frac{3}{2}hv,\ldots,\left(n+\frac{1}{2}\right)hv,\ldots$$

When a system consisting of N almost independent oscillators has the total energy

$$E=\frac{1}{2}Nhv+Mhv\quad (M\text{ is an integer })$$

(i) find the thermodynamic weight W_M, and (ii) determine the relation between the temperature of this system and E.

Solution

(i) If the quantum number of the i-th oscillator is denoted by n_i, the statement that the total energy of the system is equal to $\frac{1}{2}Nhv + Mhv$ implies that

$$n_1 + n_2 + \ldots + n_N = M$$

Therefore, the thermodynamic weight W_M of a macroscopic state with the total energy E is equal to the number of ways of distributing M white balls among N labelled boxes. A box may be empty since $n_i = 0$ is possible. As is evident from Fig. 1.5, one can get this number by finding the number of permutations of placing in a row all the white balls together with $(N-1)$ red balls that designate the dividing walls. If one labels all the balls with the running numbers, $1, 2, \ldots, M+N-1$, the number of permutations is $(M+N-1)$!. When one erases these numbers there appear indistinguishable distributions, the number of which is equal to the number of permutations among the (numbered) balls with the same color, M !$(N-1)$!. Therefore,

$$W_M = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}. \tag{1}$$

$00 \bullet 0000 \circ \bullet \bullet \circ 00 \bullet \circ$

(ii) From (1.18) the entropy is

$$S = k \log W_M$$

Substituting (1) and using Stirling's formula under the assumption, $N \gg 1$, $M \gg 1$, one has

$$S = k\{(M+N)\log(M+N) - M\log M - N\log N\}$$

From (1.28)

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{\partial S}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial E} \\ &= k\log\left(\frac{M+N}{M}\right)\cdot\frac{\partial M}{\partial E} = \frac{k}{hv}\log\frac{M+\frac{1}{2}N+\frac{1}{2}N}{M+\frac{1}{2}N-\frac{1}{2}N} \\ &= \frac{k}{hv}\log\left(\frac{E/N+\frac{1}{2}hv}{E/N-\frac{1}{2}hv}\right)\end{aligned} \tag{2}$$

Or, inversely,

$$\frac{E+\frac{1}{2}Nhv}{E-\frac{1}{2}Nhv} = \mathrm{e}^{hv/kT}.$$

Solving this for E, one gets

$$E = N\left\{\frac{1}{2}hv + \frac{hv}{\mathrm{e}^{hv/kT}-1}\right\} \tag{3}$$

In Fig. 1.6, E/Nhv is plotted against kT/hv.

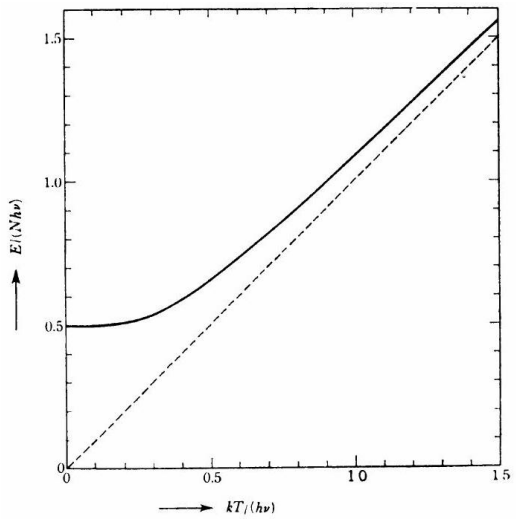


Fig. 1.6.

4.

There is a system consisting of N independent particles. Each particle can have only one of the two energy levels, $-\varepsilon_0, \varepsilon_0$. Find the thermodynamic weight W_M of a state with the total energy $E = M\varepsilon_0 (M = -N, ..., N)$, and discuss the statistical-thermodynamic properties of the system for the range $E < 0$, deriving especially the relation between temperature and the energy as well as the specific heat.

Solution

If N_-particles are in the state with energy $-\varepsilon_0$ and N_+particles in the state with energy ε_0, the energy of the total system is

$$E = M\varepsilon_0 = -N_-\varepsilon_0 + N_+\varepsilon_0, \quad M = N_+ - N_- \tag{1}$$

Since $N = N_+ + N_-$, one has

$$N_- = \frac{1}{2}(N - M), \quad N_+ = \frac{1}{2}(N + M) \tag{2}$$

Now, there are $N!/(N_-!N_+!)$possible ways of choosing N_-particles out of N to occupy the state with $-\varepsilon_0$, each of which gives a different microscopic state with the energy E. Hence the thermodynamic weight is

$$W_M = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N-M)\right]!\left[\frac{1}{2}(N+M)\right]!} \tag{3}$$

According to (1.18) the entropy of the system is

$$\begin{aligned} S(E) &= k \log W_M \\ &\simeq k\left\{N\log N - \frac{1}{2}(N-M)\log\frac{1}{2}(N-M) - \frac{1}{2}(N+M)\log\frac{1}{2}(N+M)\right\} \\ &= -k\left\{N_-\log(N_-/N) + N_+\log(N_+/N)\right\} \end{aligned} \tag{4}$$

where Stirling's formula has been used. Defining the temperature by (1.28), one has

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\varepsilon_0}\frac{\partial S}{\partial M} = \frac{1}{2}\frac{k}{\varepsilon_0}\log\frac{N-M}{N+M} \tag{5}$$

As one can see from this equation or from the relation between S and E (Fig. 1.7), $T < 0$ for $M > 0 (E > 0)$, so that this system is not normal in the sense of statistical mechanics. Since, however, it is normal in the range $M < 0 (E < 0)$, one can discuss the property of this system within this range.

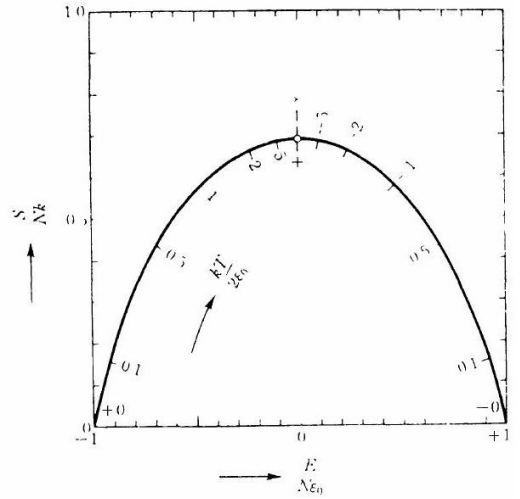


Fig. 1.7.

From (5) one gets

or

$$\begin{aligned} &\frac{N_-}{N_+} = \frac{N-M}{N+M} = e^{2\varepsilon_0/kT} \\ &\left.\begin{aligned} \frac{N_-}{N} &= \frac{e^{\varepsilon_0/kT}}{e^{\varepsilon_0/kT}+e^{-\varepsilon_0/kT}} \\ \frac{N_+}{N} &= \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{e^{\varepsilon_0/kT}+e^{-\varepsilon_0/kT}} \end{aligned}\right\} \end{aligned} \tag{6}$$

Therefore,

$$E = -\left(N_- - N_+\right)\varepsilon_0 = -N\varepsilon_0 \tanh\left(\varepsilon_0/kT\right) \tag{7}$$

Equations (6) give the probabilities of finding any one particle in the states $-\varepsilon_0$ and $+\varepsilon_0$, respectively, and have the form of a canonical distribution (1.70). From (7) the specific heat becomes

$$C = \mathrm{d}E/\mathrm{d}T = Nk\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^2 / \cosh^2\frac{\varepsilon_0}{kT} \tag{8}$$

Figs. 1.8 and 1.9 show the graphs of E versus T and C versus T, respectively. Note: Putting $2\varepsilon_0 = \Delta E$, one rewrites (8) as

$$C = Nk\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2 \mathrm{e}^{\Delta E/kT} / \left(1 + \mathrm{e}^{\Delta E/kT}\right)^2 \tag{9}$$

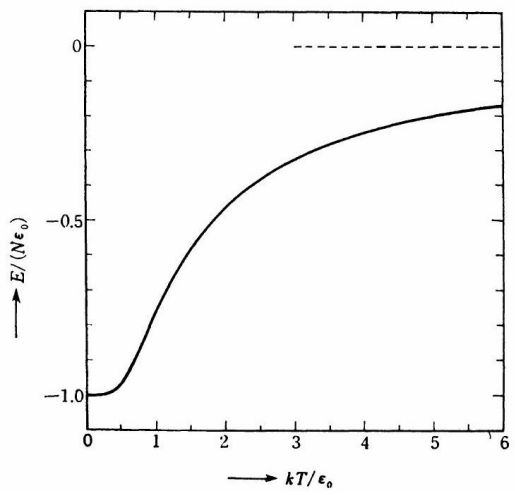


Fig. 1.8.

The specific heat of this form is called the Schottky specific heat. When a body contains a substance having the excitation energy ΔE, the specific heat anomaly with a peak as shown in Fig. 1.9 is actually observed.

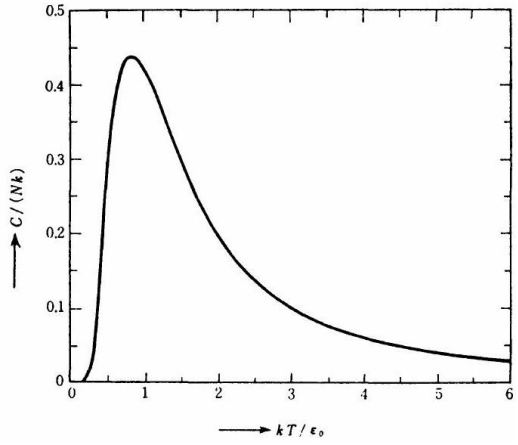


Fig. 1.9.

5.

Suppose that two systems, which are normal in the sense of statistical thermodynamics, have the number of states of the form (1.24a). Prove the following statements concerning the thermal contact of the two system.

(i) If their initial temperatures are T_1 and T_2 $(T_1 > T_2)$, heat will flow from 1 to 2 upon contact and the entropy will increase by the amount $\mathrm{d}'Q\left(T_2^{-1} - T_1^{-1}\right)$.

(ii) When both systems are in thermal equilibrium with each other, the entropy of the composite system S_{1+2} is equal to the sum of the entropies of the subsystems S_1 and S_2.

(iii) The fluctuations in the energy of subsystem 1 or subsystem 2 when in a state of thermal equilibrium, $\overline{\left(E_1 - E_1^*\right)^2}$ or $\overline{\left(E_2 - E_2^*\right)^2}$, are given by $kT^2/\left(C_1^{-1} + C_2^{-1}\right)$, where E_1^*, E_2^* are the mean values (the most probable values) of the energies of 1 and 2, and C_1 and C_2 are the respective specific heats.

Solution

We suppose that the numbers of states $\Omega_1^0(E_1), \Omega_2^0(E_2)$ are respectively of the form,

$$\Omega_1^0(E_1) \sim \exp\{N_1\phi_1(E_1/N_1)\}, \quad \Omega_2^0(E_2) \sim \exp\{N_2\phi_2(E_2/N_2)\} \tag{1}$$

where N_1, N_2 are the number of particles in each system, both of them being very large. The probability of a state in which 1 and 2 have energies approximately equal to E_1 and E_2 respectively is given by

$$\begin{aligned} &W(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_2)\,\delta E_1 \delta E_2 \\ &\sim \exp\{N_1\phi_1(E_1/N_1) + N_2\phi_2(E_2/N_2)\} \cdot \phi_1'(E_1/N_1)\,\phi_2'(E_2/N_2)\,\delta E_1 \delta E_2 \end{aligned} \tag{2}$$

where the widths of the energy uncertainty in each system are denoted by δE_1 and δE_2, and $\mathrm{d}\Omega_1^0(E)/\mathrm{d}E = \Omega_1(E)$. Since N_1 and N_2 are large, the exponential function dominates in (2), the rest of the factors ϕ_1', ϕ_2' being of negligible influence (their influence is of the order of $1/N$).
(i) It is probable that upon thermal contact between 1 and 2 there occurs an energy flow between the systems and, as a result, they will go into a state with larger $W(E_1, E_2)$. In other words, $W(E_1, E_2)$ almost certainly increases as a result of thermal contact. Hence

$$k \log W(E_1, E_2) = S(E_1, E_2) = kN_1\phi_1(E_1/N_1) + kN_2\phi_2(E_2/N_2) \tag{3}$$

also increases. The amount of its increase due to the change $\mathrm{d}E_1 = -\mathrm{d}E_2 = -\mathrm{d}'Q$ is, according to (1.27) and (1.29),

$$\mathrm{d}S(E_1, E_2) = \{k\phi_1'(E_1/N_1) - k\phi_2'(E_2/N_2)\}\,\mathrm{d}E_1 = \mathrm{d}'Q\left\{T_2^{-1} - T_1^{-1}\right\}$$

If $T_1 > T_2$, we must have d' $Q > 0$ in order that $\mathrm{d}S(E_1, E_2) > 0$. That is to say, it is almost certain that heat flows from 1 to 2.
(ii) When the systems 1 and 2 are in thermal equilibrium, the total number of microscopic states (thermodynamic weight) of the compound system $1+2$ having a total energy of approximately E can be obtained by integrating (2):

$$\begin{aligned} W(E) =& \delta E \int \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E - E_1)\,\mathrm{d}E_1 \\ =& \int \exp\left\{N_1\phi_1\left(\frac{E_1}{N_1}\right) + N_2\phi_2\left(\frac{E_2}{N_2}\right)\right\} \phi_1'\left(\frac{E_1}{N_1}\right)\phi_2'\left(\frac{E_2}{N_2}\right)\,\mathrm{d}E_1\delta E \\ & (E_2 = E - E_1). \end{aligned} \tag{4}$$

Since under the condition $E_1 + E_2 = E =$ constant, the exponential function in the integrand has its maximum value at E_1^*, E_2^* determined by
$N_1\phi(E_1/N_1) + N_2\phi_2(E_2/N_2) = \max.$, or $\phi_1'(E_1^*/N_1) = \phi_2'(E_2^*/N_2)$.
Corresponding to (1.46) and (1.47), we can expand this function around the maximum in the following way:

$$\begin{aligned} &\exp\left\{N_1\phi_1\left(\frac{E_1}{N_1}\right) + N_2\phi_2\left(\frac{E_2}{N_2}\right)\right\} = \exp\left[N_1\phi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\phi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right) + \right. \\ &\left. + \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{N_1}\phi_1''\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + \frac{1}{N_2}\phi_2''\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right)\right\}(E_1 - E_1^*)^2 + \ldots\right] \\ &= \exp\left[N_1\phi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\phi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right) - \frac{(E_1 - E_1^*)^2}{2\Delta^2} + \ldots\right] \end{aligned} \tag{6}$$

where
(using the condition (1.25)).
If $\mathrm{O}(N_1) = \mathrm{O}(N_2) = \mathrm{O}(N)$, $\Delta^2 = \mathrm{O}(N)$. Since the higher order terms in [ ] are proportional to $N^{-(m-1)}(E_1 - E_1^*)^m$ $(m > 3)$, they are of the order $\mathrm{O}\left(N^{-\frac{1}{2}m+1}\right) \cdot \varepsilon^m$ if we put $E_1 - E_1^* = N^{\frac{1}{2}}\varepsilon$. Hence we may neglect them (except the term $m = 2$) in the limit $N \to \infty$. Because

$$\frac{E_1}{N_1} = \frac{E_1^*}{N_1} + \frac{E_1 - E_1^*}{N_1} = \frac{E_1^*}{N_1} + \frac{\varepsilon}{N_1^{\frac{1}{2}}} \to \frac{E_1^*}{N_1}$$

the change in the values of the factors ϕ_1', ϕ_2' in (4) can also be neglected. Therefore, in the limit $N \to \infty$, (4) becomes asymptotically equal to

$$W(E) \simeq \delta E \exp\left\{N_1\phi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\phi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right)\right\} \cdot \int \exp\left\{-\frac{1}{2\Delta^2}\left(E_1 - E_1^*\right)^2\right\} \mathrm{d}E_1$$
$$= \delta E\sqrt{2\pi}\Delta \exp\left\{N_1\phi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\phi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right)\right\} \tag{8}$$

Taking the logarithm of this expression, we get

$$S_{1+2}(E) = k\log W \sim k\left\{N_1\phi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\phi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right)\right\} \tag{9}$$
$$= S_1\left(E_1^*\right) + S_2\left(E_2^*\right)$$

since $\log\Delta = \mathrm{O}(\log N)$ may be neglected. The right-hand side is the sum of the entropies when 1 and 2 have the energies E_1^* and E_2^* respectively.
(iii) The integrand of (4) is the probability of 1 and 2 having energies E_1 and E_2, respectively, in a state of thermal equilibrium. The probability of 1
having energy in the range E_1 and $E_1 + \mathrm{d}E_1$ is equal to

$$P\left(E_1\right)\mathrm{d}E_1 = C\exp\{N_1\phi_1\left(\frac{E_1}{N_1}\right) + \tag{10}$$
$$+N_2\phi_2\left(\frac{E-E_1}{N_2}\right)\Big\}\,\phi_1'\left(\frac{E_1}{N_1}\right)\phi_2'\left(\frac{E-E_1}{N_2}\right)\mathrm{d}E_1$$

where C is the normalization constant. According to what we have said earlier, when $\mathrm{O}\left(N_1\right) = \mathrm{O}\left(N_2\right) = \mathrm{O}(N)$, we may put

$$P\left(E_1\right)\mathrm{d}E_1 = C\exp\left[-\frac{1}{2\Delta^2}\left(E_1 - E_1^*\right)^2\right] \tag{11}$$

asymptotically in the limit $N \to \infty$. Here Δ is given by (7). Since one gets

$$\phi''\left(\frac{E_1}{N_1}\right) = \frac{-N_1}{kT^2}\Big/\frac{\partial E_1}{\partial T} = -\frac{N_1}{kT^2C_1}\begin{pmatrix}C_1 = \text{ the specific heat}\\ \text{of the system 1}\end{pmatrix} \tag{12}$$

it can be rewritten as

$$\Delta^2 = kT^2\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right)^{-1} \tag{13}$$

Equation (11) holds when $E_1 - E_1^*$ is of the order $\mathrm{O}\left(N^{\frac{1}{2}}\right)$ and shows that $\overline{\left(E_1 - E_1^*\right)^2} = \Delta^2$. (When $E_1 - E_1^* = \mathrm{O}\left(N_1\right)$, it will no longer be of the Gaussian type. The probability that such a fluctuation will occur is, however, extremely small and need not be considered.)

6.

Show that a system in contact with a heat and particle source has particle number N and energy E with the probability given by (1.73a, b).

Solution

Let $\Omega\left(N_s, E_s\right)$ be the density of states of the heat-particle source. We shall denote by N_t and E_t the total number of particles and the total energy of the compound system composed by the system under consideration and this heat-particle source, respectively. The probability $\Pr(N, E)$ that the system under consideration is in a microscopic state with N and E is proportional to the thermodynamic weight of a state of the heat-particle source with $N_t - N$ and $E_\mathrm{t} - E$:

$$\Pr(N,E) \propto \Omega\left(N_\mathrm{t} - N, E_\mathrm{t} - E\right)\delta E_\mathrm{t}$$
$$\propto \exp\frac{1}{k}\left\{S\left(N_\mathrm{t} - N, E_\mathrm{t} - E\right) - S\left(N_\mathrm{t}, E_\mathrm{t}\right)\right\} \tag{1}$$

Since the heat-particle source is a very large system, we may put $N_\mathrm{t} \gg N$ and $E_\mathrm{t} \gg E$. Hence

$$
\begin{aligned}
&S\left(N_{\mathrm{t}}-N, E_{\mathrm{t}}-E\right)-S\left(N_{\mathrm{t}}, E_{\mathrm{t}}\right)= \\
&=-N\left(\frac{\partial S}{\partial N_{\mathrm{t}}}\right)_{E_{\mathrm{t}}}-E\left(\frac{\partial S}{\partial E_{\mathrm{t}}}\right)_{N_{\mathrm{t}}}+\frac{1}{2}\left\{N^2 \frac{\partial^2 S}{\partial N_{\mathrm{t}}^2}+2 N E \frac{\partial^2 S}{\partial N_{\mathrm{t}} \partial E_{\mathrm{t}}}+E^2 \frac{\partial^2 S}{\partial E_{\mathrm{t}}^2}\right\}+\ldots \\
&=\frac{\mu}{T} N-\frac{E}{T}+\frac{1}{2}\left\{N \Delta\left(-\frac{\mu}{T}\right)+E \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right\}+\ldots
\end{aligned} \tag{2}
$$

Here μ and T are the chemical potential and the temperature of the heatparticle source with N_{t} and E_{t}, and Δ indicates the variations due to the deviation of N and E from N_{t} and E_{t}. Since these changes are $\mathrm{O}\left(N / N_{\mathrm{t}}\right)$ and $\mathrm{O}\left(E / E_{\mathrm{t}}\right)$, we can neglect them as long as $N \ll N_t, E \ll E_{\mathrm{t}}$. Since the probability of having $N \sim N_{\mathrm{t}}, E \sim E_{\mathrm{t}}$ is, at any rate, extremely small, we can use this approximation. Therefore, from (1) we get

$$
\Pr(N, E) \propto \exp\left(\frac{\mu N-E}{k T}\right)
$$

Normalizing this, we obtain (1.73a). (The same argument applies to the case where many kinds of particles are present.)

7.

There are more than two systems $A, B, C, \ldots$, which are almost independent of each other. Suppose that they interact with each other weakly, so that they can be regarded as a compound system $A+B+C \ldots$ Show that the partition function $Z_{A+B+\ldots}$ and the free energy $F_{A+B+\ldots}$ are given by

$$
Z_{A+B+\ldots}=Z_A \cdot Z_B \cdots, \quad F_{A+B+\ldots}=F_A+F_B+\ldots
$$

respectively, where $Z_A, Z_B, \ldots$ are the partition functions of the individual systems.

Solution

If one denotes the energy of the quantum state l of the system A by $E_{A,l}$ $(l=1,2, \ldots)$, one has, according to (1.71b),

$$
\mathrm{Z}_{\boldsymbol{A}}=\sum_l \mathrm{e}^{-\beta E_{A, l}} \tag{1}
$$

Similarly, if one writes the energy of the quantum state m of the system B as $E_{B,m}(m=1,2, \ldots)$, one has

$$
\mathrm{Z}_B=\sum_m \mathrm{e}^{-\beta E_{B, m}} \tag{2}
$$

We have assumed that these systems are in contact with a heat reservoir at the same temperature.

Since the subsystems are almost independent, the quantum state of the compound system $A+B+\ldots$ is determined if one specifies the quantum states of the individual subsystems: it is specified by a set of the quantum numbers $(l, m, \ldots)$, where $l, m, \ldots$ take the values $1,2, \ldots$ independently, and its energy is approximated by $E_{A,l}+E_{B,m}+\ldots$. Therefore, the partition function defined by (1.71b) can be transformed as follows:

$$
\begin{aligned}
\mathrm{Z}_{A+B} &=\sum_l \sum_m \ldots \mathrm{e}^{-\beta\left(E_A, l+E_{B, m}+\ldots\right)}=\sum_l \sum_m \ldots \mathrm{e}^{-\beta E_{A, l}} \mathrm{e}^{-\beta E_{B, m}} \cdots \\
&=\sum_l \mathrm{e}^{-\beta E_{A, l}} \sum_m \mathrm{e}^{-\beta E_{B, m}} \cdots
\end{aligned}
$$

Hence one has

$$
Z_{A+B \ldots}=Z_A Z_B \cdots \tag{3}
$$

According to the table in §1.14 the free energy is given by $F=-k T \log Z$. Substituting $Z_A, Z_B, \ldots, Z_{A+B+\ldots}$, one gets from (3)

$$
\begin{aligned}
F_{A+B+\ldots} &=-k T \log \mathrm{Z}_{A+B+\ldots}=-k T \log \mathrm{Z}_A Z_B \cdots \\
&=-k T \log \mathrm{Z}_A-k T \log \mathrm{Z}_B \cdots=F_A+F_B+\ldots
\end{aligned}
$$

8

Apply the canonical and the T-p distribution in classical statistical mechanics to an ideal gas consisting of N monatomic molecules and derive the respective thermodynamic functions.

Solution

Let us calculate them according to 1.14. The Hamiltonian of this system is

$$\mathscr{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

where we have adopted a Cartesian coordinate system and used the same notation as in example 2. Let us first apply the canonical distribution. According to (1.71a) the partition function is

Since the Hamiltonian is a function only of the momenta, the integration over the coordinates can readily be performed, yielding V^N(V is the volume of the vessel). The integral over the momenta is equal to the product of the
integrals over each momentum coordinate since the Hamiltonian is the sum of the terms for individual degrees of freedom. All the integrals being identical, it is equal to the 3 N -th power of the integral with respect to one degree of freedom, which is

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-(\beta/2m)p^2}\ \mathrm{d}p = \sqrt{2m}^{-} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-x^2}\ \mathrm{d}x = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$$

thus

$$\mathrm{Z} = \frac{1}{h^{3N} N!} V^N (2\pi m k T)^{\frac{2}{2}N} \tag{1}$$

The thermodynamic function corresponding to this is the Helmholtz free energy and is given by

$$F = -kT \log \mathrm{Z} = -NkT \left\{ \frac{3}{2} \log T + \log \frac{V}{N} + \log \frac{(2\pi m k)^{\frac{7}{2}} \mathrm{e}}{h^3} \right\} \tag{2}$$

where we have used Stirling's formula, $\log N! \approx N \log(N/\mathrm{e})$.
Next, the partition function for the $T - p$ distribution is

$$Y(T, p, N) = \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-pV/kT} Z(T, V, N) \mathrm{d}V$$

Substituting (1), one gets

$$Y = \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi m k T)^{3N/2} \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-pV/kT} V^N\ \mathrm{d}V$$

Writing $p/kT = \alpha$, one can evaluate this integral as follows:

$$\int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha V} V^N\ \mathrm{d}V = \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha}\right)^N \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha V}\ \mathrm{d}V = \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha}\right)^N \alpha^{-1} = N!/\alpha^{N+1}$$

thus

$$Y(T, p, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}N} N! \left(\frac{kT}{p}\right)^{N+1} \approx$$
$$\approx \tfrac{1}{h^{3N}} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}N} \left(\frac{kT}{-}\right)^N. \tag{3}$$

Here the exponent is approximated by $N + 1 \to N$ because of $N \gg 1$. The corresponding thermodynamic function is the Gibbs free energy,
$G(T, p, N) = -kT \log Y = -NkT \left\{ \frac{5}{2} \log T - \log p + \log \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3} \right\}$.
Note: From $p = -(\partial F/\partial V)_{T,N}$ or $V = (\partial G/\partial p)_{T,N}$ one can readily obtain $pV = NkT$. One can also confirm that the relation $G = F + pV$ holds for (2)
and (4). The entropy can be obtained either from $S = -(\partial F/\partial T)_{V,N}$ or from $S = -(\partial G/\partial T)_{p,N}$, the results being identical with each other because of $pV = NkT$ (see example 2):

$$S = Nk\left\{\frac{3}{2}\log T + \log\frac{V}{N} + \log\left[(2\pi mk)^{\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{\frac{3}{2}}/h^3\right]\right\}$$
$$= Nk\left\{\frac{5}{2}\log T - \log p + \log\left[(2\pi mk)^{\frac{3}{2}}k\mathrm{e}^{\frac{5}{2}}/h^3\right]\right\} \tag{5}$$

According to $\mu = (\partial F/\partial N)_{T,V}$ or $G = N\mu$ the chemical potential is equal to

$$\mu = kT\log\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}} = kT\log\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{6}$$

The internal energy is $U = -T^2\partial[F/T]/\partial T = \frac{3}{2}NkT$, and $C_V = \frac{3}{2}Nk$, $C_p = \frac{5}{2}Nk$.

9.

Suppose there are two systems I and II in thermal contact with a heat bath at temperature T and there exists some mechanism enabling the two systems to exchange particles. Obtain the expression for the probability of having a distribution $(N_\mathrm{I}, N_\mathrm{II})$ of particles into I and II in terms of the partition functions $Z_\mathrm{I}(N_\mathrm{I}, T)$ and $Z_\mathrm{II}(N_\mathrm{II}, T)$, and derive the condition for finding the most probable distribution.

Solution

Since the composite system I + II of the systems I, II is in contact with a heat bath, its microscopic states are realized according to the canonical distribution. The probability that the composite system I + II is in a state in which the system I has an energy in the range between E_I and $E_\mathrm{I} + \mathrm{d}E_\mathrm{I}$ and a particle number equal to N_I, while the system II has an energy in the range $(E_\mathrm{II}, E_\mathrm{II} + \mathrm{d}E_\mathrm{II})$ and a particle number N_II, is given by the sum of the elementary probability (1.70) over all the possible microscopic states subject to the given condition: $f(E_\mathrm{I}, N_\mathrm{I}, E_\mathrm{II}, N_\mathrm{II}, T)\,\mathrm{d}E_\mathrm{I}\mathrm{d}E_\mathrm{II} = \frac{1}{\mathrm{Z_{I+II}}}\mathrm{e}^{-\beta(E_\mathrm{I}+E_\mathrm{II})}\Omega_\mathrm{I}(E_\mathrm{I}, N_\mathrm{I})\,\mathrm{d}E_\mathrm{I}\Omega_\mathrm{II}(E_\mathrm{II}, N_\mathrm{II})\,\mathrm{d}E_\mathrm{II}$
$(\beta = 1/kT)$. $Z_{1+\,\mathrm{II}}$ is the partition function of the composite system I + II and, as one can see from (1.49), is equal to

$$\mathrm{Z_{I+ll}}(N, T) = \sum_{N_\mathrm{I}=0}^{N}\mathrm{Z_I}(N_\mathrm{I}, T)\,\mathrm{Z_{II}}(N - N_\mathrm{I}, T) \tag{2}$$

where N is the particle number. Since we are concerned only with the probability of a particle distribution $(N_\mathrm{I}, N_\mathrm{II})$, we integrate (1) over the energies and obtain

$$f(N_\mathrm{I}, N_\mathrm{II}) = \frac{\mathrm{Z_l}(N_\mathrm{I}, T)\,\mathrm{Z_{II}}(N - N_\mathrm{I}, T)}{\mathrm{Z_{I+II}}(N, T)}, \quad (N_\mathrm{II} = N - N_\mathrm{I}) \tag{3}$$

The most probable distribution $(N_\mathrm{I}^*, N_\mathrm{II}^*)$ is given by the values of N_I and N_II which make this maximum,

$$\mathrm{Z_l}(N_\mathrm{I}, T)\,\mathrm{Z_{II}}(N - N_\mathrm{I}, T) = \max \tag{4}$$

Introducing the Helmholtz free energy for the respective systems by $F = -kT\log Z$, we have

$$F_\mathrm{l}(N_\mathrm{I}, T) + F_\mathrm{II}(N - N_\mathrm{I}, T) = \min \tag{5}$$

or

$$\frac{\partial}{\partial N_\mathrm{I}}F_\mathrm{I}(N_\mathrm{I}, T) = \frac{\partial}{\partial N_\mathrm{II}}F_\mathrm{II}(N_\mathrm{II}, T), \quad (N_\mathrm{I} + N_\mathrm{II} = N)$$

that is, in terms of the chemical potential $\partial F/\partial N = \mu$,

$$\mu_\mathrm{I}(N_\mathrm{I}, T) = \mu_\mathrm{II}(N_\mathrm{II}, T) \tag{6}$$

Note: One can get the Helmholtz free energy of the composite system I + II from the partition function (2). However, when the systems I, II are both sufficiently large (which condition is necessary for the most probable distribution $(N_\mathrm{I}^*, N_\mathrm{II}^*)$ to correspond to the values in the thermal equilibrium state), one may approximate it by the left hand side of (5) with $N_\mathrm{I} = N_\mathrm{I}^*$. This is what is meant by the additivity of the free energy. One can prove it in the same way as (ii) of example 5.

10.

When a particle with spin $\frac{1}{2}$ is placed in a magnetic field H, its energy level is split into $-\mu H$ and $+\mu H$ and it has a magnetic moment μ or $-\mu$ along the direction of the magnetic field, respectively. Suppose a system consisting of N such particles is in a magnetic field H and is kept at temperature T. Find the internal energy, the entropy, the specific heat and the total magnetic moment M of this system with the help of the canonical distribution.

Solution

Since the spins are independent of each other, the partition function of the total system Z_N is equal to the N th power of the partition function for the

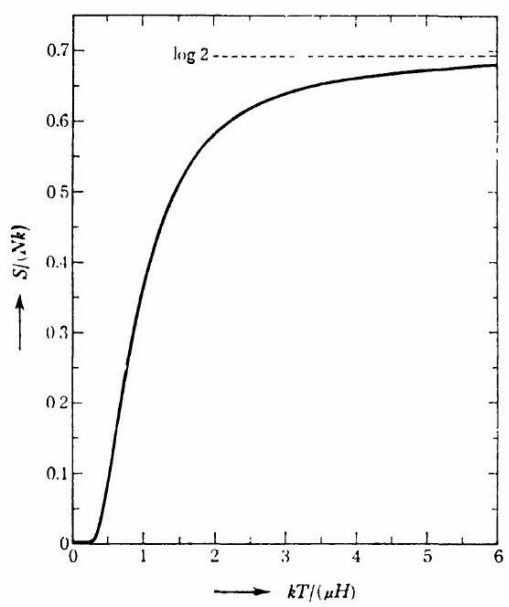


Fig. 1.11.

(??? see original file fot this image)

Fig. 1.12.

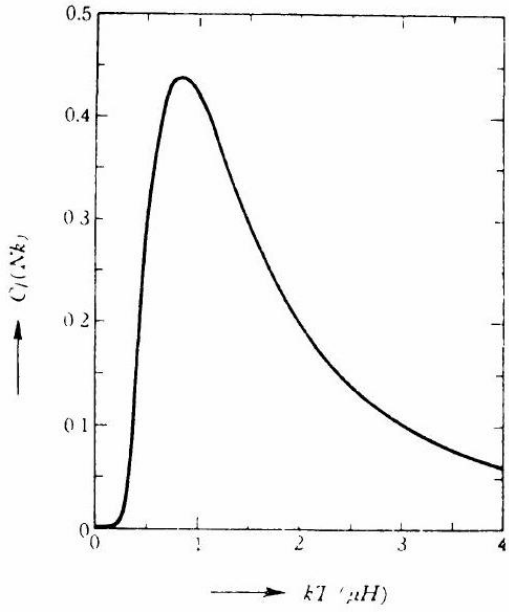


Fig. 1.13.

individual spin

$$\mathrm{Z}_1 = \mathrm{e}^{\beta\mu H} + \mathrm{e}^{-\beta\mu H} = 2\cosh(\mu H/kT)$$

(see example 7). Hence

$$\mathrm{Z}_N = \mathrm{Z}_1^N = [2\cosh(\mu H/kT)]^N \tag{1}$$

The Helmholtz free energy is

$$F = -NkT\log\{2\cosh(\mu H/kT)\} \tag{2}$$

from which one gets

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk\left[\log\left\{2\cosh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\right\} - \frac{\mu H}{kT}\tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\right] \tag{3}$$

$$U = F + TS = -N\mu H\tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \tag{4}$$

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H}\left(= N\bar{\mu} = \frac{N\left(\mu e^{\beta\mu H} - \mu e^{-\beta\mu H}\right)}{\left(e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}\right)}\right) = N\mu\tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right), \tag{5}$$

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H = Nk\left(\frac{\mu H}{kT}\right)^2 / \cosh^2\left(\frac{\mu H}{kT}\right). \tag{6}$$

(It is easier to calculate U by $-T^2\partial[F/T]/\partial T$. Also $U = -MH$ as it should be.)
These quantities are plotted in Figs. 1.11, 1.12 and 1.13.

DivertisSEMENT 3

Entropy and probability. In the central cemetery of the beautiful city of Vienna, travellers will see the grave of Ludwig Boltzmann (1844-1906) on which there remains forever his most precious bequest to mankind, namely the formula

$$S = k\log W$$

When Boltzmann started his study, the kinetic theory of gases had been developed by such pioneers as Clausius and Maxwell to the stage that it could be regarded as so far very successful. Diffusion, heat conduction, viscosity and so forth had been treated with great success. For a believer in the kinetic theory of heat, the first law of thermodynamics was a simple consequence of the "Prinzip der lebendigen Krfte" in mechanics, as Helmholtz pointed out, if the elementary processes were all purely mechanical. Boltzmann asked himself then the question, "Sollte also nicht auch der zweite Hauptsatz im Grunde ein rein mechanisches Prinzip sein?"

Through a series of elaborate studies of the kinetic theory of gases, in 1872 he reached the famous H-theorem, which states that the function

$$H = \iiint f(u,v,w)\log f(u,v,w)\mathrm{d}u\cdot\ \mathrm{d}v\cdot\ \mathrm{d}w$$

never increases by molecular collision, so that the equilibrium of a gas can
be attained only when this function reaches its minimum. Later in a paper † published in 1877, he called the function $-H$ by the name "Permutabilittsmass" and identified it, except for a constant factor, with the entropy. "Denken wir uns ein beliebiges System von Krpern gegeben, dasselbe mache eine beliebige Zustandsvernderung durch, ohne dass notwendig der Anfangs- und Endzustands Zustande des Gleichgewichtes zu sein brauchen; dann wird immer das Permutabilittsmass aller Krper im Verlaufe der Zustandsvernderungen fortwhrend wachsen und kann hochstens konstant bleiben solange sich smtliche Krper whrend der Zustandsvernderung mit unendlicher Annhrung im Wrmegleichgewichte befinden (umkehrbare Zustandsveranderungen)."

By this statement Boltzmann opened the way for statistical mechanics to get free of ties to the traditional method of kinetic theory and to construct itself on a more general and firm basis of probability theory combined with mechanics.

It appears that Boltzmann himself never explicitly wrote the formula (1.18) itself. Planck gave this formula in his famous lecture †† on "Wrmestrahlung", emphasizing then that this formula defines entropy absolutely leaving no ambiguity of an additive constant. This was possible for Planck who first introduced the quantum hypothesis in 1900.

11.

Prove the following relation for the grand partition function $\Xi(T,\mu,V)$:

$$pV = kT\log\Xi$$

Solution

For simplicity, suppose there is only one kind of particles. From the definition of Ξ it follows that

$$kT\frac{\partial\log\Xi}{\partial V} = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{l}\left(-\frac{\partial E_{N,l}}{\partial V}\right)\frac{\exp\left[-\beta\left(E_{N,l} - N\mu\right)\right]}{\Xi} = \sum_{N=0}^{\infty}\Pr(N)p_N \supseteq p \tag{1}$$

where p_N is the pressure in the state (N, T, V) and p is what one gets by taking the mean of p_N with the probability distribution $\Pr(N)$. The latter is the pressure observed in the system in which the number of particles is not fixed. When the volume V is large, $\log \Xi$ is proportional to V, that is,

$$\partial \log \Xi / \partial V = \log \Xi / V \tag{2}$$

If one grants (2), equation (1) gives the relation to be proved. Equation (2)
can be proved in the following way. Let us divide the volume V into n parts of equal volume V/n by inserting walls which can transmit both heat and particles. The total system is in contact with a heat-particle source with fixed μ and T. The macroscopic properties are not affected by the insertion of the walls. In statistical mechanics one can regard each part as independent, assuming the interaction between the system and the walls, as well as the interactions between the parts, to be weak. Therefore, when $N_1, N_2, \ldots$ particles are distributed in the respective parts, the partition function of the whole system $Z(N_1, N_2, \ldots, T, V)$ is equal to the product of the partition functions of each part (example 7):

$$\mathrm{Z}(N_1, N_2, \ldots, T, V) = \mathrm{Z}(N_1, T, V/n)\, \mathrm{Z}(N_2, T, V/n) \ldots$$

Substituting this into the definition (1.74c) we have

$$\begin{aligned} \Xi(\mu, T, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta N \mu} \sum_{N_1+N_2+\ldots=N} \mathrm{Z}(N_1, N_2, \ldots, T, V) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{N_1+N_2+\ldots=N} \mathrm{e}^{\beta(N_1+N_2+\ldots)\mu} \mathrm{Z}(N_1, T, V/n)\, \mathrm{Z}(N_2, T, V/n) \ldots \end{aligned}$$

Since the summation over the total number N is equivalent to summing over $N_1, N_2 \ldots$ independently, we obtain
or

$$\begin{aligned} \Xi(\mu, T, V) &= [\Xi(\mu, T, V/n)]^n \\ \log \Xi(\mu, T, V) &= n \log \Xi(\mu, T, V/n) \end{aligned}$$

This is just the relation (2) (if we put $1/n = \alpha, \log \Xi(\mu, T, \alpha V) = \alpha \log \Xi(\mu, T, V)$).

12.

Using the method of grand canonical ensemble, prove that the distribution function of an ideal quantum gas is given by

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1}, \quad \begin{array}{l} - \text{ for Bose-Einstein statistics,} \\ + \text{ for Fermi-Dirac statistics} \end{array}$$

and derive the expression for the entropy (1.94a) as well as the formula giving the Helmholtz free energy.

Solution

Let the energy of a quantum state τ of a particle be $\varepsilon_\tau (\tau = 1, 2, \ldots)$ and denote the number of particles in this state by n_τ. A quantum state of the total system is specified by $\{n_\tau\} = (n_1, n_2, \ldots)$. The energy of the total system is

$$E_n = \sum_\tau \varepsilon_\tau n_\tau \tag{1}$$

Since the total number of particles is N, one has

$$N = \sum_\tau n_\tau \tag{2}$$

Hence, the partition function Z_N is

$$\mathrm{Z}_N = \sum_{\{N_\mathrm{t}\}} \mathrm{e}^{-\beta \Sigma_\mathrm{r} \varepsilon_\mathrm{r} n_\mathrm{r}} \tag{3}$$

where the summation is to be taken under condition (2).
From (1.74 c) one has the grand partition function

[0]† L. Boltzmann, ber die Beziehungen zwischen dem II Hauptsatz der mechanischen Wrmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Wein. Ber. 77 (1877) 373. See also: L. Boltzmann, Vorlesungen ber Gastheorie, Bd. 1. (Barth, Leipzig, 1923) 6.
†† Max Planck, Vorlesungen ber die Theorie der Wrmestrahlung (Barth, Leipzig, 1923) pp. 119-123.

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta N\mu} \mathrm{Z}_N = \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta N\mu} \sum_{\{n_\tau\}} \mathrm{e}^{-\beta\Sigma_\tau \varepsilon_\mathrm{r} n_\tau} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_\mathrm{r}\}} \mathrm{e}^{\beta\Sigma_\tau(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}$$

In the last form, the summation over N allows us to get rid of the condition (2), and we can sum over n_τ independently:

$$\Xi = \sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots \mathrm{e}^{\beta\Sigma_\tau(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau} = \prod_\tau \sum_{n_\tau} \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau} \tag{4}$$

In carrying out the summation, one has to take into account the statistics.
In Bose-Einstein statistics, n_τ can take on the value of all positive integers as well as zero ($n = 0, 1, 2, ...$) so that

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n} = \left(1 - \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}\right)^{-1}$$

where it is necessary that $\mu < \varepsilon_\tau$ (for all τ).
In Fermi-Dirac statistics, one has only the values $n_\tau = 0$ or 1, so that

$$\sum_{n} \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\mathrm{r})n} = 1 + \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\mathrm{r})}$$

Assigning the - and + signs to the B. E. statistics and the F. D. statistics, respectively, we can write the above results in the form
thus

$$\sum_{n} \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n} = \left\{1 \mp \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}\right\}^{\mp 1} \tag{5}$$

$$\Xi = \prod_\tau \left\{1 \mp \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}\right\}^{\mp 1} \tag{6}$$

The probability that n_τ particles occupy a single particle quantum state τ is now obtained by adding (1.73b) for all the quantum states $\{n_\sigma\}$ with the same n_τ

$$\Pr(n_\tau) = \frac{\mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau} \prod'_\sigma \sum\limits_{n_\sigma} \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\sigma)n_\sigma}}{\Xi}$$

where Π' in the numerator means the product over all σ excluding τ. On substitution of (4) this simplifies to

$$P_r(n_\tau) = \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau} / \sum \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\mathrm{r}} \tag{7}$$

Hence the mean number $\bar{n}_\tau$ of particles in the state τ is

$$\bar{n}_\tau = \sum_{n_\tau=0}^{\infty} n_\tau \Pr(n_\tau) = \frac{\sum n_\tau e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}}{\sum \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu} \log \sum \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau} \tag{8}$$

Using result (5) for the sum we get

$$\bar{n}_\tau = \mp\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu} \log\left\{1 \mp \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}\right\} = \frac{\mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}}{1 \mp \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)} \mp 1}. \tag{9}$$

To obtain the thermodynamic function, it is convenient to use $J = -kT \log \Xi$ in the table of 1.14 (see example 11). From (6) one finds

$$J = -pV = -kT \log \Xi = \pm kT \sum \log\left\{1 \mp \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}\right\} \tag{10a}$$

$$= \mp kT \sum \log(1 \pm \bar{n}_\tau) \tag{10b}$$

where use has been made of

$$1 \pm \bar{n}_\tau = \left(1 \mp \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}\right)^{-1} \tag{11}$$

From the thermodynamic relation $\mathrm{d}J = -S\ \mathrm{d}T - p\ \mathrm{d}V - N\ \mathrm{d}\mu$ it follows that

$$S = -\partial J/\partial T = \mp k \sum \log\left\{1 \mp \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}\right\} - \frac{1}{T}\sum \frac{\mu-\varepsilon_\tau}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)} \mp 1} \tag{12a}$$

$$= \frac{-J - N\mu + E}{T} \tag{12b}$$

In (12b) we have used

$$N = \sum \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)} \mp 1}, \quad E = \sum \frac{\varepsilon_\tau}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)} \mp 1}. \tag{13}$$

The relation (12b) is obviously what one expects to get ($TS = pV - G + E$). On the other hand, from (11) and (9) we have

$$\bar{n}_\tau / (1 \pm \bar{n}_\tau) = \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}, \quad \text{or} \quad \log\{\bar{n}_\tau/(1 \pm \bar{n}_\tau)\} = \beta(\mu - \varepsilon_\tau) \tag{14}$$

By means of (11) and (14) one can rewrite (12a) in the form

$$\begin{aligned} S &= \pm k \sum \log(1 \pm \bar{n}) - k \sum \bar{n}_\tau \log\{\bar{n}_\tau/(1 \pm \bar{n}_\tau)\} \\ &= k \sum [-\bar{n}_\tau \log \bar{n}_\tau \pm (1 \pm \bar{n}_\tau) \log(1 \pm \bar{n}_\tau)] \end{aligned} \tag{15}$$

Since $J = -pV = F - G = F - N\mu$, the Helmholtz free energy is given as a function N, V, T by

$$\left.\begin{aligned} F = J + N\mu &= N\mu \pm kT \sum \log\left(1 \mp \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\mathrm{t})}\right) \\ N &= \sum \tfrac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_\mathrm{r}-\mu)} \mp 1}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

13.6.2 Problems from sect. 1 Kubo

1

Explain Dalton's law for an ideal gas mixture on the basis of elementary kinetic theory of gas molecules.

2

Imagine a fictitious surface element in an ideal gas. Supposing that momentum transfer takes place through the surface element due to penetration by gas molecules, find the formula for calculating the pressure which both sides of the surface element exert upon each other (Lorentz's method). Assume that the gas molecules obey a Maxwellian velocity distribution.

3

A rarefied gas is contained in a vessel of volume V at pressure p. Supposing that the velocity distribution of molecules of the gas is Maxwellian, calculate the rate at which the gas flows out of the vessel into a vacuum through a small hole (of area A).

Taking the wall with the hole as the $y - z$ plane, find the velocity distribution in the x-direction of the gas molecules moving out of the hole.

4.

There is a furnace containing a gas at high temperature. Through a small window of the furnace one observes, using a spectrometer, a spectral line of the gas molecules. The width of the observed spectral line is broadened (this is called Doppler broadening). Show that the relation between spectral line intensity I and wavelength λ is given by the following formula:

$$I(\lambda) \propto \exp\left\{-\frac{mc^2(\lambda - \lambda_0)^2}{2\lambda_0^2 kT}\right\}$$

Here T is the temperature of the furnace, c the velocity of light, m the mass of a molecule, and λ_0 the wavelength of the spectral line when the molecule is at rest.

5.

A mass point with mass m moves within the range $0 \leqq x \leqq l$ and is reflected by walls at $x = 0$ and l. (i) Illustrate the trajectory of this mass point in the phase space (x, p), (ii) find the volume of the phase space $\Gamma_0(E)$ with energy smaller than E and (iii) show that $\Gamma_0(E)$ is kept constant when the wall at $x = l$ is moved slowly (adiabatic invariance). (iv) Going over to quantum mechanics, find the number $\Omega_0(E)$ of quantum states with energy below E and compare it with $\Gamma_0(E)$.

6.

Find the number of quantum states for a particle contained in a cubic box with edge length l, and compare it with the volume in classical phase space. Obtain also the density of states.

7.

What does a surface of constant energy look like in the phase space of an oscillator of frequency v? Find the volume $\Gamma_0(E)$ in the phase space with energy below E. Then find the number of quantum states $\Omega_0(E)$ with energy below E for this oscillator, and show that when E is large we have

$$\Gamma_0(E)/h \sim \Omega_0(E)$$

8

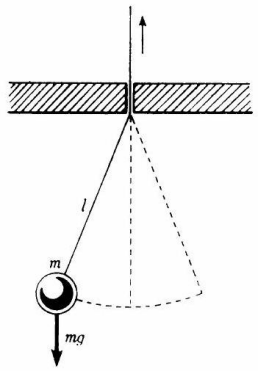
(i) When a system of N oscillators ($N \gg 1$) with total energy E is in thermal equilibrium, find the probability that a given oscillator among them is in a quantum state n. (Hint: use W_M of example 3.)
(ii) When an ideal gas of N monatomic molecules with total energy E is in thermal equilibrium, show that the probability of a given particle having an energy $\varepsilon = p^2/2m$ is proportional to $\exp(-\varepsilon/kT)$. [Hint: use $\Omega_0(E, N)$ of example 2.]

9

A vessel of volume V contains N gas molecules. Let n be the number of molecules in a part of the vessel of volume v. Considering that the probability of finding a certain molecule in v is equal to v/V in the thermal equilibrium state of this system,
(i) find the probability distribution $f(n)$ of the number n, and
(ii) calculate $\bar{n}$ and $\overline{(n-\bar{n})^2}$.
(iii) Making use of Stirling's formula, show that when N and n are both large $f(n)$ is approximately Gaussian.
(iv) Show that in the limit of $v/V \to 0$ and $V \to \infty$, with N/V = constant, $f(n)$ approaches the Poisson distribution $f(n) = \mathrm{e}^{-\bar{n}}(\bar{n})^n/n$!.

10 Adiabatic pendulum

As illustrated in the figure, a string with a lead ball of mass m is slowly pulled upward through a small hole. Consider the work done on the system during this process and find the change in energy and the frequency of this pendulum during this "adiabatic process", assuming the amplitude of the pendulum to be small.



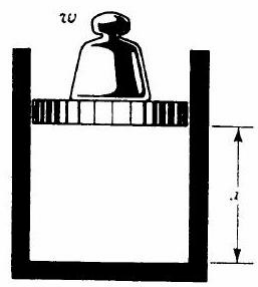
11

Prove on the basis of the principle of entropy increase that, when a coordinate x varies extremely slowly through a quasi-static adiabatic process (1.35), the entropy $S(x)$ does not change. (Hint: consider $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t$ as a function of $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$.)

12

As in the figure, a system under consideration is contained in a box made of insulating walls and a movable piston. A weight w is placed on the piston. Regarding the total system including the weight as an isolated system, derive from the microcanonical ensemble the relation

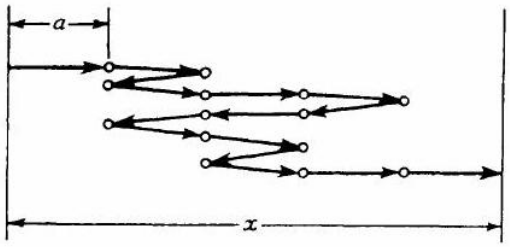
$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$



Apply this formula to an ideal gas of monatomic molecules and prove the equation of state $p = \frac{3}{2}E/V$.

13.

There is a one-dimensional chain consisting of $n(\gg 1)$ elements, as is seen in
the figure. Let the length of each element be a and the distance between the end points x. Find the entropy of this chain as a function of x and obtain the relation between the temperature T of the chain and the force (tension) which is necessary to maintain the distance x, assuming the joints to turn freely.



14.

There is a system consisting of N oscillators of frequency v. Discussing this system classically,
(i) find the number of states, and
(ii) using this result, derive the relation between the energy and the temperature of this system.

15.

For an oscillator with mass m and angular frequency ω, calculate the partition function (i) classically and (ii) quantum mechanically. (iii) Find also the internal energy, the entropy and the heat capacity of a system consisting of N such oscillators as a function of temperature.

16.

Show that, if the temperature is uniform, the pressure of a gas in a uniform gravitational field decreases with height according to $p(z) = p(0) \times \exp(-mgz/kT)$, where m is the mass of a molecule.

17.

Consider an ideal gas consisting of N particles obeying classical statistics. Suppose that the energy of one particle ε is proportional to the magnitude of momentum $p, \varepsilon = cp$. Find the thermodynamic functions of this ideal gas without considering the internal structure of the particles.
18. We are given an ideal gas consisting of N monatomic molecules and a system consisting of N oscillators. Supposing that they have a canonical distribution at temperature T, find the most probable value E^* of the

total energy E of the respective systems and confirm that it agrees with the mean value $\bar{E}$ in the canonical distribution.
19. Show that the grand canonical distribution function of a classical ideal gas of monatomic molecules is given by

$$\Xi = \mathrm{e}^{\lambda f}$$

What is the significance of f and λ?

20.

Consider a monatomic ideal gas of N molecules in a volume V. Show, with the help of the $T-\mu$ distribution, that the number n of molecules contained in a small element of volume v is given by the Poisson distribution,

$$P_n = \mathrm{e}^{-\bar{n}}(\bar{n})^n/n!$$

21

Show that in the $T-p$ distribution the quantity

$$G(T,p,N) = -kT\log Y$$

is equal to the Gibbs free energy where Y is the partition function.

22.

Classify the following particles according to Fermi or Bose statistics:
α-particle, $^3\mathrm{He}, \mathrm{H}_2$ molecule, positron, $^6\mathrm{Li}^+$ion and $^7\mathrm{Li}^+$ion.

23.

Show that, when the density of a gas consisting of particles with mass m is sufficiently low and its temperature is sufficiently high so that the condition,
mean de Broglie wavelength « mean distance between particles
is satisfied, one can use Boltzmann statistics as a good approximation irrespective of whether the particles obey Fermi or Bose statistics.
24. Let p_s be the probability that a system is in a state s with energy E_s. Show that if the entropy is defined by

$$S = -k\sum_s p_s \log p_s$$

the values of the p_s which make S a maximum under the condition that the mean energy of the system is E, follows the canonical distribution.

25.

Derive from an elementary molecular kinetic theory Poisson's equation, $pV^\gamma =$ constant, for a quasi-static adiabatic process of an ideal gas. (Hint: note especially the role played by intermolecular collisions.)

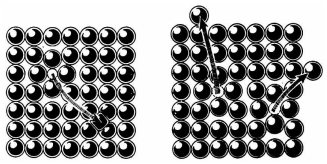
26.

Discuss the number of states $\Omega_0(E)$ of a system consisting of N oscillators and show that this system is normal in the sense discussed in § 1.6.

27.

N atoms are arranged regularly so as to form a perfect crystal. If one replaces n atoms among them $(1 \ll n \ll N)$ from the lattice sites to interstices of the lattice, this becomes an imperfect crystal with n defects of the Frenkel type. The number N' of interstitial sites into which an atom can enter is of the same order of magnitude as N. Let w be the energy necessary to remove an atom from a lattice site to an interstitial site. Show that, in the equilibrium state at temperature T such that $w \gg kT$, the following relation is valid:

$$\frac{n^2}{(N-n)\,(N'-n)} = \mathrm{e}^{-w/kT}, \quad \text{or} \quad n \fallingdotseq \sqrt{NN'}\mathrm{e}^{-w/2kT}$$



28.

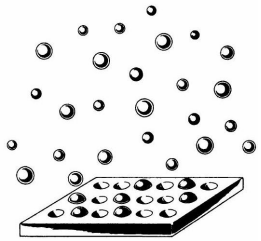
If n atoms in a perfect crystal formed by N atoms ($1 \ll n \ll N$) are displaced from lattice sites inside the crystal to lattice sites on the surface, it becomes imperfect, having defects of the Schottky type. Let w be the energy necessary to displace an atom from the inside to the surface. Show that in the equilibrium state at temperature T satisfying $w \gg kT$ one has

$$\frac{n}{N+n} = \mathrm{e}^{-w/kT}, \quad \text{or} \quad n \fallingdotseq N\mathrm{e}^{-w/kT}$$

if one can neglect any effect due to the change in the volume of the crystal.

29.

Consider an adsorbent surface having N sites each of which can adsorb one gas molecule. Suppose that it is in contact with an ideal gas with the chemical potential μ (determined by the pressure p and the temperature T). Assuming
that an adsorbed molecule has energy $-\varepsilon_0$ compared to one in a free state, determine in this case the covering ratio θ (the ratio of adsorbed molecules to adsorbing sites). (Use the grand canonical ensemble.) Find, in particular, the relation between θ and p in the case of monatomic molecules, utilizing the result for μ in example 8.



30.

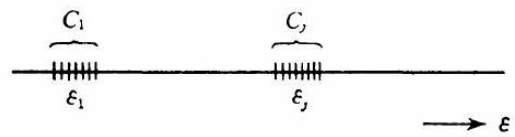
Find the fluctuation $\overline{(M-\bar{M})^2}$ of the total magnetic moment M of the spin system discussed in example 10.

31.

Consider a system consisting of N particles. Let us divide all the quantum states of an individual particle into groups each of which contains states with nearly equal energy. Let the energy of the j-th group be ε_j and the number of states contained in it be C_j. A state of the whole system can then be specified by the set of the number of particles N_j in each group. (i) Show that the thermodynamic weight of the state specified by the set $\{N_j\}$ is given by

$$W\{N_j\} = \prod_j \frac{(N_j + C_j - 1)!}{N_j!\,(C_j-1)!}, \quad \text{(B. E.)} \qquad \text{(B.E.)}$$

$$W\{N_j\} = \prod \frac{C_j!}{N_j!\,(C_j - N_j)!}, \quad \text{(F.D.)}$$



according to the statistics of the particle system. (ii) Supposing that the whole system is in contact with a heat bath at temperature T, find the most probable
set among $\{N_j\}$ and derive from this result the B.E. (1.90) or F.D. distribution (1.91) as the probability of each state of an individual particle being occupied. (iii) Assuming that the energy of the whole system E is constant (the micro-canonical ensemble), derive the same result as in (ii).

32.

Show that for an ideal gas the relation

$$p = \frac{2E_{\text{kin}}}{3}\frac{V}{V}$$

holds irrespective of its statistics, where E_{kin} is the total kinetic energy. [Hint: Use (i) equation (1.94c) or (ii) alternatively, the relation $p = (\partial E/\partial V)_S$.]

33.

Prove for an ideal gas the following equation concerning the grand canonical distribution:
(i) $\overline{(N-\bar{N})^2} = kT\,\dfrac{\partial}{\partial\mu}\,\bar{N}$,
(ii) in classical statistics

$$\overline{(N-\bar{N})^2} = \bar{N}$$
$$\overline{(n_\tau - \bar{n}_\tau)^2} = \bar{n}_{\text{t}}\,(1 \pm \bar{n}_{\text{t}}) \qquad (+\text{:B.E.,-:F.D.})$$

34.

Show that, if one grants the equality of the time average of $X = \partial\mathscr{H}(p,q,x)/\partial x$ to its phase average (1.13) (the ergodic theorem), $\Omega_0(E,x)$ is invariant under a quasistatic adiabatic process in which x varies very slowly.

35.

Suppose that a system of N particles, each of which can be in only two quantum states with $\pm\varepsilon_0$ (for example, a system of spins), is brought by some method into a state in which the total energy E is positive. What result does one get if one brings an ideal gas thermometer in contact with this system?

36.

Let the spatial distribution of particles with charge e be given by the number density $n(\boldsymbol{r})$. If the potential of an external field is ϕ_{ext} , the total potential energy is

$$U = \frac{1}{2}e^2 \iint \frac{n(\boldsymbol{r})n\,(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\;\mathrm{d}\boldsymbol{r}' + e\int n(\boldsymbol{r})\phi_{\text{ext}}\;\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

Assume that the entropy of this system is

$$S = -k\int n(\boldsymbol{r})\{\log n(\boldsymbol{r}) - 1\}\mathrm{d}r$$

and find the equations which $n(r)$ and the static potential $\varphi(r)$ satisfy in the equilibrium state.

13.6.3 Solutions 1 from sect. 1 Kubo

Equation (1) derived in the solution of example 1 holds even if there are several kinds of molecules:

$$p = \frac{2}{3}\frac{1}{V}\overline{\sum_r \sum_i \frac{p_{ri}^2}{2m_r}} \tag{1}$$

where m_r is the mass of the r-th kind of molecule and p_{ri} the momentum of the i-th molecule of the r-th kind. Now,

$$p_r = \frac{2}{3}\frac{1}{V}\overline{\sum_i \frac{p_{ri}^2}{2m_r}}$$

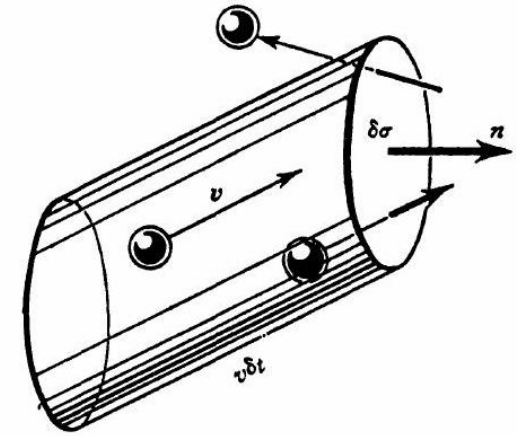
is just the pressure which molecules of the r-th kind in volume V exert on the wall and has the same value as in the absence of molecules of other kinds: p_r is the partial pressure of the gas of the r-th kind. The total pressure is, according to (1), the sum of the partial pressures: $p = \sum_r p_r$.

2. Let the surface element in the gas be $\delta\sigma$ and its normal n. If we denote by δP_n the normal component of the momentum transferred through the surface during the time δt, the pressure p is

$$p = \frac{\delta P_n}{\delta\sigma\delta t} \tag{1}$$

In the case of an ideal gas, this momentum transfer is caused by the movement of molecules.

A molecule moving from the side A to B($\boldsymbol{n}$ is directed from A to B) carries its momentum to the side B, while a molecule moving from B to A gives its



momentum $\boldsymbol{p}$ to the side A, in other words, it transfers momentum $-\boldsymbol{p}$ to the side B.

Among the molecules with velocity $\boldsymbol{v}$, those which pass through the surface element during the time δt are the ones in the oblique cylinder having base $\delta\sigma$ and slant height $v\delta t$, as shown in the figure. The number of these molecules is given by $n(\boldsymbol{v})\delta\sigma v_x\delta t$ in terms of the number density of molecules $n(\boldsymbol{v})$. (We have chosen the x-axis along the normal of $\delta\sigma$.) Since such a molecule has the normal component of momentum mv_x, the contribution $\delta_1 P_n$ of the molecules moving from the side A to B is

$$\delta_1 P_n = \sum_{v_x>0} n(v)\delta\sigma v_x\delta t m v_x$$

One can treat the molecules moving from B to A with momentum $mv\,(v_x<0)$ in a similar way. Their number is $n(v)\delta\sigma\,|v_x|\,\delta t = -n(v)\delta\sigma v_x\delta t$ and each of them transfers momentum $-mv$ to the side B. Hence the contribution $\delta_2 P_n$ of molecules passing from B to A is

$$\delta_2 P_n = \sum_{v_x<0} n(v)\delta\sigma v_x\delta t m v_x$$

Therefore,

$$\delta P_n = \delta_1 P_n + \delta_2 P_n = \sum_{\text{allv}} n(v) m v_x^2 \delta\sigma\delta t$$

Consequently, according to (1) the pressure p is given by

$$p = \sum_v n(v) m v_x^2 = nm\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}nm\left(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}\right) = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}$$

in agreement with Bernoulli's formula. Here we have assumed the velocity distribution to be isotropic so that $\bar{v}_x = \bar{v}_y = \overline{v_z}$. In the case of the Maxwellian distribution given by (1.100), we get

$p = nm \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \, \mathrm{d}v_x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_y \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_z \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\right] = nkT$

where use has been made of the well-known formulae,

$$\sqrt{\frac{a}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{1}{a}ax^2} \, \mathrm{d}x = 1 \quad (3a), \qquad \sqrt{\frac{a}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}ax^2} \, \mathrm{d}x = \frac{1}{a} \tag{3a}$$

We proceed in the same manner as in the preceding problem. Since in the present case there is no molecule moving from the outside to the inside, the number of molecules leaking out during the time δt is

$$-\delta N = \sum_{v_x > 0} n(v) A v_x \delta t$$

Consequently, the rate of leaking is

$$-\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = A \int_0^{\infty} \mathrm{d}v_x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_y \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_z v_x n f(\boldsymbol{v}) = An \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} v_x \mathrm{e}^{-(m/2kT)v_x^2} \, \mathrm{d}v_x \tag{1}$$

$$= An \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-(m/2kT)v_x^2} \, \mathrm{d}\left(\frac{v_x^2}{2}\right) = An\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = A\sqrt{\frac{np}{2\pi m}} \tag{2}$$

(because of $p = nkT$). The velocity distribution of molecules leaking out is given by the integrand of (1), so that the probability of the x-component of the velocity being in the range between v_x and $v_x + \mathrm{d}v_x$ is proportional to

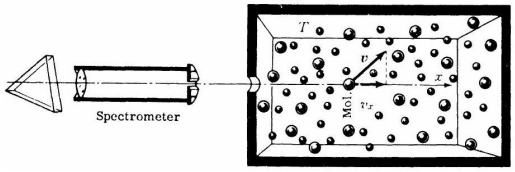
$$v_x \exp\left(-\frac{m}{2kT}v_x^2\right) \mathrm{d}v_x$$

Normalizing this we have

$$f\left(v_x\right) \mathrm{d}v_x = \frac{m}{kT} v_x \mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT} \, \mathrm{d}v_x \tag{3}$$

When an observer views, through the window of the furnace the light of wavelength λ_0 emitted by a molecule whose velocity has the velocity component v_x along the direction of the light ray, it appears to him to be light of wavelength $\lambda = \lambda_0 \left(1 + v_x/c\right)$, due to the Doppler effect. Solving this for v_x, one gets

$$v_x = c^{\lambda} \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \tag{1}$$



If one measures the intensity of light $I(i)$ as a function of wavelength i with a spectrometer, it is proportional to the number of molecules which can direct light of wavelength i toward the spectrometer. Such molecules must have the
velocity component v_x. Hence, using the Maxwellian distribution and letting the number density of molecules in the furnace be n, we get

$$I(\lambda) \propto \frac{n}{(2\pi kT/m)^{\frac{2}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty} \exp\left\{-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\right\} \mathrm{d}v_y \, \mathrm{d}v_z \tag{2}$$

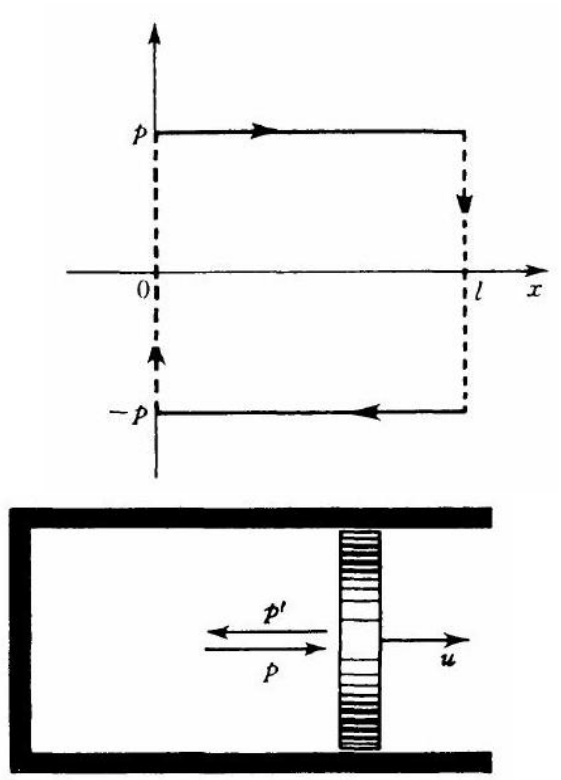
$$= n\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \propto \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)$$

Substituting this into (1) we obtain the desired equation. Note that it is Gaussian with respect to the wavelength λ and its width is of the order of

$$\lambda_0 \sqrt{kT/mc^2}$$

(i) If we denote the momentum of the mass when it is moving in the positive direction by p, then it is $-p$ when the mass is moving in the opposite direction, since elastic collision with the wall at $x = l$ is assumed. The momentum does not depend on x in the interval $0 < x < l$. Hence, the trajectory of the phase point is as shown in left-hand figure.
(ii) Its energy is $E = p^2/2m$ and monotonically increasing with p. Consequently,

$$\Gamma_0(E) = l \times 2p = 2l\sqrt{2mE}$$



(iii) When the wall at $x = l$ is moving with velocity u, we have by virtue of the elastic collision, $(p/m) - u = (p'/m) + u$.

Hence, at each collision the magnitude of the momentum changes from p to $p' = p - 2mu$. During the time $\delta l/u$ for the position of the wall to change by δl, the particle collides $\delta l/u \div 2l/(p/m) = p\delta l(2mul)$ times. As a result the magnitude of its momentum changes by $\delta p = -2mu \times p\delta l/2mul =$
$-p\delta l/l$. Hence, $l\delta p + p\delta l = \delta(pl) = 0$. Therefore, from the result of (ii) we have $\delta\Gamma_0(E) = 0$.
(iv). The Schrdinger equation is

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x) = E\psi(x)$$

Its solution is, in general, given by $\psi(x) = A\sin(\sqrt{2mE}x/\hbar) + B\cos(\sqrt{2mE}x/\hbar)$. Firstly, because $\psi(0) = 0, B = 0$. Secondly, because $\psi(l) = 0$, we have $\sqrt{2mE}l/\hbar = \pi n, n = 1, 2, \ldots$ Hence, the eigenvalues of the energy are

$$E_n = \left(h^2/8ml^2\right) n^2 \quad (n = 1, 2, \ldots)$$

From (5.20a) one gets

$$\Omega_0(E) = \sum_{E_n \le E} 1 = \left[\sqrt{\frac{8ml^2}{h^2}E}\right]$$

where the square brackets mean the largest integer smaller than the number inside. For large $E, \Omega_0(E) \sim 2l\sqrt{2mE}/h = \Gamma_0(E)/h$.
6. The Schrdinger equation is

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z)=E\psi \tag{1}$$

If one assumes the form, $\psi(x,y,z)\equiv X(x)Y(y)Z(z)$, one gets

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2X}{\mathrm{d}x^2}/X\right)-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2Y}{\mathrm{d}y^2}/Y\right)-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2Z}{\mathrm{d}z^2}/\mathrm{Z}\right)=E$$

Each term in the left hand side is a function, respectively of x, y, or z only and their sum is equal to a constant E at any point (x,y,z) in V. Hence each term has to be constant:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2X}{\mathrm{d}x^2}=E^{(1)}X,\quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2Y}{\mathrm{d}y^2}=E^{(2)}Y,\quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2Z}{\mathrm{d}z^2}=E^{(3)}Z$$

and $E^{(1)}+E^{(2)}+E^{(3)}=E$.
Applying the result of the preceding problem to each term, one obtains

$$E_{n_1,n_2,n_3}=\frac{h^2}{8ml^2}\left(n_1^2+n_2^2+n_3^2\right),\quad (n_i=1,2,...) \tag{2}$$

The corresponding wave function is

$$\psi_{n_1,n_2,n_3}(x,y,z)=A\sin\left(n_1\pi x/l\right)\sin\left(n_2\pi y/l\right)\sin\left(n_3\pi z/l\right)$$

One must also prove that these exhaust all the possible quantum states, but we shall omit this here. Therefore,

$$\Omega_0(E)=\sum_{E_n=E}1=\sum_{n_1^2+n_2^2+n_2^2\le\frac{8ml^2}{h^2}E}1 \tag{3}$$

In a Cartesian coordinate system (n_1,n_2,n_3) each lattice point whose coordinates are all positive integers corresponds to one of the quantum states. $\Omega_0(E)$ is then equal to the number of lattice points inside a sphere of radius $\sqrt{8ml^2E/h^2}$. It is, therefore, approximately equal to $\frac{1}{8}$ of the volume of the sphere for large E. Consequently,

$$\Omega_0(E)\sim\frac{\frac{4}{3}\pi\left[8ml^2E/h^2\right]^{\frac{3}{2}}}{8}=\frac{4}{3}\pi\frac{V}{h^3}(2mE)^{\frac{3}{2}} \tag{4}$$

The volume of the classical phase space is simply

$$\Gamma_0(E)=\int\limits_{p^2\le2mE}\mathrm{d}\boldsymbol{p}\;\mathrm{d}\boldsymbol{q}=V\int\mathrm{d}\boldsymbol{p}=V\cdot\frac{4}{3}\pi(2mE)^{\frac{3}{2}} \tag{5}$$

If E is large, one indeed has $\Omega_0(E)\sim\Gamma_0(E)/h^3$. The density of states is, from (4),

$$\Omega(E)=\frac{\mathrm{d}\Omega_0(E)}{\mathrm{d}E}=2\pi\frac{V}{h^2}(2m)^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

Note: † In this problem we have assumed that the walls of the box are rigid and do not allow particles to penetrate, so that we required the wave function to vanish at the walls. Instead of this boundary condition, one often uses the periodic boundury condition. In this condition the wave function is to repeat the same value with the period l in each direction of x, y, z. In this case the solution ψ of (1) is

$$\begin{aligned}\psi&=A\exp\left[2\pi\mathrm{i}\left(\frac{n_1x}{l}+\frac{n_2y}{l}+\frac{n_3z}{l}\right)\right]\\&\equiv A\exp\left[\mathrm{i}\left(k_xx+k_yy+k_zz\right)\right],\quad k_x=2\pi n_1/l,\ \text{etc.}\end{aligned}$$

and the energy is given by

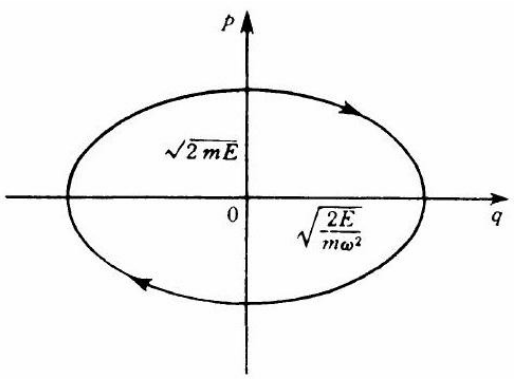
$$E=\frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2+k_y^2+k_z^2\right)=\frac{h^2}{8ml^2}\left(n_1^2+n_2^2+n_3^2\right)$$

where n_1, n_2, n_3, are positive or negative integers. To obtain $\Omega_0(E)$, one has, as before, only to count the number of lattice points inside a sphere of
radius $\sqrt{8ml^2E/h^2}$. In the present case, however, the lattice constant is $2\pi/l$, twice as large as before. But, since one considers the whole volume of the sphere, the result for $\Omega_0(E)$ comes out the same.
7. If one denotes the mass by m, the coordinate by q and the momentum by p, the Hamiltonian is

$$\mathscr{H}(q,p)=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m(2\pi v)^2q^2$$

By setting up the canonical equations according to (1.1) one can see this gives a harmonic oscillation with frequency v. The surface of constant energy, $\mathscr{H}(q,p) = E$, is therefore given by

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{m(2\pi v)^2}{2E} q^2 = 1$$



This is an ellipse whose axes are the q and the p axis, with intercepts $\sqrt{2E/m}(\overline{2\pi v})^2$ and $\sqrt{2mE}$, respectively. Hence, the volume of the phase space with energy below E is

$$\Gamma_0(E) = \pi\sqrt{m(2\pi v)^2}\sqrt{2}mE = \frac{E}{v} \tag{1}$$

Note that this result does not contain the mass m. In fact, by the canonical transformation,

$$p/\sqrt{m} = P, \quad q\sqrt{m} = Q$$
$$(p\delta q - P\delta Q = 0)$$

one can get the Hamiltonian which does not contain m explicitly. Although the shape of the energy surface changes by this transformation (though still an ellipse), $\Gamma_0(E)$ is invariant.

The energy of a quantum state for an oscillator is given by

$$E_n = \frac{1}{2}hv + nhv, \quad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

Hence,

$$\Omega_0(E) = \sum_{n \leqq E} 1 = \left[\frac{E + \frac{1}{2}hv}{hv}\right]$$

where the square bracket means the largest integer smaller than the number inside. Since one can neglect $\frac{1}{2}hv$ when E is large, one gets $\Omega_0(E) \sim E/hv$. Since $\Gamma_0(E) = E/v$, one has

$$\frac{\Gamma_0(E)}{h} \sim \Omega_0(E)$$

(i) According to equation (1) in the solution to example 3, when the total energy of a system of N oscillators is $E = \frac{1}{2}Nhv + Mhv$ its thermodynamic weight is equal to

$$W_M = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$$

When, furthermore, a given oscillator has an energy $\varepsilon_n = \frac{1}{2}hv + nhv$ the subsystem consisting of the rest of the $(N-1)$ oscillators has an energy $E' = E - \varepsilon_n = \frac{1}{2}(N-1)hv + (M-n)hv$. Hence, its thermodynamic weight is given by

$$W'_{M-n} = \frac{(M+N-n-2)!}{(M-n)!(N-2)!}$$

By the principle of equal weight the desired probability is given by

$$\Pr(n) = \frac{W'_{M-n}}{W_M} = \frac{M(M-1)\ldots(M-n+1)(N-1)}{(M+N-1)\ldots(M+N-n-1)}$$

Now, assuming that $N \gg 1$ and $M \gg n$, we approximate it by

If we write $M/N \equiv m$, the mean energy per oscillator in the whole system is $\frac{1}{2}hv + mhv$. In terms of m the above equation is rewritten as

$$\Pr(n) = \frac{1}{1+m}\left(\frac{m}{1+m}\right)^n \tag{1}$$

which can also be written in the form,

$$\Pr(n) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta n h v}}{\mathrm{e}^{\beta h v} - 1}$$

if we introduce β by setting

$$\frac{m}{1+m} \equiv \mathrm{e}^{-\beta h v} \quad \text{namely} \quad m = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta h v} - 1} \tag{2}$$

We note that, although we have made an approximation in deriving equation (1), it satisfies the normalization condition, namely,

$$\sum_{n=0}^{\infty} \Pr(n) = \frac{1}{1+m} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{m}{1+m}\right)^n = 1$$

(ii) When the total energy of a system of N particles is approximately E, the thermodynamic weight is, according to (3) in the solution to example 2, given by

$$W(E,N) = \Omega_0'(E,N)\delta E = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{3}{2} N \cdot \frac{(2\pi m E)^{\frac{3}{2}N}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N + 1\right)} \frac{\delta E}{E}$$

If one specifies the energy ε of one particle, the thermodynamical weight of the remaining $N-1$ particles is then $W(E-\varepsilon, N-1)$. The probability of finding a particle in the microscopic state with energy ε is, therefore,

$$p(\varepsilon) = \frac{W(E-\varepsilon, N-1)}{W(E,N)} \propto \left[\frac{E-\varepsilon}{E}\right]^{\frac{3}{2}N} = \exp\left\{\frac{3}{2} N \log\left(1 - \frac{\varepsilon}{E}\right)\right\}$$

Here we take the limit of $E \to \infty, N \to \infty$, with $E/N \to \frac{3}{2}kT$. Expanding the logarithm and keeping the term which is linear in ε/E, we get $p(\varepsilon) \to \exp(-\varepsilon/kT)$. (One can easily get the normalized probability if one keeps the other factors in $W(E-\varepsilon, N-1)/W(E,N)$ which were omitted above.)

9. (i) The probability of finding a molecule in v is $p = v/V$ and that of finding it in $V - v$ is obviously $1 - p$. The probability of finding n molecules among N in v and the remaining $N - n$ molecules in $(V - v)$ is given by

$$f(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \tag{1}$$

(Since the distribution of the position of each molecule is independent and we do not specify which molecule is in v.)

(ii) It is convenient to use the generating function in order to calculate the mean value. If we define

$$F(x) = \sum_{n=0}^{N} f(n) x^n \tag{2}$$

and substitute (1), we obtain, with the help of the binomial theorem,

$$F(x) = \{(1-p) + px\}^N \tag{3}$$

Since $F(1) = \sum f(n)$ and $F'(1) = \sum n f(n)$, we have

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^{N} f(n) n = \left.\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} F(x)\right|_{x=1} = Np\{1 - p + px\}_{x=1}^{N-1} = Np = \frac{Nv}{V} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}\overline{n(n-1)} &= \sum_{n=2}^{N} f(n) n(n-1) = \left.\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} F(x)\right|_{x=1} = N(N-1)p^2\{1-p+px\}_{x=1}^{N-2} \\ &= N(N-1)p^2 \end{aligned} \tag{5}$$

Since $\overline{(n-\bar{n}^2)} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \overline{n(n-1)} + \bar{n} - \bar{n}^2$, we obtain from (4) and (5) $\overline{(n-\bar{n})^2} = N(N-1)p^2 + Np - N^2p^2 = Np(1-p) = \frac{N}{V} v\left(1 - \frac{v}{V}\right)$.

(iii) Assuming N and n to be large and using Stirling's formula, we obtain

$$\log f(n) \sim N\log N - n\log n - (N-n)\log(N-n) + n\log p + \\ +(N-n)\log(1-p) \equiv \phi(n) \tag{7}$$

Hence, the value n^* of n which makes $f(n)$ maximum is given by

$$\phi'(n^*) = 0$$

or

$$-\log\frac{n^*}{N-n^*} + \log\frac{p}{1-p} = 0, \qquad \text{whence } n^* = Np \tag{8}$$

If we expand $\phi(n)$ around n^*, we have

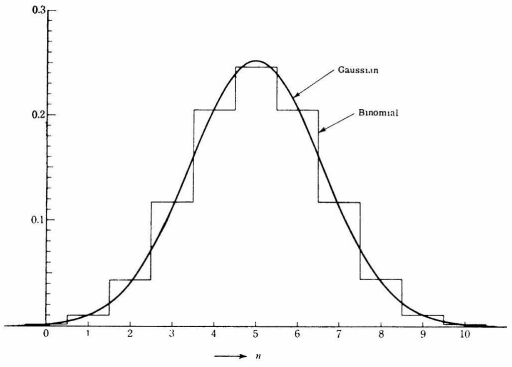
$$\begin{aligned}\phi(n) &= \phi(n^*) + \frac{1}{2}\phi''(n^*)(n-n^*)^2 + \ldots \\ &= \phi(n^*) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{n^*} + \frac{1}{N-n^*}\right)(n-n^*)^2 + \ldots\end{aligned} \tag{9}$$

The higher order terms in the expansion are proportional to $(n-n^*)^m \times \mathrm{O}\left(N^{-m+1}\right)$, so that they can be neglected in the range where $(n-n^*) = \mathrm{O}\left(N^{\frac{1}{2}}\right)$. Consequently, within this range one can put

$$f(n) \propto \exp\left[-\frac{1}{2\Delta^2}(n-n^*)^2\right] \tag{10}$$

(Gaussian distribution), where the dispersion Δ is found from (9) to be

$$\Delta^2 = \frac{n^*(N-n^*)}{N} = Np(1-p)$$



Both n^* and Δ^2 agree with (4) and (6).
(iv) In order to study the limit, it is most convenient to take this limit in the generating function (3) and then determine the limiting form of $f(n)$ as the expansion coefficient, occurring in (2). We thus write

$$\begin{aligned}\lim F(x) \equiv F(x) &= \lim\exp\{N\log[(1-p)+px]\} = \\ &= \exp[\lim N\log\{1-p(1-x)\}] \\ &= \exp\left[\lim\left\{-Np(1-x) + NO\left(p^2\right)\right\}\right]\end{aligned}$$

Since $Np = Nv/V \to \bar{n}$, and $N \times \mathrm{O}\left(p^2\right) = N\mathrm{O}\left(v^2/V^2\right) \to 0$,

$$F(x) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \bar{f}(n)x^n = \exp[-\bar{n}(1-x)] \tag{11}$$

Hence

$$\bar{f}(n) = \frac{(\bar{n})^n}{n!}\mathrm{e}^{-\bar{n}}$$

This is the Poisson distribution.
Note: One can derive (4) and (5) in a more elementary way. For instance,

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \sum_{n=1}^{N} nf(n) = Np\sum_{n=1}^{N}\frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-n)!}p^{n-1}(1-p)^{N-n} \\ &= Np\{p+(1-p)\}^{N-1} = Np\end{aligned}$$

13.6.4 Solutions 2 from sect. 1 Kubo

10

Let us take the zero of potential energy at the height of the suspension point. The energy E_{t} is, when the angle of oscillation θ is assumed to be small, given by

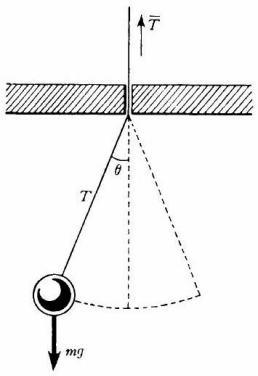
$$E_{\mathrm{t}} \equiv E - mgl = \frac{1}{2}ml^2\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}mgl\theta^2 - mgl, \tag{1}$$

where E is the part relevant to the pendulum motion ($-mgl$ is the potential energy at the equilibrium position). For simple harmonic oscillations, the time averages of the kinetic and the potential energy (over one period of time) are equal to each other:

$$l\overline{\theta^2} = g\overline{\theta^2}$$

Hence,

$$E \equiv E_{\mathrm{t}} + mgl = mgl\overline{\theta^2} \tag{2}$$



From a consideration of the forces along the direction of the string, one gets the tension T of the string,

$$T = ml\dot{\theta}^2 + mg\cos\theta = ml\dot{\theta}^2 + mg - \frac{1}{2}mg\theta^2.$$

Its time average is, therefore, $\bar{T} = mg + \frac{1}{2}mg\overline{\theta^2}$. When one pulls the string upward by $-\delta l$, the work done on this system is $-T\delta l$ and the energy of the system increases by this amount. Therefore,

$$\delta E_{\mathrm{t}} = -T\delta l = -mg\delta l - \frac{1}{2}mg\overline{\theta^2}\delta l.$$

Hence

$$\delta E = \delta\left(E_{\mathrm{t}} + mgl\right) = -\frac{1}{2}mg\overline{\theta^2}\delta l. \tag{3}$$

From (2) and (3) one gets

$$\frac{\delta E}{E} = -\frac{\delta l}{2l} = \frac{\delta v}{v} \tag{4}$$

(because $v = \sqrt{(g/l)}$). Integrating this, one obtains $E/v =$ constant (adiabatic invariant). Since $\Gamma_0(E) = E/v$ as given in (1) of problem 7, this result is in agreement with the adiabatic theorem (1.36).

11. Since $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t$ is a function of the time rate of change of x, $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$, it is obviously zero when $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = 0$. If one expands this in powers of $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$, one will not get the term linear in $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ (and in general, the terms of odd powers). For, otherwise, one would have $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t < 0$ in the process of varying x in the opposite direction, in contradiction with the principle of increase of entropy. Therefore, it has the form,

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = A\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \ldots, \quad (A > 0)$$

from which one gets $\mathrm{d}S/\mathrm{d}x = A(\ \mathrm{d}x/\mathrm{d}t)\cdot\mathrm{d}x + \ldots$ This shows that during the change $\mathrm{d}x$, if $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t \to 0$, $\mathrm{d}S = 0$.

12. If the vertical coordinate of the weight is x, its potential energy is wx. If we denote the cross-section of the piston by A, the volume of the box is $V = xA$. Let $\Omega(E, V)$ be the density of states of the system under consideration. When the whole system has a total energy in the range $(E', E' + \delta E')$ and the weight is at the position x, the number of microscopic states of the whole system is given by

$$\Omega\left(E' - wx, xA\right)\delta E'$$

The most probable value x^* of x is determined as the value which makes this a maximum:

$$-w\frac{\partial \log \Omega}{\partial E} + A\frac{\partial \log \Omega}{\partial V} = 0$$

With the help of (1.18) and (1.22) this can be written as

$$\frac{w}{A}\frac{\partial S(E,V)}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial V}$$

The quantity $w/A = p$ is just the pressure on the piston. Hence one has

$$p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

As given by equation (4) in the solution to example 2, S has the following form:

$$S = Nk\left\{\log\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\log\frac{2E}{3N} + ...\right\} = Nk\left[\log\left(VE^{\frac{2}{2}}\right) + ...\right]$$

thus

$$\delta S = 0 \to \frac{\delta V}{V} + \frac{3}{2}\frac{\delta E}{E} = 0, \quad \text{or} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -\frac{2}{3}\frac{E}{V}$$

Consequently one gets

$$p = \frac{2}{3}\frac{E}{V} \tag{1}$$

Substituting $E = \frac{3}{2}NkT$, one obtains $p = NkT/V$.

13. In order to specify a possible configuration of the chain, we indicate successively, starting from the left end, whether each consecutive element is directed to the right (+) or to the left (−). In the case shown in the figure we gave in the problem we have $(+ + - + + + - - - + + - + + +)$. The number of elements n_+directed to the right and the number $n_-$of those directed to the left together determine the distance between the ends of the chain x:

$$x = (n_+ - n_-)\,a, \quad n = n_+ + n_-$$

hence

$$n_+ = \frac{na + x}{2a}, \quad n_- = \frac{na - x}{2a} \tag{1}$$

The number of configurations having the same x and hence the same n_+, n_- is given by

$$W(x) = \frac{n!}{n_+!n_-!} \tag{2}$$

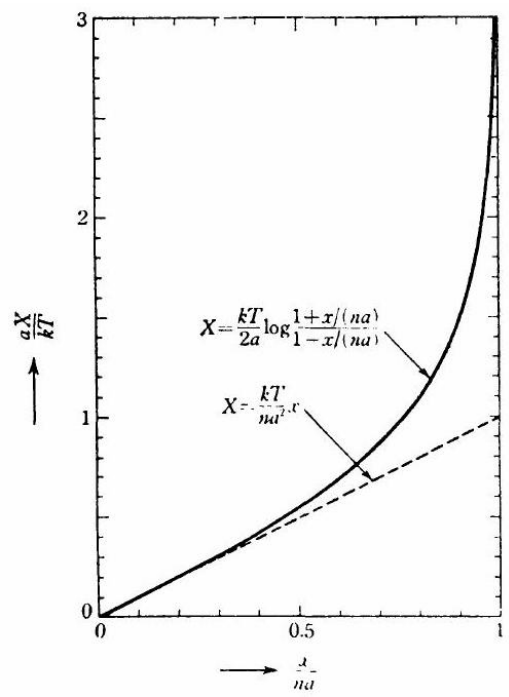
From (1.18) the entropy becomes, with the help of Stirling's formula,

$$S(x) = k\log W(x) = k\left(n\log n - n_+\log n_+ - n_-\log n_-\right) \tag{3}$$

$$= nk\left\{\log 2 - \frac{1}{2}\left(1 + \frac{x}{na}\right)\log\left(1 + \frac{x}{na}\right) - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{x}{na}\right)\log\left(1 - \frac{x}{na}\right)\right\}$$

Since the joints of the chain can turn freely, the internal energy does not depend on x. Only the entropy makes a contribution to the tension X, which can be obtained from the Helmholtz free energy

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = -T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \frac{kT}{2a}\log\frac{1 + x/(na)}{1 - x/(na)} = \frac{kT}{na^2}x + ... \tag{4}$$



The last equality is the expansion formula for $x \ll na$, and its first term corresponds to Hooke's law.
Note 1: This chain is the simplest model embodying the essential property of rubber elasticity. See example 6 in Chapter 2 for the 3 -dimensional case. Note 2: If one lets X correspond to a magnetic field H and x to magnetization M, this problem becomes identical to example 10, although the method used is different.
14. (i) The Hamiltonian of this system is

$$\mathscr{H} = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} p_i^2 + \frac{1}{2}(2\pi v)^2 q_i^2 \right\} \tag{1}$$

Hence the phase integral $\Omega_0(E)$ is

$$\Omega_0(E) = \frac{\Gamma_0(E)}{h^N} = \frac{1}{h^N} \int\limits_{\mathscr{H} \leqq E} \prod_i \mathrm{d}q_i \, \mathrm{d}p_i$$

By the transformation of variables, $p_i/\sqrt{2} \equiv x_i, 2\pi v q_i/\sqrt{2} \equiv x_{N+i}$, (1) reduced to

$$\mathscr{H} = \sum_{i=1}^{2N} x_i^2$$

so that

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{(\pi h v)^N} \int\limits_{\Sigma x_i^2 < E} \prod_1^{2N} \mathrm{d}x_i$$

This is the volume of a $2N$ dimensional sphere with radius E. Using the result given in example 2, one gets

$$\Omega_0(E) = \frac{\pi^N}{(\pi h v)^N \Gamma(N+1)} E^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{E}{hv} \right)^N$$

(ii) Using Stirling's formula, one gets from (1.27)

$$S \simeq k \log \Omega_0 = Nk \log \frac{E}{hv} - N \log \frac{N}{\mathrm{e}}$$

Hence, with the help of the relation (1.28) one obtains

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \bar{E}} = \frac{Nk}{E} \quad \text{or} \quad E = NkT$$

(i) Since the Hamiltonian is $\mathscr{H} = p^2/2m + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$, the classical partition function is given by

$$Z_\mu = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\mathscr{H}/kT}\frac{\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q}{h} = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-p^2/2mkT}\,\mathrm{d}p\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-m\omega^2q^2/2kT}\,\mathrm{d}q$$
$$= \frac{1}{h}\sqrt{2\pi mkT}\sqrt{\frac{2\pi kT}{m\omega^2}} = \frac{2\pi kT}{h\omega} = \frac{kT}{\hbar\omega}. \tag{1}$$

(ii) In quantum mechanics, since the energy level is $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)hv$ the partition function is given by

$$Z_\mu = \sum_n \mathrm{e}^{-\varepsilon_n/kT} = \sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-(n+1/2)\hbar\omega/kT} = \mathrm{e}^{-\hbar\omega/2kT}\sum_{n=0}^{\infty}\left\{\mathrm{e}^{-\hbar\omega/kT}\right\}^n$$
$$= \frac{\mathrm{e}^{-\hbar\omega/2kT}}{1-\mathrm{e}^{-\hbar\bar{\omega}/kT}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/2kT}-\mathrm{e}^{-\overline{\hbar\omega}/2\bar{k}T}} = \frac{1}{2\sinh\{\hbar\omega/2kT\}}. \tag{2}$$

We shall, in the following, consider only case (2), since the classical partition function (1) is the limit of (2) when $\hbar\omega/kT \to 0$.
(iii) Since the partition function Z of a system consisting of N independent oscillators is equal to the product of those for individual oscillators (example 7), we get

$$Z = Z_\mu^N = \left[2\sinh\frac{\hbar\omega}{2k}\bar{T}\right]^{-N} \tag{3}$$

Writing $\beta = 1/kT$, we obtain the internal energy of the system U,

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z = N\frac{\partial}{\partial\beta}\log\sinh\frac{\beta h\omega}{2} = N\frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\hbar\omega}{2kT} \tag{4}$$
$$= N\left\{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1}\right\}$$

The heat capacity C is given by differentiating the above equation with respect to temperature T:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,\omega} = Nk\frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}}{\left\{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1\right\}^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \tag{5}$$

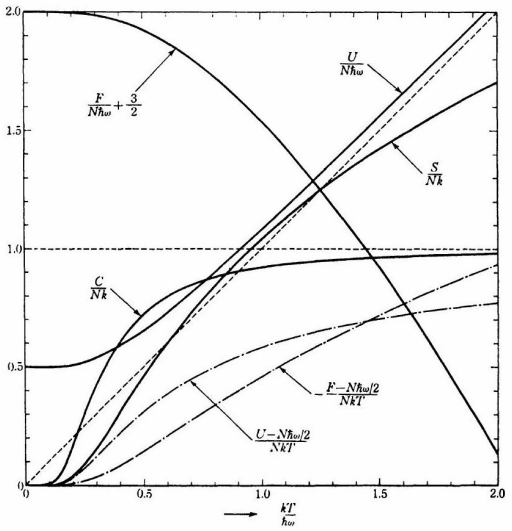


Fig. 1.14. Thermodynamic functions of harmonic oscillators.
To obtain the entropy S, we use the Helmholtz free energy

$$F = -kT \log Z = NkT \log \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) = \tag{6}$$
$$= N \left[\frac{1}{2}\hbar\omega + kT \log \left\{ 1 - \mathrm{e}^{-\hbar\omega/kT} \right\} \right]$$

in the expression $(U - F)/T$; then

$$S = Nk \left\{ \frac{\hbar\omega}{2kT} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} - \log \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right\} \tag{7}$$

Since the temperature is constant the gas obeys the canonical distribution (1.70a), in which we use

$$\mathscr{H}_N = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} u\left(z_i\right), \quad u(z) = mgz \tag{1}$$

The distribution of each of N molecules being independent, the probability of finding any one molecule in a volume element ΔV at height z is proportional to $\exp(-mgz/kT)\Delta V$. Therefore, the density of the gas at z is given by

$$n(z) = n(0) \exp(-mgz/kT) \tag{2}$$

Since the pressure p is given by $p(z) = n(z)kT$, we get $p(z) = p(0) \exp(-mgz/kT)$.
Note: Although equation (2) is obvious in this case, in order to obtain the density in a general case one must calculate the mean value $\overline{n(\boldsymbol{r})}$ of

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}\right) = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^{N} \phi_{\Delta V}\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}\right) \tag{3}$$

where $\delta\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}\right) = \delta\left(x_i - x\right)\delta\left(y_i - y\right)\delta\left(z_i - z\right)$, the Dirac delta function, and $\phi_{\Delta V}\left(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}\right)$ is a function which is equal to 1 when $\boldsymbol{r}_i$ is in the volume element ΔV around $\boldsymbol{r}$ and is 0 otherwise. Calculating this mean value by means of (1.70a), we find

$$\overline{n(\boldsymbol{r})} = \frac{N \int \mathrm{e}^{-\beta u\left(\boldsymbol{r}'\right)} \delta\left(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}\right) \mathrm{d}\boldsymbol{r}'}{\int \mathrm{e}^{-\beta u(\boldsymbol{r})} \mathrm{d}\boldsymbol{r}} = C\mathrm{e}^{-\beta u(\boldsymbol{r})} = C\mathrm{e}^{-\beta mgz}$$

As has been shown in example 7, the partition function for an aggregate of almost independent bodies is equal to the product of those for the individual bodies. In the case of an ideal gas, however, one must divide the product of
the partition functions for individual particles by N !because of the indistinguishability of particles: (1.71a). Hence,

$$Z(V,T,N) = \frac{1}{N!} \left\{ \frac{V}{h^3} \iint_{-\infty}^{\infty} \int \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT} \, \mathrm{d}p_x \, \mathrm{d}p_y \, \mathrm{d}p_z \right\}^N \tag{1}$$

Because $\varepsilon = cp$, the integral over the momenta of a particle (p_x, p_y, p_z) becomes

$$\iiint \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT} \, \mathrm{d}p_x \, \mathrm{d}p_y \, \mathrm{d}p_z = 4\pi \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-cp/kT} p^2 \, \mathrm{d}p = 8\pi(kT/c)^3 \tag{2}$$

Using Stirling's formula, $\log N! = N \log(N/\mathrm{e})$, one gets the Helmholtz free energy,

$$F(V,T,N) = -kT \log Z = -NkT \log \left(\frac{8\pi\mathrm{e}^3}{h^3 c^3} \frac{V}{N} T^3 \right) \tag{3}$$

Therefore, the pressure p, the internal energy U and the enthalpy H are given by

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT\frac{\mathrm{d}\log V}{\mathrm{d}V} = \frac{NkT}{V}, \quad \text{or} \quad pV = NkT \tag{4}$$

$$U = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_{V,N} = T^2Nk - \frac{\mathrm{d}\log T^3}{\mathrm{d}T} = 3NkT, \tag{5}$$

and

$$H = U + pV = 4NkT \tag{6}$$

respectively. One can write down the entropy $S = (U - F)/T$ as well as the Gibbs free energy $G = F + pV$. The specific heats at constant volume C_V and at constant pressure C_p can be found from (5) and (6):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{T}}\right)_{V,N} = 3Nk, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} = 4Nk \tag{7}$$

Note: Since in relativistic mechanics the energy of a free particle is equal to $\mathscr{H} = c\sqrt{m^2c^2 + p^2}$ (c being the velocity of light), one may put $\varepsilon = cp$ for a particle with extremely large energy (an extreme relativistic particle) as was done in this problem. Note in this case the pressure is $p = \frac{1}{3}n\bar{\varepsilon}$ and the specific heat at constant volume is twice the value $\frac{3}{2}Nk$ for the non-relativistic energy, $\varepsilon = p^2/2m$.

18. According to the result of example 2 the density of states of an ideal gas is proportional to $E^{\frac{2}{2N-1}}$. Therefore, E^* giving

$$\mathrm{e}^{-E/kT}E^{\frac{2}{2}N-1} = \max$$

($N \gg 1$) is determined by $-(E/kT) + \frac{3}{2}N\log E = \max$, from which one readily gets $E^* = \frac{3}{2}NkT$. This is equal to the mean value in the canonical distribution

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty \mathrm{e}^{-E/kT}E^{\frac{1}{2}N}\,\mathrm{d}E}{\int_0^\infty \mathrm{e}^{-E/kT}E^{\frac{3}{2}N-1}\,\mathrm{d}E} = kT\frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}N+1\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N\right)} = \frac{3}{2}NkT$$

For a system of oscillators with energy $E = \frac{1}{2}Nhv + Mhv$ the canonical distribution with respect to M is given in terms of W_M of example 3 by

$$\frac{hv}{kT} = \frac{\partial}{\partial M}\log W_M, \quad (M = M^*)$$

This can be calculated in the same. way as in example 3 and the result is equation (3) in the solution. This result agrees with (4) obtained in solution 15.

19. From (1.74a) and (1.74c) one has

$$\Xi = \sum \lambda^N Z_N \tag{1}$$

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}}\int \mathrm{e}^{-\beta\mathscr{N}}\mathrm{d}\Gamma = \frac{1}{N!}\left[\frac{1}{h^3}\iint \mathrm{e}^{-\beta p^2/2m}\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p}\right]^N = \frac{1}{N!}f^N \tag{2}$$

where

$$f = \frac{1}{h^3}\iint \mathrm{e}^{-\beta p^2/2m}\,\mathrm{d}\boldsymbol{x}\,\mathrm{d}\boldsymbol{p} = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{3}$$

is the partition function for a particle in a volume V (see example 8 for the calculation). Substituting (2) into (1) one obtains

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{\lambda^N}{N!}f^N = \mathrm{e}^{\lambda\rho} \tag{4}$$

By the definition of Ξ the quantity λ is the absolute activity. In fact,

$$\bar{N} = \frac{\sum N\lambda^N Z_N}{\sum \lambda^N Z_N} = \lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\log\Xi = \lambda f \tag{5}$$

Hence

$$i = \frac{\bar{N}}{f} = \frac{\bar{N}}{V} / \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{6}$$

and

$$kT \log \lambda = kT \log \frac{\bar{N}}{V} - \frac{3}{2} kT \log \frac{2\pi mkT}{h^2} \tag{7}$$

Equation (7) gives $kT \log \lambda = \mu =$ the chemical potential. This equation agrees with (6) in example 8. Note: $h/\sqrt{mkT}$ is the de Broglie wavelength λ_{B} of a particle having an energy $p^2/2m = \frac{1}{2}kT$. λ gives the mean number of particles in a volume $\lambda_B^3/(2\pi)^{\frac{2}{2}}$.

Solution 3

20.

If one considers the volume element v as a system, the remaining volume $V - v$ will play the role of a particle (as well as heat) source for this system. Therefore, one can regard v as a system obeying the $T - \mu$ distribution. In particular, the distribution of the number n of particles in v is, according to (1.75), given by

$$P_n = \lambda^n Z_n / \Xi \tag{1}$$

Borrowing the results of the preceding problem, one has $Z_n = f^n/n$!and $\Xi = \mathrm{e}^{\lambda f}$. Hence,

$$P_n = \lambda^n f^n \mathrm{e}^{-\lambda f}/n! \tag{2}$$

With the help of (5) in the solution to the preceding problem, $\bar{n} = \lambda f$, (2) can be rewritten as $P_n = \mathrm{e}^{-\bar{n}}(\bar{n})^n/n!$.
Note: This result is in accord with (iv) of example 9.

21.

Following example 11, one can first prove that $\log Y(T, p, N) \propto N$ and then derive the equation in question from the relation, $-kT\partial \log Y/\partial N = \mu(T, p)$, where $\mu(T, p)$ is the mean of $\mu(T, N/V)$ ($p =$ constant). Here we shall give another proof.
By definition (1.77c),

$$Y = \int_0^\infty Z_N(V) \mathrm{e}^{-\beta pV} \, \mathrm{d}V \quad (\beta = 1/kT)$$

Approximating the integrand by the largest term in the expansion, we have

$$Y = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta pV^*} Z_N(V^*) \exp\left[-\frac{\frac{1}{2}\partial^2 \log Z_N(V^*)}{\partial V^* 2} \cdot (V - V^*)^2 + \ldots\right] \mathrm{d}V$$

higher order terms in [ ] being negligible. To the integral over V only the neighborhood of V^* makes a contribution. Since, however, the integral contributes to $\log Y$ a term of the order of $\log N$ which is negligible compared to N, we may put

$$-kT \log Y(T, p, N) = -kT \log Z_N(T, V^*) + pV^* = F_N(T, V^*) + pV^* \tag{1}$$

In the above equations V^* is determined by the condition of maximum,

$$\frac{\partial \log Z_N(V^*)}{\partial V^*} = -\frac{p}{kT}, \quad \text{or} \quad \frac{\partial F_N(T, V^*)}{\partial V^*} = -p \tag{2}$$

The equations (1) and (2) are just the procedure of obtaining the Gibbs free energy G from F by the Legendre transformation. Therefore, $G(T, p, N) = -kT \log Y(T, p, N)$.

22.

The proton = P, neutron = N, electron = e^-, and positron = e^+obey Fermi statistics. One can obtain the answer by seeing how many Fermi particles a given particle is made of:
α-particle = 2P + 2 N = (Bose particle),
^{3}He = 2P + N + $2e^-$ =(Fermi particle),
H_2 molecule = 2 (P^+e^-) = (Bose particle), positron = e^+ =(Fermi particle),
$^6Li^+$ion = 3P + 3 N + $2e^-$ =(Bose particle),
$^7Li^+$ion = 3P + 4 N + $2e^-$ =(Fermi particle)
23. If $e^{(\varepsilon_\tau-\mu)/kT} \gg 1$ in (1.90) and (1.91), one can make the approximation $\bar{n}_\tau = e^{-(\varepsilon_\tau-\mu)/kT}$ in both the F. D. and B. E. cases. In other words one can apply Boltzmann statistics. Condition (1) may be expressed by $\bar{n}_\tau \ll 1$.

Now, substituting (1) into (1.93), one has

$$N = e^{\mu/kT} \sum_\tau e^{-\varepsilon_\tau/kT} \tag{1}$$

Calculating the sum classically, one gets

$$N = e^{\mu/kT} \frac{V}{h^3} \int e^{-p^2/2mkT}\, dp = e^{\mu/kT} V \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

so that

$$e^{\mu/kT} = \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}$$

Therefore, in order that (1) is satisfied by all $\varepsilon_\tau \geqq 0$, one must have

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \gg \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} = \frac{\lambda_B}{\sqrt{2\pi}} \tag{2}$$

i.e., it is necessary that the average de Broglie wavelength be much smaller than the mean distance between particles.

As is stated in the note to the solution of problem 19, λ_B is the de Broglie wavelength of a particle having a kinetic energy, and (2) requires that λ_B be much smaller that the mean distance between particles (or that the number of particles in a volume $\lambda_B^3/(2\pi)^{\frac{3}{2}}$ be much smaller than 1).

24.

The problem is to maximize S under the condition

$$\sum_s p_s = 1, \quad (1) \qquad \sum_s E_s p_s = E = \text{ constant} \tag{2}$$

We shall use Lagrange's method of undetermined multipliers (see Note to §1.11). We multiply (1) and (2) by constants λ and κ, respectively, and add them to S. Then, supposing all p_s to be independent, we maximize $S + \kappa E + \lambda$. In the expression

$$\begin{aligned}\delta(S + \kappa E + \lambda) &= \delta \sum_s \{-k p_s \log p_s + \kappa E_s p_s + \lambda p_s\} \\ &= \sum_s (-k \log p_s - k + \kappa E_s + \lambda)\, \delta p_s + \frac{1}{2} \sum_s \left(-\frac{k}{p_s}\right) (\delta p_s)^2 + \ldots\end{aligned}$$

we put the coefficient of δp_s equal to 0 and get

$$p_s = \exp\left\{\frac{\kappa}{k} E_s + \frac{\lambda}{k} - 1\right\}$$

Since this is positive, the coefficient of $(\delta p_s)^2$ is negative and we always have a maximum. We determine λ and κ such that they satisfy (1) and (2).
Since E_s has, in general, no upper limit, we must have $\kappa < 0$ in order for $\sum p_s$ and $\sum E_s p_s$ to converge. Therefore, writing $\kappa/k \equiv -\beta(\beta > 0)$, we get from (1)

$$1 = \sum_s p_s = e^{\lambda/k-1} \sum_s e^{-\beta E_s} \equiv e^{\lambda/k-1} Z(\beta)$$

Hence

$$p_s = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_s}}{\mathrm{Z}(\beta)}$$

By (2) β is determined as a function of E.

Divertissement 4

Ergodic Theorem. A physical quantity A defined by a function $A(p,q)$ changes in time since the dynamical state $(p,q) = \mathbf{P}$ moves in the phase space (as indicated by $\mathbf{P}_t$) according to the Hamilton equation of motion (1.1). Thus the time average of A may be defined by

The ergodic theorem states that $\langle A\rangle_{\text{time}} = \bar{A}, \bar{A}$ being the phase average defined by (1.13). The weight $|\operatorname{grad}|^{-1}$ appearing in (1.13) can be understood by recognizing that it represents the length of time for a phase point to pass the neighborhood of the point P, because $|\operatorname{grad}\mathscr{H}| = \left\{\Sigma_i \left(p_i^2 + {q_i}^2\right)\right\}^*$ is the velocity of a phase point and $\mathrm{d}s/|\operatorname{grad}\mathscr{H}| = \mathrm{d}\tau$ is the time for the phase point to traverse the length ds which is taken along the phase trajectory (the surface element $\mathrm{d}\sigma$ is then written as $\mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}s \cdot \mathrm{d}l$, $\mathrm{d}l$ being taken perpendicular to $\mathrm{d}s$). This remark only indicates that the phase average (1.13) is properly weighted, but provides no verification of the ergodic theorem.
Boltzmann assumed that a phase trajectory P_t passes in the course of time any point on the ergodic surface, which he supposed to support the equality (1.15). But this assumption cannot be true simply because a manifold ∞^1 can never cover a manifold ∞^{2f-1}. Therefore the original assumption of Boltzmann, which was called the ergodic hypothesis, was replaced by another assumption, i.e. the quasi-ergodic hypothesis, that the phase trajectory passes any neighborhood of any point on the ergodic surface.

The conjecture made by physicists in the last decades of the nineteenth century was proved only in the 1930's by mathematicians, namely by Birkhoff, Neumann and Koopman, and the theory was further refined by their followers like Hopf, Oxtoby and others. Physicists are now told by mathematicians that the ergodic theorem has been completely proved.

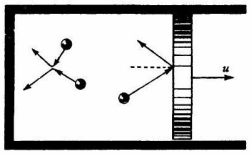
The mathematical theory is based upon the observation that the Hamiltonian equation of motion (1.1) defines a continuous point transformation (or Abbildung) in phase space which conserves a certain measure. This is a well-known theorem, called the Liouville theorem: Take an arbitrary subset of phase points or more intuitively just a domain with a certain volume. The phase points move by natural motion, if the boundary of the domain will move in time, but the measure of the subset, or the volume of the deformed domain, remains invariant. In other words, natural motion resembles a flow of an incompressible fluid in $2f$-dimensional phase space. If certain integrals of motion exist, the motion of phase points is restricted to limited parts of an ergodic surface. However, usual dynamical systems do not have integrals other than such simple integrals as the total energy, the total linear momentum or angular momentum. By redefining the phase average referred to such a limited part, if integrals are present, the ergodic theorem can be proved by the above mentioned "measure-conserving" property of dynamical motion, and the quasi-ergodic hypothesis is proved in such an indecomposable part of the ergodic surface. A compact and critical review of ergodic theories is available in Khinchin's booklet Mathematical Foundation of Statistical Mechanics, translated by Gamow (Dover, 1948). One volume of the proceedings of the International School of Physics at Varenna, Italy, is devoted to ergodic theories [Ergodic Theories (Academic Press, 1961)]. (See also Divertissement 7.)

13.6.5 Solutions 3 from sect. 1 Kubo

25.

Let us move the piston slowly with velocity u, as in (iii) of problem 5. A molecule has the component of its momentum perpendicular to the wall of the
piston changed from p_x to $p_x' = p_x - 2mu$ at each collision. Hence its energy changes by

$$\begin{aligned}\delta\varepsilon\,(p_x) &= \frac{1}{2m}\,(p_x - 2mu)^2 - \frac{1}{2m}p_x^2 \\ &\fallingdotseq -2up_x\end{aligned}$$



(where the term proportional to u^2 is neglected). Summing the changes for all the molecules colliding on the wall during the time δt, one can find the variation of the kinetic energy E_{kin} of the gas (letting the area of the piston be A):

$$\begin{aligned}\delta E &= A\int_0^\infty \mathrm{d}p_x \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}p_y \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}p_z n f(\boldsymbol{p}) \cdot \frac{p_x}{m} \cdot \delta\varepsilon\,(p_x)\,\delta t \\ &= -A\int_0^\infty \mathrm{d}p_x \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}p_y \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}p_z n f(\boldsymbol{p}) \cdot \frac{p_x^2}{m} \cdot 2u\delta t \\ &= -(Au\delta t)\cdot \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}p_x \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}p_y \int_{-\infty}^\infty \mathrm{d}p_z n f(\boldsymbol{p}) \cdot \frac{p_x^2}{m} \\ &= -\delta V \cdot n\frac{2}{3}\bar{\varepsilon} = -\frac{2}{3}\frac{\delta V}{V}E_{\mathrm{kin}}\,. \end{aligned} \tag{1}$$

On the other hand, as obtained in example 1,

$$p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}, \quad \text{or} \quad pV = \frac{2}{3}E_{\mathrm{kin}} \tag{2}$$

so that one has

$$\frac{\delta p}{p} + \frac{\delta V}{V} = \frac{\delta E_{\mathrm{kin}}}{E_{\mathrm{kin}}} \tag{3}$$

(i) If, for simplicity, we consider a gas composed of monatomic molecules, we have $E = E_{\mathrm{kin}}$. Substituting (1) into (3), one gets

$$\frac{\delta p}{p} + \frac{5}{3}\frac{\delta V}{V} = 0, \quad \text{or} \quad pV^8 = \text{ const.} \tag{4}$$

(ii) If one assumes $E = aE_{\mathrm{kin}}$ (where a is a constant, $a > 1$), taking into account the internal degree of freedom, then (1) becomes $a\delta E_{\mathbf{kin}}/E_{\mathbf{kin}} = -\frac{2}{3}\delta V/V$. Substituting this into (3), one has

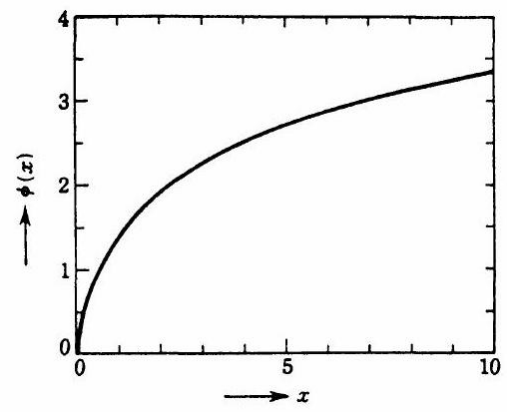
$$\frac{\delta p}{p} + \gamma\frac{\delta V}{V} = 0, \quad \text{hence} \quad pV^\gamma = \text{ const} \tag{5}$$

where

$$\gamma = \frac{\left(\frac{3}{2}a + 1\right)}{\frac{3}{2}a} = \frac{\left(\frac{3}{2}aR + R\right)}{\frac{3}{2}aR} \tag{6}$$

On the other hand, since for one mole of the gas, $E_{\mathrm{kin}} = \frac{3}{2}R$, one has, taking into account the internal degree of freedom, $C_V = \frac{3}{2}aR$ and $C_p = C_V + R = \frac{3}{2}aR + R$. Therefore, (6) can be written as $\gamma = C_p/C_V$. This agrees with the result obtained by thermodynamics.
Note: Although the immediate effect of the moving wall is to increase the kinetic energy only of the direction perpendicular to the wall, we have assumed that this increase is evenly distributed among all the degrees of freedom due to intermolecular collisions.
26. Let us measure E without the energy of the zero point oscillation $\frac{1}{2}h\nu N$. According the example 3,

$$\Omega_0(E) = \sum_{M=0}^{E/h\nu} W_M = \sum_{M=0}^{E/h\nu} \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!} = \frac{(E/h\nu + N)!}{(E/h\nu)!N!}$$



One can readily write down this result by noting that $\Omega_0(E)$ is equal to the number of ways of distributing the energy E among $(N+1)$ oscillators. One can find the asymptotic properties for large N by studying

$$\log \Omega_0(E) \approx \left(\frac{E}{hv}+N\right)\log\left(\frac{E}{hv}+N\right)-\frac{E}{hv}\log\frac{E}{hv}-N\log N$$
$$= N\left\{\left(1+\frac{E}{hvN}\right)\log\left(1+\frac{E}{hvN}\right)-\frac{E}{hvN}\log\frac{E}{hvN}\right\}$$

obtained by means of Stirling's formula. Hence $\phi(x)$ of (1.24) is

$$\phi(x) = (1+x)\log(1+x) - x\log x$$

For $x > 0$ one has

$$\phi'(x) = \log\left(\frac{1+x}{x}\right) > 0, \quad \lim_{x\to 0+}\phi'(x) = +\infty$$
$$\phi''(x) = \frac{1}{1+x} - \frac{1}{x} < 0$$

Since, furthermore, $\lim_{x\to 0+}\phi(x) = 0$ and

$$\lim_{x\to+\infty}\phi(x) = \lim_{x\to+\infty}\left\{\log\left(1+\frac{1}{x}\right)^x + \log(1+x)\right\} = +\infty$$
$$\phi(x) > 0$$

Consequently, condition (1.25) is satisfied.

27. Because $n \ll N$ and $n \ll N'$, one may assume that interstitial atoms and vacancies are separated from each other by sufficiently large distances. In this case one can suppose that the energy of the imperfect crystal is higher than that of the perfect crystal by the amount

$$E(n) = nw \tag{1}$$

The number of possible ways of removing n atoms from N lattice points and distributing them among N' interstitial sites is given by

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!n!\,(N'-n)!} \tag{2}$$

Therefore, that part of the partition function which is due to defects of the Frenkel type is given by the following equation:

$$\mathrm{Z} = \sum W(n)\mathrm{e}^{-E(n)/kT} \tag{3}$$

The energy $E(n)$ increases with n and $\exp\{-E(n)/kT\}$ decreases rapidly. But,
since $W(n)$ increases rapidly with $n, W(n)\exp\{-E(n)/kT\}$ in (3) has a very sharp maximum. The value of n giving this maximum (the most probable value) corresponds to the value expected in thermal equilibrium. By Stirling's formula,

$$\log\left\{W(n)\mathrm{e}^{-E(n)/kT}\right\} = N\log N + N'\log N' - 2n\log n +$$
$$-(N-n)\log(N-n) - (N'-n)\log(N'-n) - \frac{w}{kT}n \tag{4}$$

Since the desired value n is to make this expression a maximum, one has

$$0 = \frac{\partial}{\partial n}\log\left\{W(n)\mathrm{e}^{-E(n)/kT}\right\} = -2\log n + \log(N-n) + \log(N'-n) - \frac{w}{kT}$$

or

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = \mathrm{e}^{-w/kT} \tag{5}$$

Because $n \ll N$ and $n \ll N'$, one may approximate the denominator by NN'. Note 1: When n is of the same order of magnitude as N and N', approximations (1) and (2) become poor. When $w \gg kT$, however, we get $n \ll N, N'$ from result (5), so that there is no inconsistency in using (1) and (2).
Note 2: According to (1.18) the entropy of the state of an imperfect crystal specified by n is $S(n) = k\log W(n)$, so that $F(n) = E(n) - TS(n) = -kT\log[W(n)\exp\{-E(n)/kT\}]$ is the corresponding Helmholtz free energy. The largest term in the sum of (3) is the term with n which makes this free energy minimum. The value of $F(n)$ for this n can be approximated by $F = -kT\log Z$.

28. One can proceed as in the preceding problem. When n atoms are displaced to the surface, there are n holes and N atoms in $N+n$ lattice points. Hence the entropy is
$S(n) = k \log \frac{(N+n)!}{n!N!} = k[(N+n)\log(N+n) - n\log n - N\log N]$.
$((N+n)!/n!N!$ is the number of ways of distributing holes and atoms.) Since the energy is $E(n) = nw$ as in the preceding problem, the free energy is
$F(n) = E(n) - TS(n) = nw - kT\{(N+n)\log(N+n) - n\log n - N\log N\}$.

The n which minimizes this expression is the most probable value of n and can be regarded as the equilibrium value:

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,N} = w - kT\log\frac{N+n}{n} = 0$$

Hence

$$\frac{n}{N+n} = \mathrm{e}^{-w/kT}, \quad \text{or} \quad n/N = \mathrm{e}^{-w/kT} \quad (n \ll N)$$

When N_1 molecules are adsorbed, the energy is equal to $-N_1\varepsilon_0$. Since the number of states is equal to the number of possible ways of distributing N_1 identical molecules among N adsorbing points, which is $N!/N_1!\,(N-N_1)\,!$, one has

$$\mathrm{Z}_{N_1} = \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!}\mathrm{e}^{\beta N_1\varepsilon_0}$$

Therefore, the partition function in the $T-\mu$ distribution is, according to (1.74c), given by

$$\Xi = \sum_{N_1=0}^{N} \mathrm{Z}_{N_1}\mathrm{e}^{\beta N_1\mu} = \sum \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!}\left[\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_0+\mu)}\right]^{N_1} = \left[1+\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_0+\mu)}\right]^{N} \tag{1}$$

The probability $\Pr(N_1)$ of N_1 molecules being adsorbed is given by $\mathrm{e}^{\beta N_1\mu}Z_{N_1}/\Xi$. Hence the mean value of the number of adsorbed molecules is

$$\bar{N}_1 = \sum_{N_1=0}^{N} N_1 \Pr(N_1) = \frac{1}{\Xi}\sum_{N_1=0}^{N} N_1\mathrm{e}^{\beta N_1\mu}Z_{N_1} = \frac{\partial}{\beta\partial\mu}\log\Xi$$

Substituting this into (1), one obtains

$$\tilde{N}_1 = \frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\left[1+\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_0+\mu)}\right] \tag{2}$$

Therefore, one obtains the covering ratio θ,

$$\theta = \frac{\tilde{N}_1}{N} = \frac{1}{\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_0+\mu)}+1} \tag{3}$$

Since μ is the chemical potential of the particle source, that is, that of the ideal gas (p,T) which is in contact with the system, one obtains from equation (6) in the solution of example 8

$$\mathrm{e}^{\mu/kT} = \frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{4}$$

if one can apply the Boltzmann statistics. Substituting this into (3), one finds

$$\theta = \frac{p}{p+p_0(T)}, \quad \text{where} \quad p_0(T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/kT}kT \tag{5}$$

Note: This equation for θ is called Langmuir's isotherm. One can write down $p_0(T)$ in a slightly more general form. If one denotes the partition function of the gas per molecule (per unit volume) as $z_g(T)$ and that of a molecule on the adsorbing point as $z_{\mathrm{ad}}(T)$, it follows that

$$p_0(T) = \frac{z_{\mathrm{g}}(T)}{z_{\mathrm{ad}}(T)}kT$$

Each magnetic moment is either oriented in the + direction (parallel to the magnetic field) or - (antiparallel). The respective probabilities are $p_+ = \mathrm{e}^{\beta\mu H}/\mathrm{Z}_1, \quad \text{and} \quad p_- = \mathrm{e}^{-\beta\mu H}/\mathrm{Z}_1, \quad (\mathrm{Z}_1 = 2\cosh(\beta\mu H))$.
We label each spin with a number $1, ..., N$ and denote the moments by $\mu_1, ..., \mu_N$. Each of the μ_i takes on the value $+\mu$ or $-\mu$ independently with probability (1). Hence we have

$$\bar{M} = \overline{\sum_{i=1}^{N} \mu_i} = \sum \bar{\mu}_i = N\mu\,(p_+ - p_-) = N\mu \tanh(\beta\mu H)$$

and

$$\begin{aligned}\overline{(M-\bar{M})^2} &= \overline{\left(\sum_{i=1}^{N}(\mu_i - \bar{\mu}_i)\right)^2} = \sum_{i=1}^{N} \overline{(\mu_i - \bar{\mu}_i)^2} \\ &= \sum_{i=1}^{N}\left(\overline{\mu_i^2} - \bar{\mu}_i^2\right) = N\mu^2\left\{1 - \tanh^2(\beta\mu H)\right\} = N\mu^2/\cosh^2(\beta\mu H)\end{aligned}$$

where we have used the fact that the distributions of individual μ_t are independent from each other so that $\overline{(\mu_i - \overline{\mu_i})\,(\mu_j - \overline{\mu_j})} = \overline{(\mu_i - \overline{\mu_i})} \cdot \overline{(\mu_j - \overline{\mu_j})} = 0 \quad (i \neq j)$.

Alternative SOLUtion

If one denotes the number of + spins by $N_+$and that - spins by N_-, the energy is $E = -\,(N_+ - N_-)\,\mu H$. Hence in the canonical distribution the probability of having the state $(N_+, N_-)$is given by

$$\begin{aligned}\frac{N!}{N_+!N_-!}\mathrm{e}^{(N_+ - N_-)\mu H/kT}/\mathrm{Z}_N &= \frac{N!}{N_+!N_-!}p_+^{N_+}p_-^{N_-} \\ &= \frac{N!}{N_+!\,(N-N_+)!}p_+^{N_+}\,(1-p_+)^{N_- N_+}\end{aligned}$$

This is the binomial distribution discussed in problem 9. According to equations (4) and (6) in its solution we have

$$\bar{N}_+ = Np_+, \quad \overline{\left(N_+ - \bar{N}_+\right)^2} = Np_+\,(1-p_+) = Np_+p_-$$

Substituting $M = (N_+ - N_-)\,\mu$, we get $\bar{M} = N\mu\,(p_+ - p_-)$and

$$\begin{aligned}\overline{M^2} &= \mu^2\overline{(N_+ - N_-)^2} = \mu^2\overline{(2N_+ - N)^2} = \mu^2\left[\overline{4N_+^2} - 4N\bar{N}_+ + N^2\right] \\ &= \mu^2\left[4\overline{\left(N_+ - \bar{N}_+\right)^2} + 4\bar{N}_+^2 - 4N\bar{N}_+ + N^2\right] \\ &= \mu^2\left[4Np_+p_- + N^2\,(p_+ - p_-)^2\right] = 4N\mu^2p_+p_- + \bar{M}^2,\end{aligned}$$

and hence

$$\overline{(M-\bar{M})^2} = \frac{N\mu^2}{\cosh^2(\beta\mu H)}$$

(i) (a) B. E. statistics. The number of ways of distributing N_j particles among the C_j quantum states in the j-th group, allowing any number of particles to enter into each state, is equal to the number of ways of distributing N_j balls among C_j boxes, as was discussed in example 3. Hence, according to (1) in the solution of example 3, it is given by $(N_j + C_j - 1)!/N_j!\,(C_j - 1)!$. The desired answer is obtained by multiplying together these numbers for all j.
(b) Since in Fermi statistics only one particle can occur in each state, the number of ways of choosing N_j from among C_j objects is equal to $C_j!/N_j!\,(C_j - N_j)$!. Multiplying together for all j, we get the answer.
(ii) In the canonical distribution the probability of $\{N_j\}$ being realized is proportional to

$$W\{N_j\}\exp\left(-\sum_j \beta\varepsilon_j N_j\right), \quad (\beta = 1/kT) \tag{1}$$

To obtain $\left\{N_j^*\right\}$ which makes this maximum, we take the logarithm of this and put the variation with respect to $\{N_j\}$ equal to 0. It a mounts to minimizing the free energy F,

$$\begin{aligned}&\frac{F\{N_j\}}{kT} = +\beta\sum\varepsilon_j N_j - \log W\{N_j\}\\ &\begin{cases} = +\beta\sum\limits_j \varepsilon_j N_j - \sum\limits_j \{(C_j+N_j)\log(C_j+N_j) - N_j\log N_j - C_j\log C_j\}\\ = +\beta\sum\limits_j \varepsilon_j N_j - \sum\limits_j \{-(C_j-N_j)\log(C_j-N_j) - N_j\log N_j + C_j\log C_j\}\end{cases}\end{aligned} \tag{B.E.}$$

which we obtain with the help of Stirling's formula, assuming N_j, C_j and $C_j \pm N_j$ are all very large. Taking the variation, we have

$$\frac{\delta F}{kT} = \sum\left[\beta\varepsilon_j + \log\frac{N_j}{C_j \pm N_j}\right]\delta N_j \tag{2}$$

Since $\sum N_j = N$ is given,

$$\delta N = \sum \delta N_j = 0 \tag{3}$$

We use Lagrange's method of undetermined multipliers denoting the multiplier for (3) by $-\mu/kT$,

$$\frac{\delta(F-\mu N)}{kT} = \sum_j\left[\beta(\varepsilon_j-\mu) + \log\frac{N_j}{C_j \pm N_j}\right] = 0 \tag{4}$$

Hence we get the most probable distribution

$$\frac{N_j^*}{C_j \pm N_j^*} = \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}, \quad \text{or} \quad \frac{N_j^*}{C_j} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\left(\varepsilon_j^- -\mu\right)} \mp 1} \tag{5}$$

The coefficient μ is determined by

$$N = \sum_j N_j = \sum \frac{C_j}{\left\{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_j-\mu)} \mp 1\right\}} \tag{6}$$

(iii) In the microcanonical distribution the most probable distribution is that which maximizes $W\{N_j\}$ under the conditions $E = \sum\varepsilon_j N_j$ and $N = \sum N_j$. Therefore, as in the case of (ii), one can find the desired condition from

$$\delta\log W = \sum_j \delta N_j \frac{\log(C_j \pm N_j)}{N_j} = 0, \quad \delta E = \sum \delta N_j\varepsilon_j = 0$$

$$\delta N = \sum \delta N_j = 0$$

Multiplying equation (2) by $-\beta(=-1/kT)$ and equation (3) by $\beta\mu$ (Lagrange's undetermined multipliers) and adding them together, we again obta (4) as the variational equation. In this case the undetermined multipliers β and μ are determined by requiring

$$E = \sum N_j\varepsilon_j = \sum \frac{C_j\varepsilon_j}{\left(\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_j-\mu)} \mp 1\right)} \tag{7}$$

as well as (6).

32. From (1.94c) one finds

$$pV = \pm\frac{1}{\beta}\sum_\tau \log\left\{1 \pm \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)}\right\}$$

If one denotes the density of states for one particle by $\Omega(\varepsilon) = \Omega_0'(\varepsilon)$, this can be written in integral form as

$$pV = \pm\frac{1}{\beta}\int_0^\infty \log\left\{1 \pm \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon)}\right\}\Omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon$$

Integrating by parts one obtains

$$pV = \pm\frac{1}{\beta}\left[\log\left\{1 \pm \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon)}\right\}\Omega_0(\varepsilon)\right]_0^\infty + \int_0^\infty \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1}\Omega_0(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{1}$$

If $\Omega_0(\varepsilon)$ increases with ε like any power of ε, the upper limit of the first term vanishes. Also the lower limit vanishes because of the condition $\Omega_0(0) = 0$, so that only the integral of the second term remains.

When the energy is of the form $p^2/2m, \Omega_0(\varepsilon) \propto \varepsilon^{\frac{2}{3}}$ as we have seen in problem 6. Hence

$$\varepsilon \frac{\mathrm{d}\Omega_0}{\mathrm{d}\varepsilon} = \frac{3}{2}\Omega_0 \tag{2}$$

Substituting this into (1), we find

$$pV = \frac{2}{3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \frac{\mathrm{d}\Omega_0}{\mathrm{d}\varepsilon}\, \mathrm{d}\varepsilon = \frac{2}{3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \Omega(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2}{3}E_{\mathrm{kin}}.$$

Alternative solution

Since $p = T(\partial S/\partial V)_E = (\partial S/\partial V)_E/(\partial S/\partial E)_V = -(\partial E/\partial V)_S$((1.40): also see problem 12), one can find p by studying the change in the energy as V is changed with the entropy kept constant. As given by (2) in the solution to problem 6, the kinetic energy ε of a particle is inversely proportional to the second power of the length l of the edge of the box for given (n_1, n_2, n_3), namely, $\varepsilon \propto V^{-3}$. If one keeps the quantum numbers (n_1, n_2, n_3) fixed and varies only the volume of the box, then obviously the entropy does not change. Hence, under the condition $S =$ constant,

$$\delta E_{\mathrm{kin}}\ /E_{\mathrm{kin}}\ = -\frac{2}{3}\delta V/V$$

Therefore

$$(\partial E_{\mathbf{kin}}/\partial V)_S = -\frac{2}{3}E_{\mathbf{kin}}/V, \quad \text{whence} \quad p = \frac{2}{3}E_{\mathbf{kin}}/V$$

(i) From (5.75) one has

$$\bar{N} = \frac{\sum\limits_{N=0}^{\infty} N\mathrm{e}^{\beta\mu N}\mathrm{Z}_N}{\Xi}, \quad \Xi = \sum \mathrm{e}^{\beta\mu N}\mathrm{Z}_N$$

Hence,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial\mu}\widetilde{N} &= \beta\frac{\sum N^2\mathrm{e}^{\beta\mu N}\mathrm{Z}_N}{\Xi} - \beta\frac{\left(\sum N\mathrm{e}^{\beta\mu N}\mathrm{Z}_N\right)^2}{\Xi^2} \\ &= \beta\left(\overline{N^2} - \bar{N}^2\right) = \beta\overline{(N-\bar{N})^2}.\end{aligned}$$

(ii) In classical statistics, one has $\bar{N} = \mathrm{e}^{\beta\mu}f$, by (1.99), and thus

$$\frac{\partial}{\partial\mu}\bar{N} = \beta\mathrm{e}^{\beta\mu}f = \beta\bar{N}$$

Therefore using the result in (i), one obtains

$$\overline{(N-\bar{N})^2} = \bar{N}.$$

(iii) In the case of quantum statistics, one has from equation (7) of the solution in example 12

$$\Pr(n_\tau) = \frac{\mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}}{\sum \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\sigma)n_\sigma}}.$$

Therefore, if we write $\xi_\tau \equiv \sum\limits_{n_{\mathrm{q}}} \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}$, we have, just as in (1), the relation

$$\frac{\partial}{\partial\mu}\overline{n_\tau} = \overline{\beta\left(n_\tau - \overline{n_\tau}\right)^2}$$

between

$$\overline{n_\tau} = \frac{\sum n_\tau \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}}{\xi_\tau}, \quad \overline{n_\tau^2} = \frac{\sum n_\tau^2 \mathrm{e}^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}}{\xi_\tau}$$

Using (1.90, 91), we get

$$\frac{\partial}{\partial\mu e^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)}\mp 1}=\beta\frac{e^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)}}{\left(e^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)}\mp 1\right)^2}=\beta\overline{n_\tau}\left(1\pm\overline{n_\tau}\right)$$

Consequently we obtain the required relation.

34. When the parameter x is changed to $x+\mathrm{d}x$, the change in $\Omega_0(E,x)$ is

$$\mathrm{d}\Omega_0=\Omega_0(E+\mathrm{d}E,x+\mathrm{d}x)-\Omega_0(E,x)=\left(\frac{\partial\Omega_0}{\partial E}\right)_x\mathrm{d}E+\left(\frac{\partial\Omega_0}{\partial x}\right)_E\mathrm{d}x \tag{1}$$

The first term is the change in Ω_0 due to the shift of the surface $\mathscr{H}(x)=E$ to $\mathscr{H}(x)=E+\mathrm{d}E$ resulting from the change in energy in this process, while the second term is due to the shift of the surface $\mathscr{H}(x)=E$ to $\mathscr{H}(x+\mathrm{d}x)=E$ caused by the change of the parameter x. If x is assumed to vary by the amount $\mathrm{d}x$ with uniform velocity during the time from 0 to τ, the change in the energy E in this process is

$$\begin{aligned}\mathrm{d}E=\int_0^\tau\frac{\mathrm{d}\mathscr{H}}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}t&=\int_0^\tau\left[\left\{\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial p}\dot{p}+\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial q}\dot{q}\right\}+\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial x}\dot{x}\right]\mathrm{d}t=\int_0^\tau\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial x}\dot{x}\,\mathrm{d}t\\&=\dot{x}\int_0^\tau X\,\mathrm{d}t=\langle X\rangle_{\text{time}}\cdot\,\mathrm{d}x.\end{aligned} \tag{2}$$

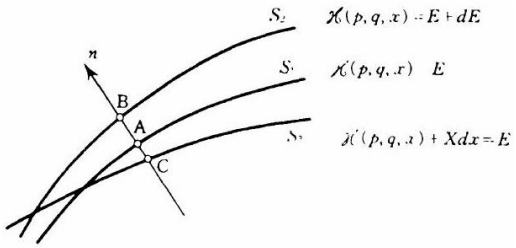
(The quantity in { } in the second integral is 0 because of the equation of motion (1.1.).) Making the assumption of ergodicity, one obtains

$\mathrm{d}E=\langle X\rangle_{\text{time}}\,\mathrm{d}x=\langle X\rangle_{\text{phase}}\,\mathrm{d}x=\mathrm{d}x\int\limits_{=E}\frac{X(p,q,x)}{|\operatorname{grad}\mathscr{H}|}\mathrm{d}\sigma/\int\limits_{\mathscr{E}=E}\frac{\mathrm{d}\sigma}{|\operatorname{grad}\mathscr{H}|}$.

Let n be the normal at a point A on the surface $S_1,\mathscr{H}(p,q,x)=E$ and B be the point at which it intersects the surface $S_2,\mathscr{H}(p,q,x+\mathrm{d}x)=E+\mathrm{d}E$ and C the point at which it intersects the surface $S_3,\mathscr{H}(p,q,x+\mathrm{d}x)\equiv\mathscr{H}(p,q,x)+X\,\mathrm{d}x=E$. Then, since

$\overrightarrow{\mathrm{AB}}\cdot\operatorname{grad}\mathscr{H}=\mathrm{dE}$,

$\overrightarrow{\mathrm{AC}}\cdot\operatorname{grad}\mathscr{H}=-X\,\mathrm{d}x$,



the volume enclosed by S_1 and $S_2,(\partial\Omega_0/\partial E)\,\mathrm{d}E$, and the volume enclosed by S_1 and $S_3,(\partial\Omega_0/\partial x)\,\mathrm{d}x$ are, respectively, equal to

$$\frac{\partial\Omega_0}{\partial E}\,\mathrm{d}E=\mathrm{d}E\int\limits_{\mathscr{H}=E}\frac{\mathrm{d}\sigma}{|\operatorname{grad}\mathscr{H}|},\quad\frac{\partial\Omega_0}{\partial x}\,\mathrm{d}x=-\mathrm{d}x\int\limits_{\mathscr{H}=E}\frac{X\,\mathrm{d}\sigma}{|\operatorname{grad}\mathscr{H}|} \tag{4}$$

Substituting (4) into (1) one obtains

$$\mathrm{d}\Omega_0=\mathrm{d}E\int\limits_{=E}\frac{\mathrm{d}\sigma}{|\operatorname{grad}\mathscr{H}|}-\mathrm{d}x\int\limits_{\mathscr{P}=E}\frac{X\,\mathrm{d}\sigma}{|\operatorname{grad}\mathscr{H}|}$$

which vanishes because of (3).

35. If we denote the numbers of particles in the states $\pm\varepsilon_0$ by $N_+$and N_-, $(N_++N_-=N)$, respectively, we have

$$E=(N_+-N_-)\,\varepsilon,\quad S=k\log\Omega=\log\left(N!/N_+!N_-!\right)$$

(see example 4). Rewriting S with the help of Stirling's formula, we find

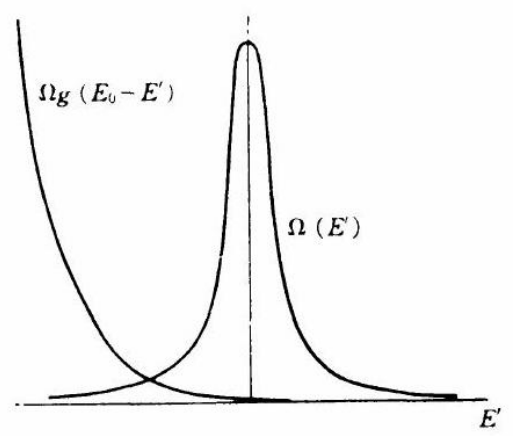
$$\begin{aligned}S(E)=Nk\Bigg[\log 2-\frac{1}{2}\Bigg\{&\left(1-\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)\log\left(1-\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)\\&+\left(1+\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)\log\left(1+\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)\Bigg\}\Bigg]\end{aligned} \tag{1}$$

Hence we have

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{\varepsilon_0} \log \frac{N\varepsilon_0 - E}{N\varepsilon_0 + E} \tag{2}$$

For $E > 0$, therefore, $T < 0 (\partial S/\partial E < 0)$, that is, it is in a state of negative temperature, and is not a normal system. Let us bring such a system in contact with an ideal gas thermometer consisting of n molecules, in order to measure its temperature. Denoting the energy of the gas by E_{g} and the number of states by $\Omega_{\mathrm{g}}(E_{\mathrm{g}})$, we have

$$\Omega_{\mathbf{g}}(E_{\mathbf{g}}) \propto E_{\mathbf{g}}^{\frac{z}{2}n} \tag{3}$$



(as we saw in example 2). When the new equilibrium condition is established, the most probable partition of energy is determined by

$$\Omega(E')\,\Omega_{\mathrm{g}}(E_0 - E') = \max, \quad E_0 = E' + E_{\mathbf{g}} \tag{4}$$

where $E_{\mathbf{g}}^0$ is the energy which is initially contained in the gas thermometer. Now $\Omega(E')$ has a sharp maximum at $E' = 0$, while $\Omega_{\mathrm{g}}(E_0 - E')$ decreases rapidly with E' (see (3)) and hence its maximum lies in the region where $E' < 0$. Since the gas thermometer is small compared to the spin system ($n \ll N$), the maximum of the product occurs nearly at $E' = 0$. In other words, if one wants to measure the temperature of a system which is at negative temperature by means of a (small) thermometer, the original state of the latter is drastically disturbed and it is brought to a state with $T = \infty$, i.e., the thermometer will indicate $T = \infty$.

Let us, indeed, examine condition (4). It means that the temperatures of both systems are equal, namely

$$T(E') = T_{\mathrm{g}}(E_0 - E') \tag{5}$$

Therefore, using (2) and the relation

$$kT_{\mathrm{g}} = \frac{2}{3}E'_{\mathrm{g}}/n = \frac{2}{3n}(E_0 - E')$$

we obtain

$$\frac{\varepsilon_0}{kT'} = \log \frac{N\varepsilon_0 - E'}{N\varepsilon_0 + E'} = \frac{3n\varepsilon_0}{2(E_0 - E')} \tag{6}$$

This equation has the solution $E' < 0$. In order to obtain its value, we expand the logarithm, expecting it to satisfy $|E'|\,N\varepsilon_0| \ll 1$:

If we recall that the initial energy is $E_0 = E' + E_{\mathrm{g}} \sim E' = \mathrm{O}(N\varepsilon_0)$, we have $E'/N\varepsilon_0 = \mathbf{O}(n/N)$ which is practically zero. This means that almost all the excess energy $E\left(\gg E_{\mathrm{g}}^0\right)$ has been transferred to the gas thermometer. The temperature value measured by this process thus depends on the size of the thermometer.

36. We shall obtain $n(\boldsymbol{r})$ which makes the Helmholtz free energy $U - TS$ a minimum under the condition that the total number of particles is fixed. Since we have

$$\delta U = e^2 \iint \frac{n(\boldsymbol{r}')\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}\delta n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} + e\int \phi_{\mathrm{ext}}\delta n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$T\delta S = -\int kT \log n \cdot \delta n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$\delta N = \int \delta n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

we obtain the following equation for n:

$$kT \log n + e^2 \int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}' + e\phi_{\mathrm{ext}} - \mu = 0 \tag{1}$$

where we have introduced Lagrange's undetermined multiplier μ. Because the electrostatic potential ϕ is given by

$$\phi = \phi_{\text{ext}} + e\int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \tag{2}$$

we obtain from (1)

$$n = \exp\left\{-\frac{1}{kT}(e\phi-\mu)\right\} \tag{3}$$

or writing the number density at the point $\phi = 0$ as n_0,

$$n = n_0 \mathrm{e}^{-e\phi/kT} \tag{4}$$

Substituting (3) or (4) into (1), we obtain the equation for ϕ. When ϕ_{ext} is given, we can determine the spatial distribution of particles by solving this equation.

13.6.6 Examples from Sect. 2 Kubo

1

A classical system is in contact with a heat bath at T°K. Show (i) that the mean kinetic energy per degree of freedom is equal to $\frac{1}{2}kT$ and (ii) that the relation

$$\overline{q_i\frac{\partial V}{\partial q_j}} = kT\delta_{ij} \quad \left(\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i=j) \\ 0 & (i\neq j) \end{cases}\right)$$

holds (law of equipartition of energy), provided that the potential energy V is $+\infty$ at the ends of the domains of the coordinates q_j.

Solution

Both (i) and (ii) can be proved in a similar way. Let the momentum conjugate to a coordinate q_i be denoted by p_i. For the canonical distribution (1.70a), one calculates the mean value:

$$\begin{aligned}
&\overline{p_i\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_j}} = C\int p_i\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_j}\mathrm{e}^{-\beta\varkappa}\mathrm{d}\Gamma \\
&= C\int p_i\left(-kT\frac{\partial \mathrm{e}^{-\beta\circledast}}{\partial p_j}\right)\mathrm{d}\Gamma \\
&= CkT\int\cdots\int\left(\left[-p_i\mathrm{e}^{-\beta\varkappa}\right]_{p_j=-\infty}^{p_j=+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p_j\cdot\frac{\partial p_i}{\partial p_j}\mathrm{e}^{-\beta\varkappa}\right)\mathrm{d}\Gamma_{(j)} \\
&= CkT\delta_{ij}\int \mathrm{e}^{-\beta\varkappa}\mathrm{d}\Gamma = kT\delta_{ij},
\end{aligned} \tag{1}$$

where $C^{-1} = \int \mathrm{e}^{-\beta\varkappa}\mathrm{d}\Gamma\ \left(= Z\prod N_A!h^{3N_A}\right)$.

The second equation (right-hand side) is transformed into the third one by partial integration over p_j, where $\mathrm{d}\Gamma_{(j)}$ is $\mathrm{d}\Gamma$ devoid of $\mathrm{d}p_j$. The relation (ii)

can be proved by using q in place of p. In deriving (i) from equation (1), note that usually the momenta appear only in the kinetic energy term K of the Hamiltonian $\mathscr{H}$ and that K is a homogeneous quadratic function of momenta. Accordingly, one has, by Euler's theorem,

$$\sum_{i=1}^{f} p_i\frac{\partial K}{\partial p_i} = 2K, \quad \text{and} \quad \frac{\partial K}{\partial p_i} = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_i} \tag{2}$$

Therefore,

$$R = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{f}\overline{p_i\frac{\partial K}{\partial p_i}} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{f}\overline{p_i}\,\overline{\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_i}} = \frac{1}{2}fkT, \quad \text{or} \quad \frac{1}{f}R = \frac{1}{2}kT \tag{3}$$

Specially, if $\mathscr{H} = \sum_i \frac{1}{2}a_i(q)p_i^2 + U(q)$ we have

$$\overline{\frac{1}{2}a_ip_i^2} = \overline{\frac{1}{2}p_i\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_i}} = \frac{1}{2}kT$$

2

Show that the electric polarization P of an ideal gas consisting of N diatomic molecules having a constant electric dipole moment μ is given by

$$P = \frac{N}{V}\mu\left\{\coth\left(\frac{\mu E}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu E}\right\}$$

where V is the volume of the gas and E is the external electric field. Prove that if $|\mu E| \ll kT$, the dielectric constant of the gas is given by

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\frac{N}{V}\frac{\mu^2}{3kT}$$

(The induced polarization in the molecules is disregarded, and the electric field acting on the molecules is assumed to be equal to the external field $\boldsymbol{E}$.)

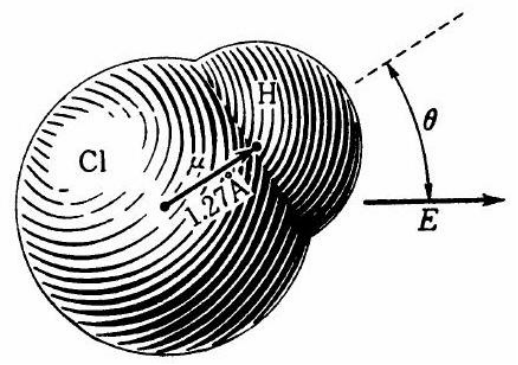


Fig. 2.2.

Solution

Let the angle between the electric moment $\boldsymbol{\mu}$ and the external field $\boldsymbol{E}$ be denoted by θ. The potential energy is given by

$$u = -E\mu\cos\theta \tag{1}$$

For a canonical distribution, the probability that the direction of $\boldsymbol{\mu}$ is in a solid angle element $\mathrm{d}\omega$ is given by

$$f(\theta)\mathrm{d}\omega = C\mathrm{e}^{-u/kT}\ \mathrm{d}\omega = C\exp\{E\mu\cos\theta/kT\}\mathrm{d}\omega \tag{2}$$

where C is the normalization constant. Accordingly, the mean value of $\mu\cos\theta$ along the direction of $\boldsymbol{E}$ is given by

$$\overline{\mu\cos\theta} = \mu\int f(\theta)\cos\theta\mathrm{d}\omega = \mu\iint\cos\theta\mathrm{e}^{E\mu\cos\theta/kT}\ \mathrm{d}\omega/\iint\mathrm{e}^{E\mu\cos\theta/kT}\ \mathrm{d}\omega \tag{3}$$

Let $\mathrm{d}\omega = \sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$, where ϕ is an azimuthal angle about the axis. The integrations over ϕ cancel each other and one has

$$\begin{aligned}\mu\overline{\cos\theta} &= \mu\int_0^\pi\cos\theta\mathrm{e}^{E_\mu\cos\theta/kT}\sin\theta\ \mathrm{d}\theta/\int_0^\pi\mathrm{e}^{E_\mu\cos\theta/kT}\sin\theta\ \mathrm{d}\theta \\ &= \mu\int_{-1}^{1}\zeta\mathrm{e}^{(E_\mu/kT)\zeta}\mathrm{d}\zeta/\int_{-1}^{1}\mathrm{e}^{(E_\mu/kT)\zeta}\mathrm{d}\zeta = \mu L(E\mu/kT)\end{aligned} \tag{4}$$

Calculations are carried out as follows:

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^{1}\mathrm{e}^{a\zeta}\ \mathrm{d}\zeta = \frac{1}{a}\sinh a, \quad \frac{1}{2}\int_{-1}^{1}\zeta\mathrm{e}^{a\zeta}\ \mathrm{d}\zeta = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\frac{1}{2}\int_{-1}^{1}\mathrm{e}^{a\zeta}\ \mathrm{d}\zeta$$

or $\int_{-1}^{1}\zeta\mathrm{e}^{a\zeta}\ \mathrm{d}\zeta/\int_{-1}^{1}\mathrm{e}^{a\zeta}\ \mathrm{d}\zeta = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\log\left(\frac{1}{a}\sinh a\right) = \coth a - \frac{1}{a} \equiv L(a)$.

Since the electric polarization P per unit volume is equal to the electric dipole moment of N/V molecules,

$$P = \overset{N}{-}, \mu L\left(\frac{E\mu}{kT}\right) \tag{6}$$

In particular, if $E\mu \ll kT, L(a)$ can be expanded for $a \ll 1$:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \ldots \tag{7}$$

Taking only the first term proportional to E, one has $P = N\mu^2 E/(3kTV)$. Since the electric displacement D and the dielectric constant ε are related by

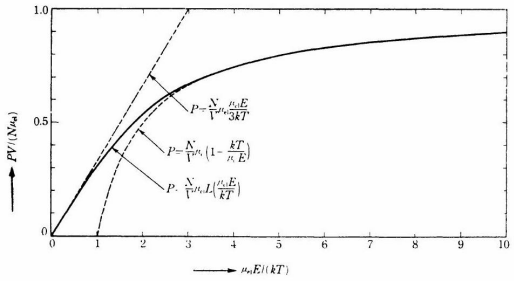


Fig. 2.3.

$D = \varepsilon E = E + 4\pi P$

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$$

Alternative solution

In the orthodox method, the partition function Z is evaluated as

$$Z = Z_1^N / N! \tag{8}$$

where Z_1 is the partition function for a single molecule,

$$Z_1 = Z_{\text{trans}} \cdot Z_{\text{rot}} \tag{9}$$

$Z_{\text{trans}} = V\left(2\pi mkT/h^2\right)^{\frac{3}{2}}$ is the contribution from translational motions while Z_{rot} is that from rotational motions. Since the Hamiltonian is given by

$$\mathscr{H}_{\text{rot}} = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I\sin^2\theta} + u(\theta) \tag{10}$$

(where θ and ϕ, the polar coordinates about the direction of E as an axis, specify the direction of the molecular axis or μ), one has

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot}} &= \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}p_\theta \mathrm{d}p_\phi}{h^2} \mathrm{e}^{-\mathscr{H}_{\text{rot}}/kT} \\ &= \frac{IkT}{\hbar^2} \int_0^{\pi} \mathrm{e}^{\mu E\cos\theta/kT} \sin\theta \, \mathrm{d}\theta = \frac{2IkT}{\hbar^2} \sinh\frac{\mu E}{kT} \Big/ \frac{\mu E}{kT} \end{aligned} \tag{11}$$

($h = h/2\pi$). On introducing this relation into (8), calculating $F = -kT\log Z$, and evaluating P by means of $VP = -(\partial F/\partial E)_{T,V,N}$, one is led to (6). The rest of the solution is omitted [P. Debye: Polare Molekulen (Hirzel, Leipzig, 1929)].

Note 1: Note that in this orthodox calculation, the correct weight $\sin\theta$ for θ, ϕ comes from the integral over p_θ and p_ϕ involving the rotational kinetic energy. This is general.

Note 2: For an HCl molecule, the internuclear distance $a = 1.27$Å and the electric dipole moment $\mu = 1.03 \times 10^{-18}$ e.s.u. If the molecule has the structure H^+Cl^-, the electronic charge $e = 4.802 \times 10^{-10}$ e.s.u. leads to $\mu = ea = 6 \times 10^{-18}$ e.s.u. The observed moment is much smaller, because the HCl bond is largely covalent in character. In general, the electric dipole moments of molecules are of the order of 10^{-18} e.s.u. or 1 Debye unit. In an electric field of 1 e.s.u. = 300 V/cm at $T = 300°$K, $\mu E/kT$ is of the order of 10^{-4}.

3.

Atoms in a solid vibrate about their respective equilibrium positions with small amplitudes. Debye approximated the normal vibrations with the elastic vibrations of an isotropic continuous body and assumed that the number of vibrational mode $g(\omega)\mathrm{d}\omega$ having angular frequencies between ω and $\omega + \mathrm{d}\omega$ is given by

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_\mathrm{t}^3}\right)\omega^2 \equiv \frac{9N}{\omega_\mathrm{D}^3}\omega^2 \quad (\omega < \omega_\mathrm{D}) \\ &= 0 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad (\omega > \omega_\mathrm{D}) \end{aligned}$$

Here, c_l and c_t denote the velocities of longitudinal and transverse waves, respectively. The Debye frequency ω_D is determined by

$$\int_0^{\omega_\mathrm{D}} g(\omega)\mathrm{d}\omega = 3N$$

where N is the number of atoms and hence $3N$ is the number of degrees of freedom. Calculate the specific heat of a solid at constant volume with this model. Examine its temperature dependence at high as well as at low temperatures.

Solution

The partition function for a harmonic oscillator having an angular frequency ω_j is given by

$$Z_j = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j/kT} = \left[2\sinh\frac{h\omega_j}{2kT}\right]^{-1} \tag{1}$$

(see Chapter 1, problem 15). The partition function for a system of independent harmonic oscillators having various characteristic frequencies is given by $Z = \prod Z_j$, where the oscillators are numbered by j. Accordingly, the Helmholtz free energy is given by

$$F = -kT\log Z = kT\sum_j \log\left(2\sinh\frac{\hbar\omega_j}{2kT}\right) \tag{2}$$

Let the number of oscillators whose angular frequencies lie between ω and $\omega + \mathrm{d}\omega$ be denoted by $g(\omega)\mathrm{d}\omega$. Then,

$$F(T,V,N) = kT\int_0^{\infty} \log\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) g(\omega)\mathrm{d}\omega \tag{3}$$

where V is the volume of a crystal: N is the number of atoms in the crystal. The internal energy is given by

$$U = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_{V,N} = \int_0^{\infty} \varepsilon(\omega,T)g(\omega)\mathrm{d}\omega \tag{4}$$

where $\varepsilon(\omega,T)$ is the mean energy of harmonic oscillators having an angular frequency ω:

$$\varepsilon(\omega,T) = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\hbar\omega}{2kT} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1} \tag{5}$$

Accordingly, the heat capacity at constant volume is given by

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = k\int_0^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}}{\left\{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1\right\}^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 g(\omega)\mathrm{d}\omega \tag{6}$$

When this result is divided by the mass of the crystal, it gives the specific heat.
Introducing into this equation the previous relation for $g(\omega)$ on the basis of Debye's approximation, one has

$$\begin{aligned} C_V &= 3Nk\cdot\frac{3}{\omega_\mathrm{D}^3}\cdot\int_0^{\omega_\mathrm{D}} \frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}}{\left\{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1\right\}^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\cdot\omega^2\ \mathrm{d}\omega \\ &= 3Nk\cdot 3\left(\frac{T}{\Theta_\mathrm{D}}\right)^3\int_0^{\theta_\mathrm{D}/T} \frac{\xi^4\mathrm{e}^{\xi}\mathrm{d}\xi}{\left(\mathrm{e}^{\xi}-1\right)^2} = 3Nkf\left(\frac{\Theta_\mathrm{D}}{T}\right) \end{aligned} \tag{7}$$

Here, $\hbar\omega/kT = \xi$. Furthermore,

$$\Theta_{\mathrm{D}} = \hbar\omega_{\mathrm{D}}/k \tag{8}$$

is called Debye's characteristic temperature or the Debye temperature. The integral (7) can be evaluated as a function of Θ_{D}/T.

In particular, if $T \gg \Theta_{\mathrm{D}}, \Theta_{\mathrm{D}}/T \ll 1$ and $\xi \ll 1$. Therefore, the integrand in (7), $\xi^4 \mathrm{e}^{\xi}/\left(\mathrm{e}^{\xi}-1\right)^2 \sim \xi^2$, can be approximated by ξ^2. Integration yields

$$C_V \simeq 3Nk \cdot 3\left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3 \int_0^{\theta_{\mathrm{D}}/T} \xi^2 \,\mathrm{d}\xi = 3Nk \tag{9}$$

This is the classical value: the relation is nothing but Dulong-Petit's law. At low temperatures, $T \ll \Theta_{\mathrm{D}}$. The upper limit of the integral (7) is very large and may be replaced by infinity:

$$C_V \simeq 3Nk \cdot 3\left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{\xi^4 \mathrm{e}^{\xi}}{\left(\mathrm{e}^{\xi}-1\right)^2} \,\mathrm{d}\xi = 3Nk \cdot A\left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3 \tag{10}$$

In other words, C_V is proportional to T^3. The constant A is given by

$$A = 3\int_0^{\infty} \frac{\xi^4 \mathrm{e}^{\xi}}{\left(\mathrm{e}^{\xi}-1\right)^2} \,\mathrm{d}\xi = \frac{4}{5}\pi^4 \tag{11}$$

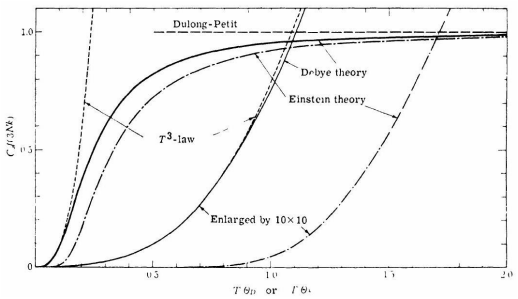


Fig. 2.4.

Note 1: Numerical tables are available for the function $f(x)$ in (7). [FowlerGuggenheim: Statistical Thermodynamics (Cambridge 1939, p. 144).] The curve is shown in Fig. 2.4. At temperatures below $0.083\Theta_{\mathrm{D}}$ the errors involved in equation (10) amount to less than 1%.

Note 2: In calculating (11), $\mathrm{e}^{\xi}/\left(\mathrm{e}^{\xi}-1\right)^2$ is expanded in a power series of $\mathrm{e}^{-\xi}$ and each term is integrated. A formula for ζ-functions is applied to the resulting series:

$$\int_0^{\infty} \frac{\xi^s \mathrm{e}^{\xi}}{\left(\mathrm{e}^{\xi}-1\right)^2} \,\mathrm{d}\xi = s!\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} = s!\zeta(s)$$

$\zeta(2) = \frac{1}{6}\pi^2, \zeta(3) = 1.202, \zeta(4) = \pi^4/90$ (Jahnke-Emde, Funktionentafeln, p. 319).

Note 3: In the Debye approximation, $g(\omega)$ is derived in the following way. For longitudinal waves, a relation $\omega = c_l q$ holds between the frequency ω and the wave number q. For a crystal of cubic shape and size L^3, the number of vibrational modes having their wave number vector q in a volume element $\mathrm{d}\boldsymbol{q} = \mathrm{d}q_x \,\mathrm{d}q_y \,\mathrm{d}q_z$ is equal to $\left(L^3/8\pi^3\right)\mathrm{d}q_x \,\mathrm{d}q_y \,\mathrm{d}q_z$ (see Chapter 1, problem 6). Therefore, the number of modes lying between $q = |q|$ and $q + \mathrm{d}q$ is given by

$\iint_{q<\sqrt{q_x^2+{q_y}^2+q_z}<q+\mathrm{d}q} \frac{L^3}{8\pi^3} \,\mathrm{d}q_x \,\mathrm{d}q_y \,\mathrm{d}q_z = \frac{L^3}{8\pi^3} \cdot 4\pi q^2 \,\mathrm{d}q = \frac{V}{2\pi^2} q^2 \,\mathrm{d}q.$

Rewriting this in terms of ω, one has $\left(V/2\pi^2 {c_l}^3\right)\omega^2 \,\mathrm{d}\omega$ for the number of vibrational modes lying between ω and $\omega + \mathrm{d}\omega$. A similar relation holds for transverse vibrations, except that for each $\boldsymbol{q}$ two planes of polarization (directions of vibration) exist. Consequently, the number of modes of transverse vibrations lying between ω and $\omega + \mathrm{d}\omega$ is given by $2\left(V/2\pi^2 {c_{\mathrm{t}}}^3\right)\omega^2 \,\mathrm{d}\omega$.

In total, one has $g(\omega)$ given above. For N atoms, the number of mechanical degrees of freedom is $3N$ and the number of vibrational modes of a crystal lattice is $3N - 6 \sim 3N$ (6 for translational and rotational motions of a crystal as a whole). In order to have agreement between these numbers, the distribution $g(\omega)$ is assumed to terminate with ω_{D}. For rigorous calculations, the equations for vibration must be solved by taking into account the specific structure of the crystal lattice. The results show that for small ω the curve resembles that resulting from Debye's approximation and that for large ω a discrepancy appears (Fig. 2.5). However, the discrepancy is not appreciable for averaged quantities such as specific heat: for this, Debye's approximation agrees well with observations. Θ_{D} is constant for a given substance.

Note 4: Einstein did not consider the distribution $g(\omega)$ but assumed that all vibrational modes have one and the same frequency ω_E. Therefore, he obtained

$$C_V = 3Nk \frac{\mathrm{e}^{\theta_E/T}}{\left(\mathrm{e}^{\theta_E/T}-1\right)^2}\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)$$

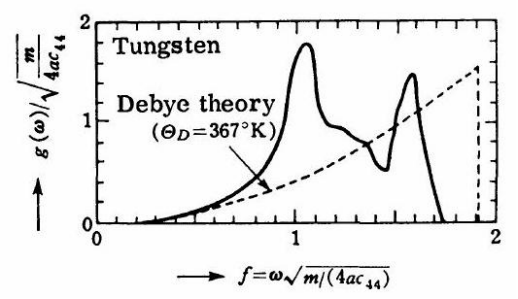


Fig. 2.5. (P.C. Fine, Phys. Rev. 56 (1939) 355.)

($\Theta_E = \hbar\omega_E/k$). This approximation gives poor agreement with experiments especially at low temperatures (Fig. 2.4).

4.

Electromagnetic waves in a box of volume V are in thermal equilibrium with their environment at a temperature T. Derive the relation between the intensity of radiation leaking from a small hole bored through the wall of the box and the wavelength (Planck's radiation formula).

Solution

Like elastic waves in a crystal (example 3), electromagnetic waves in a box constitute a system of independent harmonic oscillators. However, in contrast to the case of elastic waves, longitudinal electromagnetic waves do not exist. Let the number of oscillators having their angular frequencies between ω and $\omega + \mathrm{d}\omega$ be denoted by $Vg(\omega)\mathrm{d}\omega$. In the same manner as used in obtaining equation (12) of example 3, one finds

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (\text{ per unit volume}) \tag{1}$$

(the two directions of polarization introduce a factor 2), where c is the velocity of light. Disregarding the zero-point energy, the mean energy of oscillators in thermal equilibrium at T is given by

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1} \tag{2}$$

Hence, the energy (per unit volume) of electromagnetic waves having their angular frequencies between ω and $\omega + \mathrm{d}\omega$ is given by

$$u(\omega, T)\mathrm{d}\omega = \varepsilon(\omega, T)g(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1} \tag{3}$$

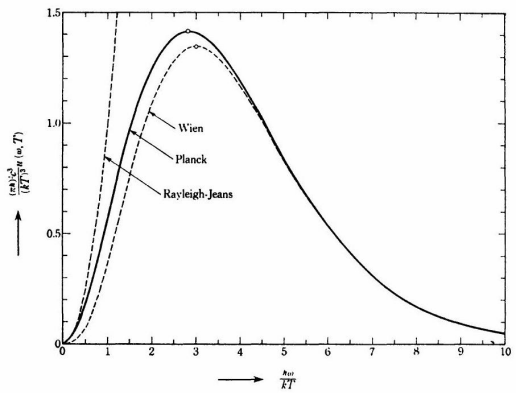


Fig. 2.6.
Rewriting this in terms of wavelength $\lambda = 2\pi c/\omega$, the energy of electromagnetic waves having their wavelengths between λ and $\lambda + \mathrm{d}\lambda$ is given by

$$\mathfrak{u}(\lambda, T)\mathrm{d}\lambda = u(\omega, T)\mathrm{d}\omega = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{e}^{hc/(\lambda kT)} - 1} \tag{4}$$

Equation (3) or (4) is Planck's radiation formula.

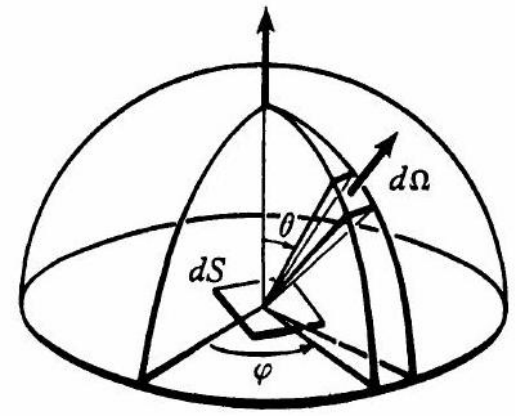


Fig. 2.7.
It is assumed that the thermal equilibrium of the electromagnetic waves is not disturbed even when a small hole is bored through the wall of the box.

The area of the hole is $\mathrm{d}S$. The energy which passes in unit time through a solid angle $\mathrm{d}\Omega$ making an angle θ with the normal to $\mathrm{d}S$ is

$$J(\lambda, T, \theta)\mathrm{d}\lambda\ \mathrm{d}\Omega\ \mathrm{d}S = c\mathfrak{u}(\lambda, T)\mathrm{d}\lambda \cdot \cos\theta \frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}\ \mathrm{d}S \tag{5}$$

provided that only the contribution from electromagnetic waves having their wavelengths between λ and $\lambda + \mathrm{d}\lambda$ is taken into account.
The right hand side is divided by 4π, because the energy density $\mathfrak{u}$ comprises all waves propagating along different directions. $J(\lambda, T, \theta)$ is a measure for the intensity of radiation. Introducing equation (4) into (5), one finds

$$J(\lambda, T, \theta) = 2\frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\mathrm{e}^{hc/(\lambda kT)} - 1} \cos\theta \tag{6}$$

Note 1: At high temperatures and for long wavelengths ($\lambda T \gg ch/k = 1.437$ cm deg) the exponential function in the denominator of Planck's radiation formula (4) can be expanded and the following approximate equations are obtained:

$$\mathfrak{u}(\lambda, T) \cong \frac{8\pi}{\hat{\lambda}^4} kT, \quad \text{or} \quad u(\omega, T) \cong g(\omega)kT \tag{7}$$

Equation (7) is called Rayleigh-Jeans' radiation formula, which can be obtained if electromagnetic waves are treated as classical waves and the mean energy kT is allotted to each degree of freedom in accordance with the equipartition law. At low temperatures and for short wavelengths ($\lambda T \ll ch/k$), the 1 in the denominator of (4) can be ignored and one has

$$\mathfrak{u}(\lambda, T) \cong \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \mathrm{e}^{-hc/(\lambda kT)}, \quad \text{or} \quad u(\omega, T) \cong \hbar\omega \mathrm{e}^{-\hbar\omega/kT} g(\omega) \tag{8}$$

This is Wien's radiation formula, which can be derived if electromagnetic waves are represented by an ideal gas consisting of classical particles each having an energy $\hbar\omega$.
Note 2: For the internal energy U of electromagnetic waves enclosed in a box, equation (3) gives

$$U = V \int_0^\infty u(\omega, T)\mathrm{d}\omega = V \frac{(kT)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3\ \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = VaT^4 \tag{9}$$

where $a = \pi^2 k^4 / \left(15c^3\hbar^3\right) = 7.569 \times 10^{-15} \mathrm{ergcm}^{-3}\mathrm{deg}^{-4}$. Equation (9) is
Stefan-Boltzmann's law. The integral in this equation is evaluated by means of

$$\int_0^\infty \frac{x^s\ \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^s \mathrm{e}^{-nx}\ \mathrm{d}x = s! \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{s+1}} = s!\zeta(s+1), \quad (s = 1, 2, 3, ...)$$

as in Note 2 of the preceding example.

Divertissement 5

Heat radiation: The history of the theory of heat radiation has a very important and unique position in the whole history of science. Towards the end of the nineteenth century, three major fields of classical physics: mechanics, electromagnetism and thermodynamics had already been established. The problem of heat radiation was, so to say, the frontier or a touchstone where all of these fields of classical physics were focused, and in fact it disclosed all of their strengths and weaknesses. It also marked the most brilliant rise of German physics headed by such eminent physicists as Stefan, Boltzmann, Wien, Lummer and, finally, Planck.
For those of us who grew up after the birth of quantum mechanics, it may be difficult to realize fully the importance of the problem. It is still interesting to note that the great discovery of h by Max Planck was made through his study of such a macroscopic phenomena as heat radiation, rather than through more direct study of atomic phenomena which were already known at that time. In a sense, this is understandable. Statistical mechanics had to suffer from serious difficulties which were, as we very well know today, bound to classical mechanics. Classical statistical mechanics had to face serious contradictions with physical reality, because it aimed to explain nature by atomic pictures for which it had no exact idea; but classical mechanics was doomed to be overthrown by quantum theory. Readers are recommended to refer to: Max Planck, Vorlesungen ber die Theorie der Wrmestrahlung (Barth, Leipzig); Max Planck, Einfhrung zur theoretischen Physik, Bd V., Theorie der Wrme (Hirzel, Leipzig).

5^{+}.

Derive the number of states $W(E)$ for a given total energy from the partition function $Z_N(\beta)$ of a system of N oscillators having a characteristic angular frequency ω. Calculate the entropy $S(E)$ by asymptotic calculation forlarge N.

Solution

The partition function for a single harmonic oscillator is

$$Z_1(\beta)=\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\beta\left(n+\frac{1}{\frac{1}{2})\hbar\omega}\right.}=\frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{\beta}\beta\hbar\omega}}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}$$

(see Chapter 1, problem 15). Accordingly, for a system of N oscillators,

$$Z_N(\beta)=Z_1(\beta)^N=\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}N\beta\hbar\omega}\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right)^{-N} \tag{1}$$

In order to evaluate $W(E)$ accurately, one finds from (1)

$$\begin{aligned}Z_N(\beta)&=\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}N\beta\hbar\omega}\sum_{M=0}^{\infty}\binom{-N}{M}(-1)^M\mathrm{e}^{-M\beta\hbar\omega}\\&=\sum_{M=0}^{\infty}\frac{(N+M-1)!}{(N-1)!M!}\mathrm{e}^{-\left(M+\frac{1}{2}N\right)\beta\hbar\omega}\end{aligned} \tag{2}$$

Compare this with Z defined as

$$Z_N(\beta)=\int\mathrm{e}^{-\beta E}\Omega(E)\mathrm{d}E \tag{3}$$

then

$$\Omega(E)=\frac{(N+M-1)!}{(N-1)!M!}\delta\left(E-\left[M+\frac{1}{2}N\right]\hbar\omega\right) \tag{4}$$

where δ is Dirac's delta function. Equation (4) implies that there are $W(M)=(N+M-1)!/(N-1)!M!$ states for each discrete energy level $E=\left(M+\frac{1}{2}N\right)\hbar\omega(M=0,1,\ldots)$. The result is identical with that obtained in Chapter 1, example 3.
From (2.6), one has

$$\begin{aligned}\Omega(E)&=\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int Z_N(\beta)\mathrm{e}^{\beta E}\,\mathrm{d}\beta\\&=\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right)^{-N}\mathrm{e}^{\beta\left(E-\frac{1}{2}N\hbar\omega\right)}\mathrm{d}\beta\end{aligned} \tag{5}$$

Setting $E' = E - \frac{1}{2}N\hbar\omega$, and applying the asymptotic formulae (2.8) and (2.9) to this equation, one has

$$\log\Omega = -N\log\left(1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right) + \beta E', \tag{6}$$

$$N\frac{\hbar\omega \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}{1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}} = E'. \tag{7}$$

Equation (7) yields

$$\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega} = \frac{E'}{N\hbar\omega} \Big/ \left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right), \quad 1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega} = \left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right)^{-1}$$

Substituting this into (6), one has

$$\begin{aligned} S = k\log\Omega(E) &= k\left[N\log\left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right) - \frac{E'}{\hbar\omega}\log\left\{\frac{E'}{N\hbar\omega} \Big/ \left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right)\right\}\right] \\ &= kN\left[\left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right)\log\left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right) - \frac{E'}{N\hbar\omega}\log\frac{E'}{N\hbar\omega}\right] \\ &= kN\left[\left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right)\log\left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) - \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right)\log\left(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right)\right] \end{aligned}$$

The result is identical with that obtained by applying Stirling's formula to $k\log W(M)$ (Chapter 1, example 3).

Note 1: For $s' > 0$ the following relation holds:

$$\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{s'-\mathrm{i}\infty}^{s'+\mathrm{i}\infty}\frac{\mathrm{e}^{sx}}{s}\,\mathrm{d}x = \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}$$

Therefore, at least formally,

$$\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{s'-\mathrm{i}\infty}^{s'+\mathrm{i}\infty}\mathrm{e}^{sx}\,\mathrm{d}x = \delta(x) \tag{8}$$

On introducing the expansion formula (2) into (5) and applying the relation (8) to each term, one is led to (4) (although mathematically this is not rigorous).

Putting $\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega} = x$, one has from (2)

$$W_M \equiv \frac{(N + M - 1)!}{(N-1)!M!}$$

= the coefficient of x^M in the expansion of $(1 - x)^{-N}$.

Note 2: Fowler-Darwin's method: In general, if the energies of a system are integral multiples of a unit ε, the partition function can be defined as

$$f(x) = \sum W_M \mathrm{e}^{-\beta M\varepsilon} \equiv \sum W_M x^M \quad \left(x = \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right) \tag{9}$$

Integration in the complex plane around the origin $x = 0$ in conformance with Cauchy's theorem,

$$W_M = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{\mathrm{C}} f(x)\frac{\mathrm{d}x}{x^{M+1}} = \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^M f(x)\Bigg|_{x=0} \tag{10}$$

gives the number of states W_M for $E = M\varepsilon$. For $\log f(x) = \mathrm{O}(N)$ and $N \gg 1$,
the asymptotic evaluation is carried out as follows: x^* (usually real and positive) is determined by

$$g(x) = \log f(x) - M\log x, \quad g'(x^*) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x^*}\log f(x^*) - \frac{M}{x^*} = 0 \tag{11}$$

Equation (10) is integrated along a circle passing through x^*. On this path, the integrand has a sharp maximum at $x^*(N \gg 1)$. Accordingly, as in §1.2, the integration is approximated near this point. Then,

$$\begin{aligned} W_M &= \frac{1}{2\pi}\int \exp\left[g(x^*) + \frac{1}{2}g''(x^*)\left(x^*\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi} - x^*\right)^2 + \ldots\right]\mathrm{d}\varphi \\ &\sim \frac{1}{2\pi}\int \exp\left[g(x^*) - \frac{1}{2}x^{*2}g''(x^*)\varphi^2\right]\mathrm{d}\varphi = \frac{1}{x^*\left[2\pi g''(x^*)\right]^{\frac{2}{2}}}\mathrm{e}^{g(x^*)} \end{aligned}$$

or

$$\log W_M \sim g\,(x^*) + \mathrm{O}(\log N)$$

x^* is fixed by (11). Considering that $x^* = \mathrm{e}^{-\beta^*\varepsilon}$, the results are identical with (2.8) and (2.9). Instead of using Stirling's formula, Fowler and Darwin carried out asymptotic evaluations along this line for actual calculations. At the same time, they attempted to systematize statistical mechanics.

6^+.

For the system of N electric dipoles considered in example 2, the component of the resultant moment $\boldsymbol{M} = \sum_{i=1}^{N} \mu_i$ along an arbitrary direction z is specified between M_z and $M_z + \mathrm{d}M_z$. The corresponding phase volume (number of states) is $\Omega\,(M_z)\,\mathrm{d}M_z$. Show that the following asymptotic estimation holds for large N:

$$\log \Omega\,(M_z) \simeq N[\text{ const. } + \log(\sinh x/x) - \xi x]$$

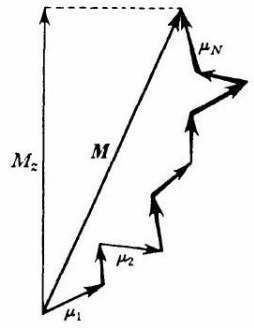


Fig. 2.8.

where $M_z/N\mu = \xi$ and $x = L^{-1}(\xi)$. (L is Langevin's functions; L^{-1} is its inverse function.) In particular, in the range $M_z/N\mu \ll 1, \Omega\,(M_z) \propto$ const. $\exp\left[-3M_z^2/\left(2N\mu^2\right)\right]$. Derive this approximate relation.

Solution

The partition function Z evaluated in example 2 (2nd solution) is

$$Z = \int \exp\left(\mathscr{E} M_z/kT\right) \Omega\,(M_z)\,\mathrm{d}M_z \tag{1}$$

where $\mathscr{E}$ is the field strength and M_z is the component of $\boldsymbol{M}$ along the field direction, because M_z appears only in the potential energy term $-\mathscr{E}M_z$ in the total energy. The asymptotic estimation valid for large N is given by the Legendre transformation of the thermodynamic function $\log Z(\mathscr{E})$ having $\mathscr{E}$ as its independent variable into another thermodynamic function $\log \Omega\,(M_z)$ having M_z as its independent variable.

$$\log \Omega\,(M_z) = \log Z(\mathscr{E}) - M_z\mathscr{E}/kT \tag{2}$$

$$\partial \log Z(\mathscr{E})/\partial \mathscr{E} = M_z/kT \tag{3}$$

here $\mathscr{E}$ is evaluated from (3) as a function of M_z and is introduced into the right-hand side of (2).

As given by (8), (9) and (11) in the alternative solution to example 2, the partition function has the following form:

$$\mathrm{Z} = \frac{\alpha^N}{N!}\left(\sinh\frac{\mu\mathscr{E}}{kT}/\frac{\mu\mathscr{E}}{kT}\right)^N \tag{4}$$

(α is independent of $\mathscr{E}$). Like (4) in example 2, (3) is given by

$$M_z/(N\mu) = L(\mathscr{E}\mu/kT) \tag{5}$$

On the other hand, (2) can be written as

$$\log \Omega\,(M_z) = \text{ const. } + N\log\left(\sinh\frac{\mu\mathscr{E}}{kT}/\frac{\mu\mathscr{E}}{kT}\right) - N\frac{M_z}{N\mu}\cdot\frac{\mathscr{E}\mu}{kT} \tag{6}$$

Setting $\mu\mathscr{E}/kT = x$ and $M_z/N\mu = \xi$, one has (5) and (6) in the form already given.

For $\xi \ll 1, L(x) \fallingdotseq \frac{1}{3}x, x = L^{-1}(\xi) \fallingdotseq 3\xi$, and therefore

$$\sinh x/x = 1 + \frac{1}{6}x^2 + \ldots = 1 + \frac{3}{2}\xi^2 + \ldots$$

From this, one has

$$\begin{aligned}\log \Omega\left(M_z\right) = & \text{ const. } + N\left[\log\left(1 + \frac{3}{2}\xi^2 + \ldots\right) - 3\xi^2\right] \fallingdotseq \text{ const. } - \frac{3}{2}N\xi^2 \\ = & \text{ const. } - 3M_z^2/\left(2N\mu^2\right)\end{aligned}$$

Note: The asymptotic estimation by the saddle point method is strictly carried out in the following way: By setting $M_z/\mu = X$ and $\mu\mathscr{E}/kT = x$, (1) is transformed into

$$Z(x) = \int \mathrm{e}^{xX}\Omega(X)\mathrm{d}X \tag{7}$$

By inverse transformation we have

$\Omega(X) = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int\limits_{x^*-\mathrm{i}\infty}^{x^*+\mathrm{i}\infty} Z(x)\mathrm{e}^{-xX}\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int\limits_{x^*-\mathrm{i}\infty}^{x^*+\mathrm{i}\infty} \exp[\log \mathrm{Z}(x) - xX]\mathrm{d}x.$

Now x^*, which is real in the convergence region of (7), is chosen as a saddle point for $\log Z(x) - xX$. The condition is

$$\frac{\partial \log Z\left(x^*\right)}{\partial x^*} = X, \quad \text{or} \quad L\left(x^*\right) = X/N \equiv \xi$$

The exponent in (8) is written as $\log Z\left(x^*\right) - x^*X + \frac{1}{2}\left(\partial^2 \log Z/\partial x^2\right)_{x=x^*}\left(x - x^*\right)^2 + \ldots$ and $x = x^* + \mathrm{i}y$. With this approximation, (8) is integrated over y from $-\infty$ to $+\infty$:

$$\Omega(X) \sim Z\left(x^*\right)\mathrm{e}^{-x^*x}\left[2\pi\frac{\partial^2 \log Z\left(x^*\right)}{\partial x^{*2}}\right]^{-\frac{1}{2}}$$

therefore,

$\log \Omega = \log \mathrm{Z}\left(x^*\right) - x^*X + \mathrm{o}(N) = \text{ const. } + N\log\left(\sinh x^*/x^*\right) - x^*X + \mathrm{o}(N).$

7^+.

Give the coordinate representation of the density matrix $\rho = \exp(-\beta\mathscr{H})$ $\left(\mathscr{H} = \boldsymbol{p}^2/2m\right)$ for a single free particle of mass m. Calculate its limiting value for $L \to \infty$, assuming that the wave function of the particle is periodic in a cube of volume L^3. (The wave function $\psi(x, y, z)$ satisfies the boundary condition that $\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$ and similar conditions for y and z.)

Solution

For a free particle, the wave equation $\mathscr{H}\varphi_E = E\varphi_E$ takes the following form:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\varphi_E = E\varphi_E \tag{1}$$

Hence the solution has the form $\varphi_E(x, y, z) = C\exp\left[\mathrm{i}\left(k_x x + k_y y + k_z z\right)\right]$. In order to satisfy the boundary conditions, one must have

$$k_x L = 2\pi n_x \quad (n_x \text{ is an integer. Similar relations hold for } y \text{ and } z) \tag{2}$$

The energy is given by

$$E\left(n_x, n_y, n_z\right) \equiv E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \tag{3}$$

By definition, the coordinate representation of the density matrix ρ (2.41) is

$$\langle \boldsymbol{r}|\rho\,|\boldsymbol{r}'\rangle = \sum_E \langle \boldsymbol{r}|E\rangle \mathrm{e}^{-\beta E}\,\langle E|\boldsymbol{r}'\rangle = \sum_E \varphi_E(r)\mathrm{e}^{-\beta E}\varphi_E^*\left(r'\right)$$

(here ρ is not normalized). Substituting the aforementioned eigenvalues and eigenfunctions into this equation, one is led to

$$\langle \boldsymbol{r}|\rho\,|\boldsymbol{r}'\rangle = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty}\sum_{n_y=-\infty}^{\infty}\sum_{n_z=-\infty}^{\infty}\frac{1}{L^3}\exp\left[-\frac{\beta h^2}{2mL^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)\right.$$
$$\left.+\frac{2\pi\mathrm{i}}{L}\left\{n_x\left(x-x'\right)+n_y\left(y-y'\right)+n_z\left(z-z'\right)\right\}\right] \tag{4}$$

The coefficient $1/L^3$ is introduced in order to normalize the wave function for volume L^3. Equation (4) can now be factored into three parts involving x, y and z, respectively.

$$\langle \boldsymbol{r}|\rho\,|\boldsymbol{r}'\rangle = \langle x|\rho_x\,|x'\rangle\,\langle y|\rho_y\,|y'\rangle\,\langle z|\rho_z\,|z'\rangle \tag{5}$$

Here

$$\langle x|\rho_x\,|x'\rangle = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty}\frac{1}{L}\exp\left[-\frac{\beta h^2}{2mL^2}n_x^2+\frac{2\pi\mathrm{i}}{L}n_x\left(x-x'\right)\right] \tag{6}$$

In the limit of $L\to\infty$,

$$\sum_{n_x=-\infty}^{\infty}\frac{1}{L}\to\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}k_x,\quad\left(k_x=\frac{2\pi}{L}n_x\right) \tag{7}$$

With this substitution, (6) can be transformed into

$$\langle x|\rho_x\,|x'\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}k_x\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}k_x^2+\mathrm{i}k_x\left(x-x'\right)\right]$$
$$=\left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left\{-\frac{m}{2\beta\hbar^2}\left(x-x'\right)^2\right\} \tag{8}$$

Since similar relations hold for y and z also, (4) yields

$$\langle \boldsymbol{r}|\rho\,|\boldsymbol{r}'\rangle = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2}\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'\right)^2\right] \tag{9}$$

Note: The integral (8) can be evaluated by

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{1}{2}ax^2+\mathrm{i}xy\right]\mathrm{d}x =$$
$$=\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{1}{2}a\left(x-\frac{\mathrm{i}y}{a}\right)^2-\frac{y^2}{2a}\right]\mathrm{d}x=\sqrt{\frac{2\pi}{a}}\mathrm{e}^{-y^2/2\omega} \tag{10}$$

The relation:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}ax^2}\,\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}a(x-\mathrm{i}\alpha)^2}\,\mathrm{d}x$$
$$=\sqrt{2\pi/a} \tag{11}$$

can be proved by integrating $\exp\left(-\frac{1}{2}az^2\right)$ along a closed path shown in Figure 2.9 (the integral vanishes) and letting $X\to\infty$. The portions of the integral over $-X-\mathrm{i}a\to-X$ and $X-\mathrm{i}a\to X$ vanish.

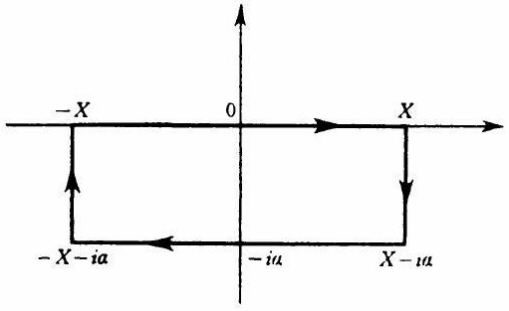


Fig. 2.9.

13.6.7 Problems from Sect. 2 Kubo

1

Show that the energy fluctuation in a canonical distribution is given by

$$\overline{(E-\bar{E})^2} = kT^2 C_V$$

where T is the absolute temperature and C_V is the heat capacity at constant volume. Prove the following relation in a similar manner:

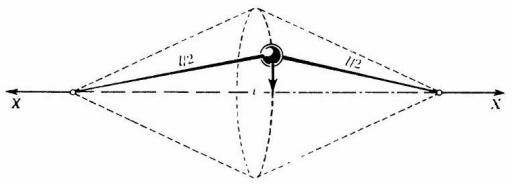
$$\overline{(E-E)^3} = k^2 \left\{ T^4 \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V + 2T^3 C_V \right\}$$

Show that, in particular, for an ideal gas consisting of N monatomic molecules. (disregard the internal structure) these equations can be reduced to

$$\frac{\overline{(E-\bar{E})^2}}{\bar{E}^2} = \frac{2}{3N}, \quad \frac{\overline{(E-\bar{E})^3}}{\bar{E}^3} = \frac{8}{9N^2}$$

2

A weight of mass m is fixed to the middle point of a string of length l as shown in the figure and rotates about an axis joining the ends of the string. The system is in contact with its environment at a temperature T. Calculate the tension X acting between the ends of the string in terms of its dependence upon the distance x between the ends.



3

An ideal gas consisting of N particles of mass m (classical statistics being obeyed) is enclosed in an infinitely tall cylindrical container placed in a uniform gravitational field, and is in thermal equilibrium. Calculaie the classical partition function, Helmholtz free energy, mean energy and heat capacity of this system (cf. Chapter 1, problem 15).

4

A cylinder of radius R and length L rotates about its axis with a constant angular velocity ω. Evaluate the density distribution of an ideal gas enclosed in the cylinder. Ignore the effect of gravitation. Carry out classical calculations assuming that thermal equilibrium is established at T. (Hint: The Hamiltonian that describes the motion in a rotating coordinate system is $H^* = H - \omega L$, where H is the Hamiltonian in the coordinate system at rest and L denotes the angular momentum. Apply the canonical distribution for H^*.)

5

In special relativity, the momentum components and the energy of a mass point m are given by

$$p_i = \frac{mv_i}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \quad (i = x, y, z)$$

and

$$\varepsilon = \frac{mc^2}{\sqrt{1-(v/c)^2}}$$

respectively, where c is the velocity of light; $v = \sqrt{\left({v_x}^2 + {v_y}^2 + {v_z}^2\right)}$ is the velocity; and v_x, v_y and v_z are the velocity components of the mass point. Show that the Maxwell-Boltzmann distribution yields

$$\overline{\frac{1}{2}mv_i^2 / \sqrt{1-(v/c)^2}} = \frac{1}{2}kT$$

(Hint: Rewrite ε in terms of momenta and apply the results of example 1.)

6.

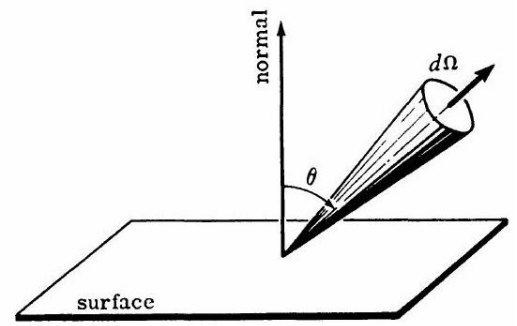
Generalized coordinates specifying the state of a system having $3N$ degrees of freedom are denoted by $q_1, q_2, ..., q_{3N}$. The force corresponding to a coordinate q_j is X_j. (When the Hamiltonian of the system is expressed by H, $X_j = -\partial H/\partial q_j$. Show that

$$\overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j X_j} = -3NkT$$

where T is the absolute temperature. This is the virial theorem.
In particular, when a gas made up of N molecules having an intermolecular interaction potential $U(q_1, q_2, ..., q_{3N})$ is enclosed in a vessel of volume V, the virial theorem takes the following form:

$$pV = NkT - \frac{1}{3}\overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}}$$

where p is the pressure exerted by the gas molecules on the wall of the vessel. Here, $q_1, q_2, ..., q_{3N}$ are Cartesian coordinates specifying the coordinates of these N molecules.
7. An evacuated box of volume V is in contact with a heat bath at T. Show that the pressure exerted on the vessel wall by thermal radiation prevailing in this empty box is equal to $\frac{1}{3}$ of the energy density u of thermal radiation.



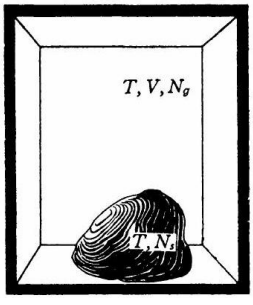
8. How much energy (in watts) must be supplied to a black body of 1 cm^3 placed in an evacuated vessel to maintain it at 500,800 and 1000°K, respectively? It is assumed that the wall of the vessel is made of a black body at 300°K.
Note: A black body (perfect black body) absorbs all radiation incident on it. The energy emitted from a unit area of its surface in unit time through a solid angle dΩ making an angle θ with the normal to the surface is given by

$$J(\omega, T, \theta)\mathrm{d}\omega\ \mathrm{d}\Omega = c \cdot u(\omega, T)\mathrm{d}\omega \cdot \cos\theta\ \mathrm{d}\Omega/4\pi$$

Here, c is the velocity of light; T is the absolute temperature of the black body; and $u(\omega, T)$ is the energy density defined in the solution to example 4.
9. Suppose a magnetic moment is capable of assuming any one of the discrete values $g\mu_B m$ (m = magnetic quantum number $= J, J-1, J-2, ... -J+1, -J$) as its component along the direction of a magnetic field H. Calculate the magnetization M of a body containing n such magnetic moments per unit volume. Evaluate the magnetic susceptibility χ for a weak field at high temperature ($g\mu_B JH \ll kT$). Examine the cases when $J = \frac{1}{2}$ and $J \to \infty$ ($\mu_B \to 0$ and $g\mu_B J \to \mu_0$). Assume that the interactions between the magnetic moments are negligible.
10. A surface having N_0 adsorption centers has $N\ (\leqslant N_0)$ gas molecules adsorbed on it. Show that the chemical potential μ of the molecules is given by

$$\mu = kT\left(\log\frac{N}{N_0 - N} - \log a(T)\right)$$

Disregard interactions between the adsorbed molecules. $a(T)$ is the partition function of a single adsorbed molecule.



11. A solid and a vapor made up of the same kind of atoms are in equilibrium in a closed vessel of volume V at T°K. Let it be assumed that the partition
function of the solid consisting of N_s atoms is given in the form $Z_\mathrm{s}(T, N_\mathrm{s}) = z_\mathrm{s}(T)^{N_\mathrm{s}}$ and that the vapor is an ideal gas having N_g molecules. Show that the equilibrium condition for $N_\mathrm{s} \gg 1$ and $N_\mathrm{g} \gg 1$ is given approximately by

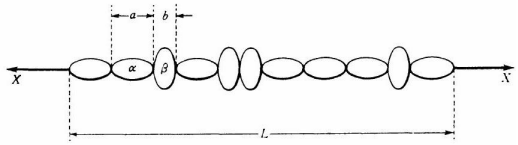
$$N_\mathrm{g} = \frac{z_\mathrm{g}(T, V)}{z_\mathrm{s}(T)}$$

Here, $z_\mathbf{g}(T, V)$ is the partition function of a gas molecule, which is assumed to be monatomic for simplicity. Assume that the volume occupied by the solide is negligible in comparison with V.

Plot the Helmholtz free energy as a function of N_s. Discuss the condition under which equilibrium is established.

12. Consider equilibrium between a solid and a vapor made up of monatomic molecules. It is assumed that the energy ϕ is required per atom for transforming the solid into separate atoms. For simplicity, take the Einstein model for the vibration of atoms in the solid, i.e., assume that each atom is represented by a three-dimensional harmonic oscillator performing vibration with a frequency ω about its equilibrium position independently of others. Evaluate the vapor pressure as a function of temperature.

13. N monomeric units are arranged along a straight line to form a chain molecule. Each monomeric unit is assumed to be capable of being either in an α state or in a β state. In the former state, the length is a and the energy



is E_α. The corresponding values in the latter state are b and E_β. Derive the relation between the length L of the chain molecule and the tension X applied between the both ends of the molecule. Use the canonical ensemble at constant tension.

14. Show that the partition function $Z(N, V, T)$ of a canonical ensemble satisfies the following relation:

$$N\left(\frac{\partial \log Z}{\partial N}\right)_{V,T} + V\left(\frac{\partial \log Z}{\partial V}\right)_{N,T} = \log Z$$

It is assumed for simplicity that the system is a one-component system made up of N particles and that only the volume V is involved as an external variable. T denotes the absolute temperature.

15. The grand partition functions of the phases I and if are given by $\Xi_1(\lambda_A, \lambda_B, \ldots, T, V_\mathrm{I})$, and $\Xi_\mathrm{II}(\lambda_\mathrm{A}, \lambda_\mathrm{B}, \ldots, T, V_\mathrm{II})$ respectively. The two phases are in mutual equilibrium with particles A, B, ... interchangeable between the phases. Show that the number of particles, $N'_\mathrm{A}, N''_\mathrm{A}, N'_\mathrm{B}, N''_\mathrm{B}, \ldots$ in phase I or II are determined by

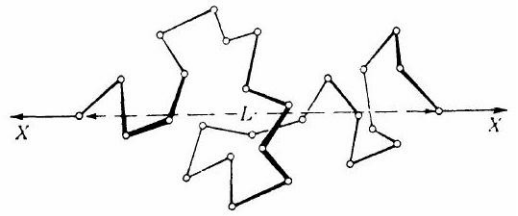
$$N'_\mathrm{A} : N''_\mathrm{A} = \frac{\partial \log \Xi_\mathrm{I}}{\partial \lambda_\mathrm{A}} : \frac{\partial \log \Xi_\mathrm{II}}{\partial \lambda_\mathrm{A}}$$

$$N'_\mathrm{A} + N''_\mathrm{A} = N_\mathrm{A}(\text{ total number of particles A}), \text{ etc.}$$

[*B*]

16. Evaluate the contribution of a one-dimensional anharmonic oscillator having a potential $V(q) = cq^2 - gq^3 - fq^4$ to the heat capacity. Discuss the dependence of the mean value of the position q of the oscillator on the temperature T. Here, c, g and f are positive constants. Usually, $g \ll c^{\frac{3}{2}}/\sqrt{(kT)}$ and $f \ll c^2/kT$.

17. As shown in the figure, a chain molecule consists of N units, each having

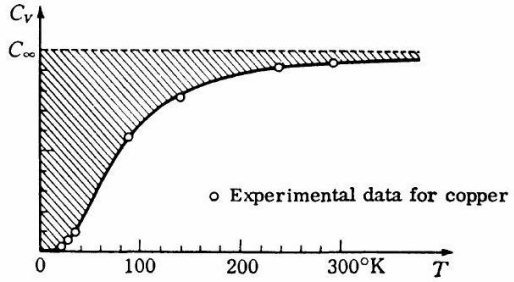


a length a. The units are joined so as to permit free rotation about the joints. Derive the relation between the tension X acting between both ends of the three-dimensional chain molecule and the distance L between the ends.
(Assume that the vibrational and other forms of energy are independent of the shape of the molecule.)

18. Derive Planck's law for heat radiation in a dispersive medium, the refractive index n of which depends on the frequency v of radiation.

19. Wave motions, having the dispersion formula (relation between the frequency ω and the wave number q) $\omega = Aq^n$, exist in a solid. They yield a specific heat because they are excited as thermal motion at high temperature. Show that the specific heat is proportional to $T^{3/n}$ at low temperature. (Hint: Follow the derivation of Debye's specific heat of solids or of the heat radiation.)

20. The figure shows the dependence of the heat capacity C_V of a solid at constant volume on the temperature. C_∞ at high temperature is the classical



value (Dulong-Petit's law). Show that the shaded area above the heat capacity curve in the figure corresponds to the zero-point energy.

21. Discuss the heat capacities of one-dimensional and two-dimensional crystals by following the three-dimensional Debye model discussed in example 3.

22. The potential energy of interatomic bonds in a solid of volume V (the energy assumed by the solid when all atoms are at rest in their respective equilibrium positions) is denoted by $\Phi(V)$. The normal frequencies of vibration performed by atoms near their equilibrium positions are expressed by $v_j(V)(j = 1, 2, ..., 3N - 6$, where N is the number of atoms composing the solid). It is assumed that the change of the normal frequencies accompanying
the change in the volume V can be expressed by

$$\frac{\partial \log v_j}{\partial \log V} = -\gamma \quad (j = 1, 2, ..., 3N - 6)$$

for all normal frequencies with a common constant $\gamma(> 0)$ (Grneisen's assumption). Show that the pressure of the solid is given by

$$p = -\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}V} + \gamma\frac{U}{V}$$

Explain the physical meaning of the first and the second term. (This equation of state is known as Mie-Grneisen's equation.) U is the part of internal energy depending on atomic vibrations.

Let it be assumed that

$$\Phi(V) = \frac{(V - V_0)^2}{2\kappa_0 V_0} \quad (\kappa_0 \text{ and } V_0 \text{ are constants })$$

Usually, γ is of the order of $1 \sim 3$ and $\kappa_0 C_V T/V_0 \ll 1$. (C_V is the heat capacity at constant volume: T is the absolute temperature.) Considering these relations, discuss the thermal expansion of solids at constant pressure $p = 0$.

23. Using expressions for the partition function of classical ideal gases, evaluate the state density $\Omega(E)$ by the transformation (2.6). For simplicity, the gas molecules are assumed to be of one kind. Ignore the internal degrees of freedom.

24. Evaluate the state density $\Omega(E)$ for a system composed of $N(N \gg 1)$ classical harmonic oscillators having a frequency ω by the inverse transformation (2.6). Determine its asymptotic expression by the saddle-point method. Derive Stirling's formula from it.

25. Two rigid dipoles are in thermal equilibrium, with the distance between their centers equal to R. Calculate the mean force acting between these dipoles. Examine this case at high temperatures.

[C]

26. A system S is in contact with a heat source R. By means of an appropriate device W (work source), an energy nE (n is a positive or negative constant) is supplied from W to R whenever an energy E is given from R to S. Show
that the canonical distribution for this system having such a special heat source is given by

$$\rho(E) \propto \exp\{-\beta(1 - n)E\}$$

27

Prove that the magnetic susceptibility of a system obeying classical mechanics and classical statistics is strictly equal to zero (Bohr-van Leeuwen's theorem). [Hint: Let the vector potential, from which the magnetic field can be derived be $\boldsymbol{A}$. The Hamiltonian for a system of charged particles in a magnetic field can be written as

$$\mathscr{H} = \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{2m_j}\left\{\boldsymbol{p}_j + \frac{e_j}{c}\boldsymbol{A}\left(\boldsymbol{r}_j\right)\right\}^2 + U\left(\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_N\right)\Bigg]$$

28

N particles on a line are subjected to an interaction potential expressible as a function of mutual separation alone. Treat this system classically. Prove that if only interactions between adjacent particles are taken into account, the relation between the pressure and the volume (distance L between the end particles) can be expressed by a simple single-valued function, and hence no peculiar phenomenon corresponding to a phase transition takes place. The order of arrangement of particles along the straight line is assumed to be unaltered.

29

The Hamiltonian of an electron in a magnetic field $\boldsymbol{H}$ is given by $\mathscr{H} = -\mu_{\mathrm{B}}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{H}$, where $\boldsymbol{\sigma}$ is Pauli's spin operator and μ_{B} stands for the Bohr magneton. Evaluate (i) the density matrix in the diagonalized representation of σ_z, (ii) the density matrix in the diagonalized representation of σ_x, and (iii) the average values of σ_z in these representations, the z-axis being taken along the field direction.

30

Evaluate the matrix elements of the density matrix, $\rho = \exp(-\beta\mathscr{H}), \mathscr{H} = p^2/2m + \frac{1}{2}m\omega^2q^2$ of a one-dimensional harmonic oscillator in the q-representation. Discuss, in particular, the limiting case of $\hbar\omega/kT = \beta\hbar\omega \ll 1$. [Hint: The eigenfunction $\psi_n(q)$ for the eigenvalue

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

is given by

$$\psi_n(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{H_n(\xi)}{\sqrt{2^n n!}} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}q$$

The Hermite polynomials $H_n(\xi)$ are defined as

$$H_n(\xi) = (-1)^n \mathrm{e}^{\xi^2}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right)^n \mathrm{e}^{-\xi^2} = \frac{\mathrm{e}^{\xi^2}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (-2\mathrm{i}u)^n \mathrm{e}^{-u^2+2\mathrm{i}\xi u}\,\mathrm{d}u$$

Use the last expression in the integral form.]

31.

Evaluate $\overline{q^2}$ and $\overline{p^2}$ from the density matrix in the q-representation obtained in the foregoing problem for a one-dimensional harmonic oscillator.

32.

Show that the q-representation of an (unnormalized) density matrix $\exp(-\beta\mathscr{H})$ for a Hamiltonian $\mathscr{H}(p,q)$ is given by

$$\langle q'|\,\mathrm{e}^{-\beta\mathscr{H}}\,|q''\rangle = \exp\left[-\beta\mathscr{H}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial q'}, q'\right)\right]\delta\left(q'-q''\right)$$

Here,

$$\mathscr{H}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial q'}}, q'\right)$$

is the q-representation of $\mathscr{H}$ and $\delta\left(q'-q''\right)$ is Dirac's delta function.
Apply the results to a free particle $\mathscr{H} = p^2/2m$ and evaluate the density matrix in the q-representation.

33.

A system is made up of N particles, the Hamiltonian being given by

$$\mathscr{H} = \sum \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_N)$$

The particles are assumed to be distinguishable. Calculate the $\boldsymbol{r}$-representation $\langle \boldsymbol{r}_1, ..., \boldsymbol{r}_N | \, \mathrm{e}^{-\beta\mathscr{H}} \, | \boldsymbol{r}_1'', ..., \boldsymbol{r}_N'' \rangle$ of the density matrix $\exp(-\beta\mathscr{H})$ for the system. Show that in the limit of $h \to 0$, the partition function $\mathrm{Tr}(\exp(-\beta\mathscr{H}))$ agrees with the classical value:

$$Z_{\mathrm{cl}} = \frac{1}{h^{3\bar{N}}} \int ... \int \exp\left[-\beta\mathscr{H}(\boldsymbol{p}_1, ..., \boldsymbol{r}_1, ...)\right] \mathrm{d}\boldsymbol{p}_1 ... \, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 ...$$

(Hint: Use the results of problem 32.)

13.6.8 Solutions 1 from Sect. 2 Kubo

1

From the definition (2.1) of the partition function, one has

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int \mathrm{e}^{-\beta E} E \Omega(E) \mathrm{d}E = -\frac{Z'}{Z} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z, \left(Z' = \frac{\partial Z}{\partial\beta}, \beta = \frac{1}{kT} \right) \tag{1}$$

Differentiating both sides with respect to β, one obtains

$$\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta} = -\frac{\partial^2}{\partial\beta^2} \log Z = -\frac{Z''}{Z} + \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2 = -\overline{E^2} + \bar{E}^2 = -\overline{(E-\bar{E})^2} \tag{2}$$

$$\frac{\partial^2\bar{E}}{\partial\beta^2} = -\frac{Z'''}{Z} + 3\frac{Z''}{Z}\frac{Z'}{Z} - 2\left(\frac{Z'}{Z}\right)^3 = \overline{E^3} - 3\overline{E^2}\bar{E} + 2\bar{E}^3 = \overline{(E-\bar{E})^3} \tag{3}$$

On the other hand,

$$\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta} = -kT^2 \frac{\partial\bar{E}}{\partial T} = -kT^2 C_V$$

$$\frac{\partial^2\bar{E}}{\partial\beta^2} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(-kT^2 C_V\right) = k^2 \left\{ T^4 \frac{\partial C_V}{\partial T} + 2T^3 C_V \right\}$$

Therefore, one is led to the equations given in the problem. In particular, for an ideal gas consisting of N monatomic molecules,

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT, \quad C_V = \frac{3}{2} Nk$$

Accordingly,

$$\frac{\overline{(E-\bar{E})^2}}{\bar{E}^2} = \frac{kT^2 C_V}{\bar{E}^2} = \frac{2}{3N}$$

$$\frac{(E-\bar{E})^3}{E^3} = \frac{2k^2T^3 C_V}{\bar{E}^3} = \frac{8}{9N^2}$$

2

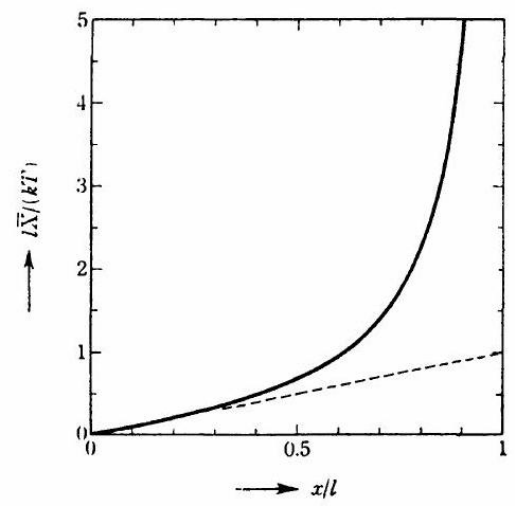
For a given distance x between the ends of the string, the position of the weight is specified by an azimuthal angle about the axis joining the ends of the string. The weight is $r = \frac{1}{2}\sqrt{l^2 - x^2}$ distant from the axis. The canonical momentum is $p_\varphi = mr^2 \, \mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}t$. When the weight rotates with an angular velocity $\omega = \mathrm{d}\phi/\mathrm{d}t$, one must balance the centrifugal force $mr\omega^2$ acting on it with the tension

$$X = \frac{mr\omega^2}{4r/x} = \frac{xp_\varphi^2}{4mr^4} \tag{1}$$

$$= \frac{2x}{l^2 - x^2} \cdot \frac{p_\varphi^2}{2mr^2}$$

applied to the ends of the string. Since the moment of inertia is mr^2, the kinetic energy is $p_\varphi/\left(2mr^2\right)$, the mean value of which is $\frac{1}{2}kT$ in accordance to the equipartition law (cf. example 1). Accordingly, the mean value of the tension to be applied to the ends of the string is caculated from (1) as

$$\bar{X} = \frac{x}{l^2 - x^2} kT \tag{2}$$



Alternative solution

The Hamiltonian $\mathscr{H}$ of this system is $\mathscr{H} = p_\varphi^2/\left(2mr^2\right) = 2p_\varphi^2/m\left(l^2 - x^2\right)$. Therefore, the partition function $Z = \iint \mathrm{e}^{-\mathscr{H}/kT}\, \mathrm{d}\varphi\, \mathrm{d}p_\varphi/h$ has a factor involving x, i.e., $Z \propto \left(l^2 - x^2\right)^{\frac{1}{2}}$. From $\bar{X} = -kT\partial \log Z/\partial x$ one can readily derive (2).

3. The z-axis used to measure the vertical position of particles is taken along the axis of the vessel. The translational Hamiltonian per particle is given by

$$\varepsilon_{\mathrm{trans}} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + mgz \tag{1}$$

where g is the gravitational constant; p_x, p_y and p_z are momenta conjugate to the coordinates, x, y, and z, respectively. The partition function for a single particle is given by

$$\begin{aligned} Z_{\mathrm{trans}} &= \frac{1}{h^3} \iint_\sigma \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y \int_0^\infty \mathrm{d}z \iint_{-\infty}^{\infty} \int \mathrm{d}p_x\, \mathrm{d}p_y\, \mathrm{d}p_z \mathrm{e}^{-\varepsilon_{\mathrm{trans}}/kT} \\ &= \frac{\sigma}{h^3} \int_0^\infty \mathrm{e}^{-zmg/kT}\, \mathrm{d}z \cdot (2\pi mkT)^{\frac{z}{2}} = \sigma \frac{kT}{mg} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \tag{2}$$

($z = 0$ at the bottom of the vessel; σ = cross section of the vessel). Therefore, the partition function and the Helmholtz free energy for N particles are

$$Z = \frac{1}{N!} \left(Z_{\mathrm{trans}}\right)^N = \frac{1}{N!} \left(\sigma \frac{kT}{mg}\right)^N \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N} \tag{3}$$

$$F = -kT \log Z = -NkT \log \left[\frac{\sigma kT\mathrm{e}}{Nmg} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \tag{4}$$

(The latter is equal to the free energy of an ideal gas in a cylindrical vessel of a cross section σ and a height kT/mg in the absence of the gravitational field.) The energy E and the heat capacity C_V are given by

$$E = kT^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T} = \frac{5}{2} NkT, \quad C_V = \frac{5}{2} Nk$$

The latter is greater than the heat capacity $C_V = \frac{3}{2}Nk$ of an ideal gas at constant volume, because with increasing temperature, molecules rise and increase the potential energy.

4. The gas is in thermal equilibrium with regard to the coordinate system rotating with an angular velocity ω. For simplicity, the internal structure of the gas molecules is disregarded. The mass center of a gas molecule is at x_j, y_j and z_j in the rotating coordinate system, the conjugate momenta are denoted by p_{xj}, p_{yj} and p_{zj}. The Hamiltonian in the rotating coordinate system is

$$\mathscr{H} = \sum_{j=1}^{N} \left\{ \frac{p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2}{2m} + \phi\left(x_j, y_j, z_j\right) \right\} - \omega \sum_{j=1}^{N} \left(x_j p_{yj} - y_j p_{xj}\right) \tag{1}$$

where N stands for the total number of molecules, m is the mass of a molecule, and ϕ is the potential due to the vessel wall.
where the z-axis is taken along the axis of the cylinder. The summation in the second term of the right-hand side of (1) is the z-component of the total angular momentum of gas molecules. The density of gas molecules at a point, x, y and z, or r, φ and z in cylindrical coordinates, is given by

$$\begin{aligned} \rho(x,y,z) &= m \sum_{j=1}^{N} \delta\left(x - x_j\right) \delta\left(y - y_j\right) \delta\left(z - z_j\right) \\ &= m \sum_{j=1}^{N} \delta\left(r - r_j\right) \delta\left(\varphi - \varphi_j\right) \frac{1}{r} \delta\left(z - z_j\right) \end{aligned} \tag{3}$$

Here, δ is Dirac's delta function. By use of the Hamiltonian (1), (3) is averaged over the canonical distribution (1.70a) to obtain the required density distribution. First, the partition function (1.71a) is calculated as

$$\begin{aligned} Z =& \frac{1}{N! h^3} \prod_{j=1}^{N} \int_0^L \mathrm{d}z_j \int_0^R r_j \, \mathrm{d}r_j \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi_j \iint_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty} \mathrm{d}p_{xj} \, \mathrm{d}p_{yj} \, \mathrm{d}p_{zj} \times \\ & \times \exp\left\{ -\frac{p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2}{2mkT} + \frac{\omega}{kT}\left(x_j p_{yj} - y_j p_{xj}\right) \right\} \\ =& \frac{1}{N!} \left[\int_0^L \mathrm{d}z \int_0^R r \, \mathrm{d}r \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT} \right) \right]^N \\ =& \frac{1}{N!} \left[\pi R^2 L \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2kT}{m\omega^2 - \frac{R^2}{}} \left\{ \exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \right) - 1 \right\} \right]^N \end{aligned} \tag{4}$$

In calculating the average value of (3), the integral over momenta is the same as before. Therefore,

$$\begin{aligned} \bar{\rho} =& \frac{1}{ZN!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \prod_{j=1}^{N} \int_0^L \mathrm{d}z_j \int_0^R r_j \, \mathrm{d}r_j \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi_j \exp\left(\frac{m\omega^2 r_j^2}{2kT} \right) \times \\ & \times \sum_{i=1}^{N} m \frac{\delta\left(r - r_i\right)}{r_i} \delta\left(\varphi - \varphi_i\right) \delta\left(z - z_i\right) \\ =& \frac{1}{ZN!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} Nm \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT} \right) \times \\ & \times \left[\pi R^2 L \frac{2kT}{m\omega^2 R^2} \left\{ \exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT} - 1 \right) \right\} \right]^{N-1} \end{aligned} \tag{5}$$

Here $\bar{\rho} = 0$, when the point (r, φ, z) is outside the cylinder. Introducing (4) into (5), one has
$\overline{\rho(x,y,z)} = \frac{Nm}{\pi R^2 L} - \frac{\exp\left\{ \frac{m\omega^2}{2kT}\left(x^2+y^2\right) \right\}}{\frac{2kT}{m\omega^2 R^2}\left\{ \exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \right) - 1 \right\}}, \left(x^2 + y^2 \leqq R^2, 0 \leqq z \leqq L\right)$.
Note: Note that $-\left(\frac{1}{2} m\omega^2\right)\left(x^2 + y^2\right)$ appearing in (4) and (6) is the potential
of the centrifugal force. In the classical treatment, Coriolis' force does not affect the statistical properties.
5. This is an application of example 1. Let ε be rewritten as a function of momenta. Then

$$\varepsilon = c\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + (mc)^2} \tag{1}$$

Therefore, $\partial\varepsilon/\partial p_i = c^2 p_i/\varepsilon$. According to example 1 (i) with ε in place of $\mathscr{H}$, one has

$$\overline{p_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_j}} = \overline{\frac{c^2 p_i p_j}{\varepsilon}} = \delta_{ij} kT \tag{2}$$

By expressing p_i in terms of ε and v_i, one has

$$\overline{m v_i v_j / \sqrt{1-(v/c)^2}} = \delta_{ij} kT \tag{3}$$

The required relation is obtained if one puts $i = j$.

6. Equations already verified in example 1

$$\overline{q_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_j}} = kT\delta_{ij}, \quad X_j = -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_j}$$

evidently lead to

$$\sum_{j=1}^{3N} \overline{q_j X_j} = -3NkT \tag{1}$$

It is assumed that conditions are satisfied for the term integrated by partial integration to vanish.

In order to prove the second relation, note that X_j is made up of two parts: one derived from the intermolecular potential U and the other due to the potential of the vessel wall. The latter is denoted by F_j.

$$X_j = -\frac{\partial U}{\partial q_j} + F_j \tag{2}$$

F_j is the component of force exerted by the wall on a molecule along the q_j direction. It is appreciable only when the molecule having the coordinate q_j, is close to the wall. N position vectors, $r_1, r_2, \ldots, r_N$, are used in place of $q_1, q_2, \ldots, q_{3N}$. Correspondingly, $F_1, F_2, \ldots, F_{3N}$ are rewritten as $\boldsymbol{F}_1, \boldsymbol{F}_2, \ldots, \boldsymbol{F}_N$. By this change of notation, one has

$$\overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j F_j} = \overline{\sum_{s=1}^{N} \boldsymbol{r}_s \cdot \boldsymbol{F}_s} \tag{3}$$

When $\boldsymbol{r_s}$ is on the wall surface, $-\boldsymbol{F_s}$ gives the force exerted by molecule $\boldsymbol{s}$ on the wall. When the force is summed up and averaged, it gives the pressure exerted on the wall surface by the gas. Therefore, one has

$$\overline{\sum_{s=1}^{N} \boldsymbol{r}_s \cdot \boldsymbol{F}_s} = \iint \boldsymbol{r} \cdot (-p\boldsymbol{n}) \mathrm{d}f = -p \iiint \operatorname{div} \boldsymbol{r} \ \mathrm{d}V = -3pV \tag{4}$$

(cf. alternative solution of example 1 in Chapter 1)

$$\sum_{j=1}^{3N} \overline{q_j X_j} = \sum_{s=1}^{N} \overline{\boldsymbol{r}_s \cdot \boldsymbol{F}_s} - \sum_{j=1}^{3N} \overline{q_j} \overline{\frac{\partial U}{\partial q_j}}$$

Finally, expressions (1) and (2) are substituted into this last relation.

Alternative solution

See the hint and solution for problem 12 in Chapter 4.

7. The number of modes of stationary electromagnetic waves (ranging over angular frequencies between ω and $\omega + \mathrm{d}\omega$) in a box of volume V can be calculated from (1) in the solution of example 4 as

$$Vg(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3} \ \mathrm{d}\omega$$

When the whole range of frequencies is considered, the free energy $F(V,T)$ may be calculated, in a similar manner to the derivation of (3) in the solution to example 3, as

$$F(V,T) = -kT \log Z = kT \int_0^\infty \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \ \mathrm{d}\omega \cdot \log\left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$

where Z = partition function. Therefore, one has

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -kT \int_0^\infty \frac{\omega^2 \, \mathrm{d}\omega}{\pi^2 c^3} \log\left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$

By partial integration,

$$p = -kT \frac{\omega^3}{3\pi^2 c^3} \log\left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\Big|_0^\infty + kT \int_0^\infty \frac{\omega^3 \, \mathrm{d}\omega}{3\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar}{2kT} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}$$

$$= \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \left\{ \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT} - 1} \right\} = \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 \, \mathrm{d}\omega}{\pi^2 c^3} \varepsilon(\omega, T) = \frac{1}{3} u$$

Here, $\varepsilon(\omega, T)$ is the mean energy of a single oscillator of frequency ω, and hence u is the total energy of radiation per unit volume.

Alternative solution

The derivation is simple by use of $p = -(\partial U/\partial V)_s$ (problem 12 in Chapter 1). The frequency and wave number of an electromagnetic wave are related by $\omega = cq$. For a given mode $(q_x, q_y, q_z) = (\pi/L)\,(n_x, n_y, n_z)$ (n_x, n_y, and n_z are integers), q is proportional to L^{-1}. During an adiabatic change of V, the frequency ω of each mode changes in proportion to L^{-1}. Accordingly, for each mode,

$$\varepsilon \propto \hbar\omega \propto L^{-1} \propto V^{-t}$$

Therefore,

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial V} = -\frac{1}{3}\frac{\varepsilon}{V}, \quad \text{thus} \quad p = \frac{1}{3}\frac{U}{V} = \frac{1}{3}u$$

13.6.9 Solutions 2 from Sect. 2 Kubo

8

Let the total energy emitted per unit time from a surface element $\mathrm{d}S$ of a black body at T be denoted by $J \, \mathrm{d}S$. Then one has

$$J = \int_0^\infty \mathrm{d}\omega \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{1}{2}\pi} J(\omega, T, \theta) \sin\theta \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\varphi$$

$$= \frac{1}{2} c \int_0^\infty u(\omega, T) \mathrm{d}\omega \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \cos\theta \sin\theta \, \mathrm{d}\theta$$

$$= \frac{1}{4} c \int_0^\infty u(\omega, T) \mathrm{d}\omega. \tag{1}$$

Calculations performed in deriving (9) of the solution to example 4 yield

$$J = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \cdot c^2 \hbar^3} = 5.672 \times 10^{-5} \text{erg cm}^{-2}\text{sec}^{-1}\text{deg}^{-4} \tag{2}$$

The constant σ is known as Stefan-Boltzmann's constant.
Since a cube of 1 cm edge length has a surface area of 6 cm^2, the energy emitted per unit time from a black body at temperature T to its environment is given by

$$W(T) = 6 \times 5.672 \times 10^{-5} \times T^4 = 3.403 \times 10^{-4} \times T^4 \text{ergsec}^{-1} \tag{3}$$

This amount of energy is completely absorbed by the surrounding wall, which in turn emits heat radiation as a black body at 300°K. The heat radiation emitted by the wall is partly absorbed by the central black body, the amount being equal to the energy the central black body would emit if
it were at 300°K. This is evident from considerations on thermal equilibrium. Accordingly, the net energy loss of the central black body per unit time is given by

$$W(T) - W\,(300^\circ K) = 3.403 \times 10^{-4} \times \left(T^4 - 300^4\right) \text{ergsec}^{-1}. \tag{4}$$

Unless this amount of energy is supplied to the black body, one cannot maintain the black body at T. Put $T = 500, 800$ and 1000°K to obtain the answer:

$$\begin{aligned}
&W\,(500^\circ\text{K}) - W\,(300^\circ\text{K}) = \\
&= 3.40 \times 10^{-4} \times \left(500^4 - 300^4\right) = 1.850 \text{ joule sec}^{-1} \ (= \text{watt}\ ), \\
&W\,(800^\circ\text{K}) - W\,(300^\circ\text{K}) = \\
&= 3.40 \times 10^{-4} \times \left(800^4 - 300^4\right) = 13.64 \text{ joule sec}^{-1} \ (= \text{watt})\ , \\
&W\,(1000^\circ K) - W\,(300^\circ K) = \\
&= 3.40 \times 10^{-4} \times \left(1000^4 - 300^4\right) = 33.8 \text{ joule sec}^{-1} (= \text{ watt}\ ).
\end{aligned}$$

DivertisSEMENT 6

Negative temperature: What is the reason for the requirement that the temperature must be positive? If the temperature T is negative, a canonical distribution function will be infinite for $E \to \infty$, which looks surely absurd. Physical systems in the real world have those structures which assure positive values of temperature. Thermodynamics indeed is based upon this fact. The logical construction of statistical mechanics by means of probability theory is general, but it yields thermodynamics only when it is applied to normal systems in the sense mentioned in § 1.6.

Apart from reality, one may imagine systems which are not normal. A system can be abnormal if its energy levels E are bounded from above as well as from below. An example of this has been given in the spin system as treated in example 5 and problem 35, Chapter 1. However, a real physical system consists of a number of particles which have kinetic energy of translational motion or of oscillation. As a result, E, the energy of such a system, has no upper bound but certainly has a lower bound. For example, the electron in a hydrogen atom feels the potential $-e^2/r$, but it can never be at rest at the origin $r = 0$. The reason for this is of course the uncertainty principle of quantum mechanics i.e. $\Delta p \Delta x \geqq h$, which would then make $\Delta p = 0$ and accordingly the kinetic energy infinite. This statement may be made quite generally: namely, there should exist a lowest value of energy for any real system because of the uncertainty principle. More rigorously speaking, this statement depends on the nature of the interaction potential of particles. But there seems to be no interaction present in the real world which violates the above assertion of the existence of a lowest level.
It must be observed, therefore, that the validity of thermodynamics
implicitly rests upon the microscopic structure of matter and upon the quantum-mechanical laws which govern the microscopic world.

Thus, a negative temperature can never exist in equilibrium states. It is, however, possible to create it in certain transient processes. Suppose that spins are aligned by a magnetic field and then the magnetic field is suddenly reversed in its direction. If the spins cannot follow the magnetic field, there must be more spins in higher Zeeman levels with respect to the new field than in the lower levels. If this distribution is described by a canonical distribution, the temperature must be negative. Therefore, by this reversal of the magnetic field the spin system will be put in a state of negative temperature. Other degrees of freedom of the system must be at the original temperature which is positive, as usual. If the spins have no interaction with such degrees of freedom, the spin system remains in such a negative temperature state. In reality, a certain degree of interaction must be present, and this drives the whole system to a new equilibrium, so that the spin temperature must approach a final positive value. Temperature may more conveniently be measured by $1/T$. Then negative temperatures continue smoothly to change to positive temperatures. In this sense, negative temperatures are hotter than positive temperatures.

Purcell and Pound, Phys. Rev. 81 (1951) 279, see also N. F. Ramsey, Phys. Rev. 103 (1956) 20, performed an experiment to create a state of negative temperature for nuclear spins in LiF. The concept of negative temperature has become more popular in recent times, particularly in connection with masers.

9. Consider a unit volume. Its energy in a magnetic field H is given by

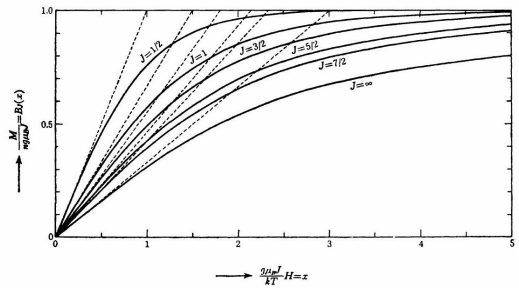


Fig. 2.10.

$$E = -MH = -g\mu_{\mathrm{B}} H \sum_{i=1}^{n} m_i \tag{1}$$

Here, m_i stands for the magnetic quantum number of the i-th particle and M is the total magnetic moment. The partition function Z is given by

$$\begin{aligned} \mathrm{Z} &= \sum_{m_1=-J}^{J} \cdots \sum_{m_n}^{J} \exp(\beta M H) \\ &= \prod_{j=1}^{n} \left\{ \sum_{m_j=-J}^{J} \exp\left(\beta g \mu_{\mathrm{B}} H m_i\right) \right\} \quad (\beta = 1/kT) \\ &= \left\{ \sinh\left(\beta g \mu_{\mathrm{B}} H \frac{2J+1}{2}\right) / \sinh\left(\frac{1}{2}\beta g \mu_{\mathrm{B}} H\right) \right\}^n \end{aligned} \tag{2}$$

where use is made of the relation

$$\sum_{k=-n}^{n} x^k = x^{-n} \sum_{l=0}^{2n} x^l = \frac{\left(x^{2n+1}-1\right)}{x^n(x-1)} = \frac{x^{n+\frac{1}{2}} - x^{-n-\frac{1}{2}}}{x^{\frac{1}{2}} - x^{-\frac{1}{2}}}$$

The mean magnetization is given by

$$\bar{M} = kT \frac{\partial}{\partial H} \log Z = n g \mu_{\mathrm{B}} J \cdot B_J\left(\frac{g \mu_{\mathrm{B}} J H}{kT}\right) \tag{3}$$

where

$$\begin{aligned} B_J(x) &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \log \left\{ \sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) / \sinh\frac{x}{2J} \right\} \\ &= \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{x}{2J} \end{aligned} \tag{4}$$

is called the Brillouin function. Since for $x \ll 1$,

$$B_J(x) \cong \frac{J+1}{3J} x$$

one has

$$\bar{M} = n \frac{J(J+1) g^2 \mu_{\mathrm{B}}^2}{3kT} H, \quad \chi = \frac{\partial \bar{M}}{\partial H} = n \frac{J(J+1) g^2 \mu_{\mathrm{B}}^2}{3kT} \tag{5}$$

for $g \mu_{\mathrm{B}} J H/(kT) \ll 1$. For $J = \frac{1}{2}, B_{\frac{1}{2}}(x) = \tanh x$. Therefore, (5) leads to

$$\chi = n g^2 \mu_{\mathrm{B}}^2 / 4kT \tag{6}$$

At the limit of $J \to \infty$ and $g \mu_{\mathrm{B}} J \to \mu_0$,

$$B_\infty(x) = \coth x - 1/x = L(x) \tag{7}$$

Therefore, (3) and (5) lead to

$$\bar{M} = n \mu_0 L \frac{\mu_0 H}{k} T^-, \quad \chi = \frac{n \mu_0^2}{3kT} \tag{8}$$

Note 1: $\mu_{\mathrm{B}} = eh/(2mc)$ is referred to as the Bohr magneton and g is called Land's g factor. For a single electron, $g \sim 2$ and $J = \frac{1}{2}$. In general, the magnetic moments in paramagnetic substances are attributable to electron spin and the orbital motion of electrons. J assumes integral or half-integral values. Also, g depends on the substance.
Note 2: Equation (5) expresses Curie's law ((1.21) in Chapter 1). Fig. 2.10 illustrates (3).
Note 3: Here, particles are assumed to be capable of taking various magnetic quantum states independently. This is valid when the particles exist separately (for instance, as separate ions in crystals) or when they obey Boltzmann statistics in gases (see the next problem). However, it does not apply to degenerate gases (cf. example 2 and problem 3 in Chapter 4).
10. An adsorption center having no adsorbed molecule on it is referred to as state 0, and that having a molecule of energy ε_i is denoted by i. Each of N_0 such centers can assume any of the states $0, 1, 2, \ldots$ independently of others. The absolute activity being expressed by λ, the grand partition function is given by

$$\bar{\Xi} = \left[1 + i \sum_{i=1}^{\infty} \exp\left(-\varepsilon_i/kT\right)\right]^{N_0} = (1+\lambda a)^{N_0} \tag{1}$$

where

$$a = \sum \exp\left(-\varepsilon_i / kT\right)$$

For a given $\lambda = \exp(\mu/kT)(\mu = \text{chemical potential})$, the mean N is given by

$$N = \lambda \frac{\partial \log \Xi}{\partial \lambda} = N_0 \frac{\lambda a}{1 + \lambda a}, \quad \text{thus} \quad \lambda a = \frac{N}{N_0 - N}$$

$$\text{and} \quad \mu = kT \left[\log \frac{N}{N_0 - N} - \log a \right].$$

Note: By expanding (1), one has

$$\Xi = \sum_N \frac{N_0! a^N}{N!\,(N_0 - N)!} \lambda^N = \sum_N Z_N \lambda^N$$

Therefore,

$$\mathrm{Z}_N = \frac{N_0!}{N!\,(N_0 - N)!} a^N$$

This can be obtained directly. μ can now be calculated as $-kT\partial \log Z_N / \partial N = \mu$.

11. According to classical statistics, the partition function of an ideal gas consisting of N_g molecules each having a partition function $z_\mathrm{g}(T, V)$ is given by

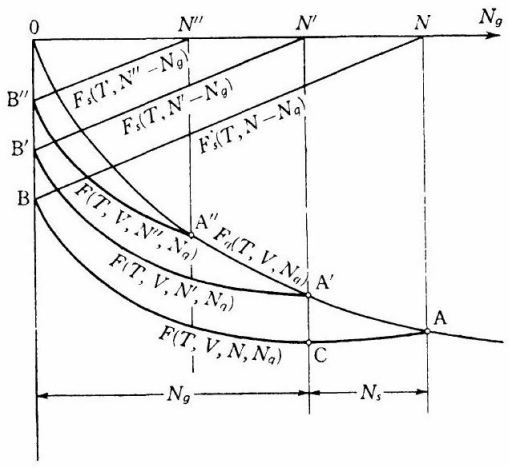
$$Z_\mathrm{g}\left(T, V, N_\mathrm{g}\right) = \frac{\left\{z_\mathrm{g}(T, V)\right\}^{N_\mathrm{g}}}{N_\mathrm{g}!}$$

Accordingly, by use of Stirling's formula the Helmholtz free energy of the gas phase is calculated as

$$F_\mathrm{g}\left(T, V, N_\mathbf{g}\right) = -kT \log Z_\mathrm{g} = -kTN_\mathrm{g} \left\{\log z_\mathrm{g}(T, V) - \log N_\mathrm{g} + 1\right\} \tag{1}$$

On the other hand, the partition function of the solid phase is given by $Z_\mathrm{s}\left(T, N_\mathrm{s}\right) = \left[z_\mathrm{s}(T)\right]^{N_\mathrm{s}}$. Therefore, the Helmholtz free energy of the solid phase is given by

$$F_\mathrm{s}\left(T, N_\mathrm{s}\right) = -kT \log Z_\mathrm{s} = -kTN_\mathrm{s} \log z_\mathrm{s}(T) \tag{2}$$



The most probable distribution $(N_\mathrm{g}, N_\mathrm{s})$ corresponding to thermal equilibrium is determined by

$$F\left(T, V, N, N_\mathrm{g}\right) = F_\mathrm{g}\left(T, V, N_\mathrm{g}\right) + F_\mathrm{s}\left(T, N_\mathrm{s}\right) = \min \tag{3}$$

as in the solution to example 9 in Chapter 1. The total number of atoms in the vessel is $N = N_\mathrm{g} + N_\mathrm{s}$, since the gas molecules are monatomic. This number is kept constant. Therefore, from (1), (2) and (3), one has thus

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial N_\mathrm{g}}\right)_{T,V,N} = -kT \left\{\log \frac{z_\mathrm{g}(T, V)}{N_\mathrm{g}} - \log z_\mathrm{s}(T)\right\}$$

$$N_\mathrm{g} = \frac{z_\mathrm{g}(T, V)}{z_\mathrm{s}(T)} \tag{4}$$

At a given temperature T, F_s is proportional to $N_s = N - N_g$ in accordance to (2). Hence, F_s plotted against N_g gives a straight line. Its inclination is determined by $z_s(T)$, which is constant at constant temperature. F_s is equal to zero at $N_g = N$. This point moves with N even at constant T. Because $z_g(T,V)/V$ is of the order of 10^{25} or more for common gases at room temperature, $z_g(T,V)/N_g \gg 1$. According to (1), the slope of the plot of F_g decreases with increasing N_g. The shape of the curve is determined by $z_g(T,V)$, i.e., by fixing both T and V. The free energy F of the entire system as given by (3) is the sum of F_s and F_g. The curve of F coincides with F_s at $N_g = 0$ and with F_g at $N_g = N$. The figure illustrates the general trend of the curves F_s, F_g and F for the total number of atoms equal to N, N' or N''. The slope of the curve F_g decreases with increasing N_g and hence becomes less than that of F_s for sufficiently large $N_g = N$. Accordingly, the curve AB of F has a minimum at C, the N_g value of which is given by (4). When the total number of atoms is as small as N'', the slope of F_g is steep. Indeed, it is always steeper than the slope of F_s for $N_g \leqslant N''$. In this case, no minimum appears on the curve F. Since F is smallest at $N_g = N''$, the corresponding state is realized as the state of thermal equilibrium in the vessel. In other words, only the gas phase exists in the volume V at T, because the number of atoms in the vessel is small. At the point A′, the slope of F_g is equal to that of F_s (with the opposite sign). The number of atoms corresponding to this point is denoted by N'. For $N \geq N'$, a minimum ($N_g \leqslant N$) appears and the solid is deposited. Accordingly, from (4) the condition for the formation of a solid phase is given by

$$N \geqq \frac{z_g(T,V)}{z_s(T)} \tag{5}$$

After the appearance of the solid phase, the increase of N leads only to the increase of N_g (growth of the solid), N_g being maintained at a value given by (4).
Note: The probability that, among the total of N atoms, N' atoms are in the gas phase and $N - N'$ atoms are in the solid phase is given by

$$\mathrm{Z_g}\,(T,V,N')\,Z_s\,(T,N-N') = \frac{1}{N'!} z_g^{N'} z_s^{N-N'} = z_s^N \left(\frac{z_g}{z_s}\right)^{N'} /N'!$$

This is proportional to $A^{N'}/N'!\,(A = z_g/z_s)$. The condition for its being a maximum is (3), while (4) is the corresponding value of N' or N_g. When $N < N_g$, this maximum is not realized. The largest value of the probability is at $N' = N$ (all the molecules are in the gas phase).
12. By assumption, the partition function of this solid composed of N_s atoms is given by

$$Z_s = \mathrm{e}^{N_s\varphi/kT} \left\{2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right\}^{-3N_s} = \left[\mathrm{e}^{\varphi/kT} / \left\{2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right\}^3\right]^{N_s} \tag{1}$$

(An atom in the solid is stabilized by an energy φ compared with a free atom.) On the other hand, the partition function of the gas is

$$Z_{\mathbf{g}} = \frac{1}{N_{\mathbf{g}}!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N_{\mathbf{g}}} V^{N_{\mathbf{g}}}$$

Therefore, as in the foregoing problem, the condition that $Z_s\,(N_s)\,Z_g\,(N_g) = \max.$ under condition that $N_s + N_g =$ constant (or that the total free energy is minimum) yields

$$N_g = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \frac{\mathrm{e}^{\varphi/kT}}{[2\sinh(\hbar\omega/2kT)]^3}$$

Introducing this into $p = N_g kT/V$, one has

$$p = kT\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^3 \mathrm{e}^{-\varphi/kT}$$

13

When N_α monomeric units of the chain molecule are in the α state and $N_\beta\,(= N - N_\alpha)$ units are in the β state, the energy and the length of the molecule are given by

$$E\,(N_\alpha, N_\beta) = N_\alpha E_\alpha + N_\beta E_\beta, \quad L\,(N_\alpha, N_\beta) = N_\alpha a + N_\beta b \tag{1}$$

As in (1.76), the canonical ensemble for the molecule under tension X applied between both ends of the molecule gives the probability

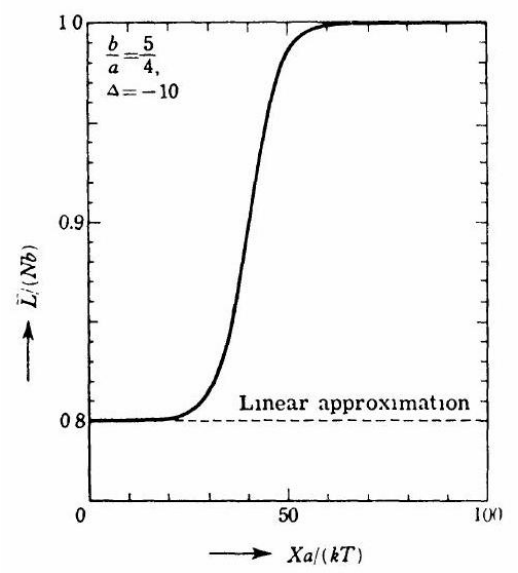
$$P\,(N_\alpha, N_\beta) = \exp\left[-\frac{1}{kT}\left\{E\,(N_\alpha, N_\beta) - X \cdot L\,(N_\alpha, N_\beta)\right\}\right] /Y(X,T) \tag{2}$$

for one of the states specified by N_α and N_β. The number of states having the same N_α and N_β is $N!/N_\alpha!N_\beta$!or the number of ways in which the states α and β are allotted to N monomeric units. Accordingly, the partition function Y is given by

$$Y = \sum_{N_\alpha=0}^{N} \frac{N!}{N_\alpha!N_\beta!} \exp\left[-\frac{E\left(N_\alpha, N_\beta\right) - X \cdot L\left(N_\alpha, N_\beta\right)}{kT}\right]$$
$$= \left(\mathrm{e}^{(Xa-E_\alpha)/kT} + \mathrm{e}^{(Xb-E_\beta)/kT}\right)^N \tag{3}$$

Therefore, the mean of the molecular lengths L is calculated as

$$\bar{L} = kT\left(\frac{\partial \log Y}{\partial X}\right)_{T,N}$$
$$= N\left(a\mathrm{e}^{(Xa-E_\alpha)/kT} + b\mathrm{e}^{(Xb-E_\beta)/kT}\right) / \left(\mathrm{e}^{(Xa-E_\alpha)/kT} + \mathrm{e}^{(Xb-E_\beta)/kT}\right) \tag{4}$$



This gives the dependence of the molecular length on tension. In particular, when the tension is weak (Xa and Xb are sufficiently small compared with kT), one has

$$\bar{L} \cong \frac{a + b\mathrm{e}^{\Delta}}{1 + \mathrm{e}^{\Delta}} + \frac{X}{kT}\left\{\frac{a^2 + b^2\mathrm{e}^{\Delta}}{1 + \mathrm{e}^{\Delta}} - \left(\frac{a + b\mathrm{e}^{\Delta}}{1 + \mathrm{e}^{\Delta}}\right)^2\right\} \tag{5}$$

by ignoring terms involving higher powers than X. Here $\Delta = \left(E_\alpha - E_\beta\right)/kT$. Note: The chain molecule treated in this problem presents a simplified model for keratin molecules in wool. It is presumed that this is the mechanism underlying the elasticity of wool.

Note: One may consider that the energy of a monomeric unit is $E_\alpha - Xa$ or $E_\beta - Xb$ depending on whether the unit is in the α or β state. By this reasoning, one can immediately write the last expression in (3) for the partition function of N independent units. In fact, it is unnecessary to be bothered with the number of states $N!/N_\alpha!N_\beta!$. This short cut is a merit of the use of the general canonical distribution. The readers are advised to become familiar with this way of reasoning.

14. The differential equation in question indicates that $\log Z$ is an extensive quantity. When x identical systems are assembled at a temperature T, the partition function of the resulting system is given by the partition function of a single system raised to the x-th power, provided that each component system is almost independent of others. Since the number of particles in the resultant is xN and the volume is xV, one has

$$Z(xN, xV, T) = [Z(N, V, T)]^x \tag{1}$$

Taking the logarithms of both sides and differentiating them partially with x, one is led to

$$\left\{N\frac{\partial}{\partial(xN)} + V\frac{\partial}{\partial(xV)}\right\}\log Z(xN, xV, T) = \log Z(N, V, T)$$

The required equation can be obtained if x on the left-hand side is put equal to 1.

Note: Since $F = -kT\log Z$ is the Helmholtz free energy, the pressure p and the chemical potential μ are given

by $p = -(\partial F/\partial V)_{N,T}$, and $\mu = (\partial F/\partial N)_{V,T}$, respectively. On the other hand, since the Gibbs free energy, $F + pV$, is $N\mu$ for a one-component system, the following relation holds:

$$F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} V = N\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} \tag{2}$$

Rewriting this, one gets the differential equation in question.

15. Let the partition functions for the phases I and it having N'_A and N''_A particles of A, N'_B and N''_B particles of B, and so on, respectively, be denoted by $Z_{\mathrm{I}}(N'_A, N'_B, \ldots)$ and $Z_{\mathrm{II}}(N''_A, N''_B, \ldots)$. Then the most probable distribution subject to the conditions that

$$N'_A + N''_A = N_A = \text{ const. }, \quad N'_B + N''_B = N_B = \text{ const. }, \ldots$$

is determined by making $Z_{\mathrm{I}}(N'_A, \ldots) Z_{\mathrm{II}}(N''_A, \ldots)$ a maximum or by

$$\delta \log(\mathrm{Z_I Z_{II}}) = \frac{\partial \log Z_{\mathrm{I}}}{\partial N'_A}\delta N'_A + \frac{\partial \log Z_{\mathrm{II}}}{\partial N''_A}\delta N''_A = 0, \quad \delta N'_A + \delta N''_A = 0$$

This condition is

$$\frac{\partial \log Z_{\mathrm{I}}}{\partial N'_A} = \frac{\partial \log Z_{\mathrm{II}}}{\partial N''_A}, \ldots \tag{1}$$

On the other hand, since the relation between grand partition functions, $\Xi_{\mathrm{I}}(\lambda'_A, \ldots), \Xi_{\mathrm{II}}(\lambda''_A, \ldots)$, and partition functions, $Z_{\mathrm{I}}, Z_{\mathrm{II}}$, is given by (2.27), (1) is nothing but $\lambda'_A = \lambda''_A = \lambda_A, \ldots$ Since (2.26) holds for each phase in addition, one has

$$N'_A : N''_A = \lambda_A \frac{\partial \log \Xi_{\mathrm{I}}}{\partial \lambda_A} : \lambda_A \frac{\partial \log \Xi_{\mathrm{II}}}{\partial \lambda_A} = \frac{\partial \log \Xi_{\mathrm{I}}}{\partial \lambda_A} : \frac{\partial \log \Xi_{\mathrm{II}}}{\partial \lambda_A}$$

7

The part of the partition function of an oscillator originating from the potential function $V(q)$ is

$$z = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-V(q)/kT}\, \mathrm{d}q = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cq^2}{kT}\right) \exp\left(\frac{gq^3 + fq^4}{kT}\right) \mathrm{d}q \tag{1}$$

Since the coefficients g and f are small, the integral is largely determined by the first exponential function, which is appreciable only in the range $q^2 \lesssim kT/c$. In this range, $g|q|^3/kT \lesssim g\sqrt{kT}/(2c)^{\frac{3}{2}} \ll 1$, and $f|q|^4/kT \lesssim fkT/(2c)^2 \ll 1$. Therefore, the second exponential function in (1) can be expanded:

$$\begin{aligned}
z &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cq^2}{kT}\right) \left\{1 + \frac{gq^3 + fq^4}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{gq^3 + fq^4}{kT}\right)^2 + \ldots\right\} \mathrm{d}q \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cq^2}{kT}\right) \left\{1 + \frac{fq^4}{kT} + \frac{1}{2}\frac{g^2q^6}{(kT)^2} + \ldots\right\} \mathrm{d}q \\
&= \sqrt{\frac{\pi kT}{c}} \left\{1 + \frac{3}{4}\frac{f}{kT}\left(\frac{kT}{c}\right)^2 + \frac{115}{2}\frac{g^2}{(kT)^2}\left(\frac{kT}{c}\right)^3 + \ldots\right\} \\
&= \sqrt{\frac{kkT}{c}} \left(1 + \frac{3fkT}{4}\frac{15}{c^2} + \frac{15}{16}\frac{g^2kT}{c^3} + \ldots\right).
\end{aligned} \tag{2}$$

The contribution to the internal energy per oscillator is

$$\begin{aligned}
u &= kT^2 \frac{\partial \log z}{\partial T} = kT^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left[\frac{1}{2}\log\frac{\pi kT}{c} + \log\left\{1 + \frac{3}{4}\left(\frac{f}{c^2} + \frac{5g^2}{4}\frac{c^3}{c}\right)kT + \ldots\right\}\right] \\
&= \frac{1}{2}kT + kT^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left\{\frac{3}{4}\left(\frac{f}{c^2} + \frac{5}{4}\frac{g^2}{c^3}\right)kT + \ldots\right\} \\
&= \frac{1}{2}kT + \frac{3}{4}\left(\frac{f}{c^2} + \frac{5g^2}{4c^3}\right)(kT)^2 + \ldots
\end{aligned} \tag{3}$$

Accordingly, the contribution to the heat capacity per oscillator is given by

$$C = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{k}{2} + \frac{3}{2}k\left(\frac{f}{c^2} + \frac{5}{4}\frac{g^2}{c^3}\right)kT + \cdots \tag{4}$$

The first term in (3) as well as (4) is the value for a harmonic oscillator, while the second term is due to anharmonicity.

The mean value of q is finite because $V(q)$ is not an even function of q:

$$\begin{aligned}
\bar{q} &= \frac{1}{z}\int_{-\infty}^{\infty} q\mathrm{e}^{-V(q)/kT}\,\mathrm{d}q \\
&= \frac{1}{z}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cq^2}{kT}\right) q\left\{1 + \frac{gq^3 + fq^4}{kT} + \frac{1}{2}\frac{g^2q^6}{(kT)^2} + \cdots\right\}\mathrm{d}q \\
&= \frac{1}{z}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cq^2}{kT}\right)\left(\frac{gq^4}{kT} + \cdots\right)\mathrm{d}q \\
&= \frac{1}{z}\sqrt{\frac{\pi kT}{c}}\left(\frac{3}{4}\frac{gkT}{c^2} + \cdots\right) = \frac{3}{4}\frac{gkT}{c^2} + \cdots
\end{aligned} \tag{5}$$

The proportionality of q to T indicates that the position of the oscillator shifts as in thermal expansion.

17. Segments are numbered as $1, \cdots, N$ in sequence from one end. The state of the i-th segment is specified by its direction, θ_i and φ_i. (A line connecting the two ends of the molecule is chosen as the polar axis of polar coordinates.) For a given molecular shape, the number of microscopic states of the whole molecule is proportional to the product

$$\prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}\omega_i$$

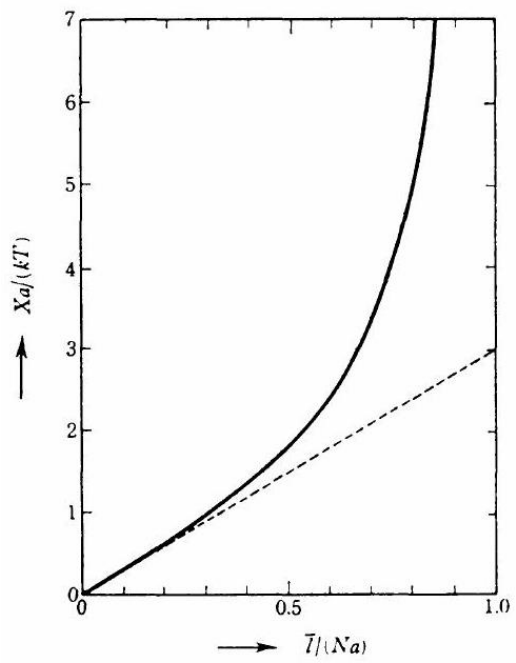
of elementary solid angles $\mathrm{d}\omega_i = \sin\theta_i\,\mathrm{d}\theta_i\,\mathrm{d}\varphi_i$. The partition function of the canonial distribution under conditions of constant X is given by

The second integral corresponds to the number of microscopic states falling in an infinitesimal length $\mathrm{d}l$ at a length l. Since the $T - X$ canonical distribution is taken and integration is carried out over l, one has

$$\begin{aligned}
Y &= \int \cdots \int \mathrm{e}^{\beta X \Sigma a\cos\theta_i}\,\mathrm{d}\omega_1 \cdots \mathrm{d}\omega_N \\
&= \prod_{i=1}^{N}\int \mathrm{e}^{\beta X a\cos\theta_i}\,\mathrm{d}\omega_i = \left[\iint \mathrm{e}^{\beta X a\cos\theta}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi\right]^N = \left[4\pi\frac{\sinh(\beta X a)}{\beta X a}\right]^N
\end{aligned} \tag{2}$$

(cf. (11) in the solution to example 2). Therefore, the relation between tension X and l is

$$l = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \log Y}{\partial X} = NkT\frac{\partial}{\partial X}\log\left(\sinh\frac{Xa}{kT}\middle|\,\frac{Xa}{kT}\right) = NaL\left(\frac{Xa}{kT}\right) \tag{3}$$



Here $L(x)$ is the Langevin function (cf. (5) in example 2).
Note 1: This problem involves the probability distribution of the sum of N independent vectors. The number of microscopic states $\Omega(l)$ for a given l
is equal to the second integral in (1). The integral has already been evaluated in example 6. (Let $M_z \to l$ and $\mu \to a$ into $\Omega(M_z)$.) Since

$$F(l) = -TS(l) = -kT \log \Omega(l)$$

one has

$$\frac{\partial F(l)}{\partial l} = X = -kT \frac{\partial \log \Omega(l)}{\partial l}$$

If the tension X is calculated from the results obtained in example 6, one gets the same answer as (3). This is naturally to be expected. (Consider the correspondence between this problem and example 2.)
Note 2: This problem presents an idealized model for rubber-like chain molecules [cf. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953)].
18. The wave number q of radiation in a medium having a refractive index $n(v)$ is given by

$$q = n(v) 2\pi v i c \tag{1}$$

The number of modes in the wave number range from q to $q + \mathrm{d}q$ of electromagnetic vibration in a medium of volume V is given by $Vq^2\ \mathrm{d}q/\pi^2$, as has already been calculated in examples 3 and 4. By transforming this by means of (1) into the distribution over frequencies, one has

$$\mathrm{d}q = \frac{2\pi}{c} \left\{ n(v) + v \frac{\mathrm{d}n(v)}{\mathrm{d}v} \right\} \mathrm{d}v = \frac{2\pi n(v)}{c} \frac{\mathrm{d}\log\{n(v)v\}}{\mathrm{d}\log v}\ \mathrm{d}v \tag{2}$$

Therefore, the number of states having frequencies in the range from v to $v + \mathrm{d}v$ is given by

$$Vg(v)\mathrm{d}v = \frac{V}{\pi^2} \left\{ \frac{2\pi n(v)}{c} \right\}^3 v^2 \frac{\mathrm{d}\log\{n(v)v\}}{\mathrm{d}\log v}\ \mathrm{d}v \tag{3}$$

Multiplying this by the mean energy of a harmonic oscillator,

$$\varepsilon(v, T) = \frac{hv}{\mathrm{e}^{hv/kT} - 1} \tag{4}$$

one is led to Planck's radiation formula:

$$u(v, T) = \frac{8\pi n^3(v) h v^3}{c^3} \frac{\mathrm{d}\log\{n(v)v\}}{\mathrm{d}\log v} \frac{1}{\mathrm{e}^{hv/kT} - 1} \tag{5}$$

13.6.10 Solutions 3 from Sect. 2 Kubo

19

As mentioned in example 3, the number of states of waves in the three-dimensional space having the wave number vector (q_x, q_y, q_z) in a volume $\mathrm{d}q_x\ \mathrm{d}q_y\ \mathrm{d}q_z$ is given by $V\ \mathrm{d}q_x\ \mathrm{d}q_y\ \mathrm{d}q_z/(2\pi)^3$. According to the dispersion formula, the distribution function (spectral function) $g(\omega)$ of vibrational modes is

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 / \left|\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q}\right| = \frac{VA^{-3/n}}{2\pi^2 n}\omega^{(3-n)/n}, \quad (\omega \leqq \omega_c) \tag{1}$$

The spectrum is terminated at ω_c on the high-frequency side in conformity with the number of degrees of freedom. With this spectral function, the contribution to the specific heat is calculated by

$$\begin{aligned} C &= k\int_0^{\omega_c} \frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}}{\left\{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1\right\}^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{VA^{-3/n}}{2\pi^2 n}\omega^{(3-n)/n}\ \mathrm{d}\omega \\ &= \frac{VA^{-3/n}k}{2\pi^2 n}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{3/n}\int_0^{T_c/T} \frac{\mathrm{e}^{\xi}\xi^{1+3/n}}{\left(\mathrm{e}^{\xi}-1\right)^2}\ \mathrm{d}\xi \end{aligned} \tag{2}$$

by use of (6) in the solution to example 3. Here $\hbar\omega_\mathrm{c}$ is written as kT_c. At low temperature $T \ll T_c$, one may integrate up to $+\infty$. Therefore, $C \propto T^{3/n}$.
Nort: $n = 1$ corresponds to elastic waves in solids (lattice vibrations) treated in example 3 while $n = 2$ applies to magnetization waves (spin waves) taking place in ferromagnetic substances.

20.

As discussed in the solution to example 3, the heat capacity of a solid at constant volume can be expressed by means of the spectral distribution $g(\omega, V, N)$ of normal vibrations of a crystal lattice:

$$C_V(V,T,N) = \int_0^\infty \frac{\partial\varepsilon(\omega,T)}{\partial T} g(\omega,V,N)\mathrm{d}\omega \tag{1}$$

Here ε is the mean energy as a normal oscillator having an angular frequency ω:

$$\varepsilon(\omega,T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1} \tag{2}$$

Since $\varepsilon(\omega,T) \to kT$ at the limit as $T \to \infty$, (1) gives the classical value:

$$C_\infty(V,T,N) = \int_0^\infty \frac{\partial(kT)}{\partial T} g(\omega,V,N)\mathrm{d}\omega \tag{3}$$

This is equal to k multiplied by the number ($3N - 6$ in example 3) of degrees of freedom (Dulong-Petit's law), as is clear from the definition of $g(\omega, V, N)$:

$$\int_0^\infty g(\omega,V,N)\mathrm{d}\omega = \text{ degrees of freedom of a crystal } -6 \tag{4}$$

The shaded area in the figure is calculated from (1) and (3) as

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \left[C_\infty\ (V,T,N) - C_V(V,T,N)\right]\mathrm{d}T \\ &\qquad = \iiint_0^\infty \left[\frac{\partial}{\partial T}\{kT-\varepsilon(\omega,T)\}\right] g\left(\omega,V',N\right)\mathrm{d}T\ \mathrm{d}\omega \\ &\qquad = \int_0^\infty [kT-\varepsilon(\omega,T)]_{T=0}^{T=\infty} g(\omega,V,N)\mathrm{d}\omega = \int_0^\infty \varepsilon(\omega,0)g(\omega,V,N)\mathrm{d}\omega. \end{aligned} \tag{5}$$

As is clear from (2), $\varepsilon(\omega,0)=\frac{1}{2}\hbar\omega$ is the zero-point energy of a harmonic oscillator. Accordingly, (5) is equal to the zero-point energy $U(V,0,N)$ of the solid. The internal energy of the solid $U(V,T,N)$ is given by (4) in the solution to example 3.

21.

The change in dimension does not affect (2) in the solution to example 3. Only the distribution function $g(\omega)$ of frequency is altered. Corresponding to (12) in the solution to example 3, the number of normal frequencies lying between q and $q+\mathrm{d}q$ of a one-dimensional crystal is $(L/2\pi)\mathrm{d}q$. Let the velocities of longitudinal and transverse waves be denoted by c_l and c_t, respectively. For longitudinal and transverse vibrations, the relation between the frequency ω and the wave number q is given, respectively, by

$$\omega_l = c_l q, \quad \omega_{\mathrm{t}} = c_1 q$$

Accordingly,

$$\left.\begin{array}{ll} g(\omega)\mathrm{d}\omega & = \frac{L}{2\pi}\left(\frac{1}{c_l}+\frac{2}{c_{\mathrm{t}}}\right)\mathrm{d}\omega = \frac{3N}{\omega_{\mathrm{D}}}\,\mathrm{d}\omega \qquad (\omega<\omega_{\mathrm{D}})\,, \\ & = 0 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad (\omega>\omega_{\mathrm{D}})\,. \end{array}\right\} \tag{1}$$

Here the terminating frequency ω_D in the Debye approximation is determined by

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)\mathrm{d}\omega = 3N$$

$$\omega_{\mathrm{D}} = \frac{2\pi N}{L}c = 2\pi c/a \quad \left(a=L/N, c^{-1}=\frac{1}{3}\left(c_l^{-1}+2c_{\mathrm{t}}^{-1}\right)\right) \tag{2}$$

(which can be considered as the mean frequency corresponding to the wave length a). In the case of a two-dimensional crystal,

$$\iint_{q<\left(q_x^2+q_y^2\right)^{\frac{1}{2}}<q+\mathrm{d}q} \frac{L^2}{(2\pi)^2}\,\mathrm{d}q_x\,\mathrm{d}q_y = 2\frac{L^2}{(2\pi)^2}\pi q\,\mathrm{d}q \tag{3}$$

Accordingly,

$$\left.\begin{array}{ll} g(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{L^2}{2\pi}\left(\frac{1}{c_l^2}+\frac{2}{c_{\mathrm{t}}^2}\right)\omega\mathrm{d}\omega & = 6N\frac{\omega\,\mathrm{d}\omega}{\omega_{\mathrm{D}}^2} \qquad (\omega<\omega_{\mathrm{D}})\,,, \\ & = 0 \qquad\qquad\quad (\omega>\omega_{\mathrm{D}})\,. \end{array}\right\} \tag{4}$$

By use of (6) in the solution to example 3, the heat capacity can be written for one-dimensional and two-dimensional oscillators, respectively, as

$$C_1 = 3Nk\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}} \frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}}{\left\{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1\right\}^2}\left(\frac{h\omega}{kT}\right)^2\frac{\mathrm{d}\omega}{\omega_{\mathrm{D}}} = 3Nk\frac{T}{\Theta}\int_0^{\theta/T}\frac{\xi^2\mathrm{e}^{\xi}}{\left(\mathrm{e}^{\xi}-1\right)^2}\,\mathrm{d}\xi, \tag{5}$$

$$C_2 = 6Nk\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}} \frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}}{\left\{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT}-1\right\}^2}\left(\frac{\hbar\omega}{k}\right)^2\frac{\omega\,\mathrm{d}\omega}{\omega_{\mathrm{D}}^2} = 6Nk\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2\int_0^{\theta/T}\frac{\xi^3\mathrm{e}^{\xi}}{\left(\mathrm{e}^{\xi}-1\right)^2}\,\mathrm{d}\xi. \tag{6}$$

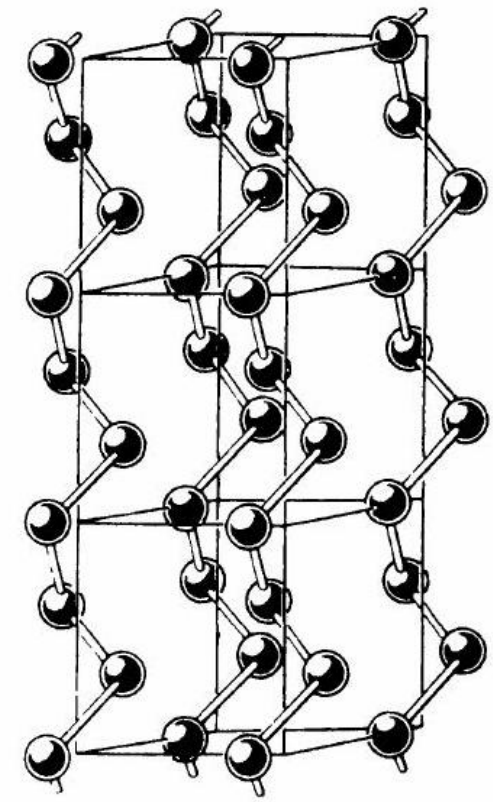
Here, $\boldsymbol{\Theta}=\hbar\omega_{\mathrm{D}}/k$. If $T\gg\Theta, C\to 3Nk$ in all cases (Dulong-Petit's classical value). If $T\ll\Theta$,

$$\begin{aligned} C_1 \sim 3Nk\int_-^T\int_0^{\infty}\frac{\xi^2\mathrm{e}^{\xi}\mathrm{d}\xi}{\left(\mathrm{e}^{\xi}-1\right)^2} &= 3Nk\frac{T}{\Theta}\cdot 2\zeta(2) \\ &= \pi^2 Nk\frac{T}{\Theta} \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned} C_2 \sim 6Nk\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2\int_0^{\infty}\frac{\xi^3\mathrm{e}^{\xi}\mathrm{d}\xi}{\left(\mathrm{e}^{\xi}-1\right)^2} &= Nk\cdot 36\zeta(3)\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \\ &= 43.26Nk\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \end{aligned} \tag{8}$$

cf. Note 2 to example 3 in calculations.

Note: Selenium and tellurium form crystals in which atomic chains are arranged in parallel as shown in Figure 2.21. For this reason, the T^1-law holds in a certain temperature range.



However, at very low temperatures, the T^3-law replaces it. Similarly, graphite obeys the T^2-law.

22.

The state of the solid in question is specified by its volume V and the quantum numbers $n_j (j = 1, 2, ..., 3N - 6)$ of normal vibrations. The energy of this state is given by

$$E\left(V, n_1, n_2, ...\right) = \Phi(V) + \sum_{j=1}^{3N-6} \left(n_j + \frac{1}{2}\right) h\nu_j(V) \tag{1}$$

Accordingly, the partition function of the solid is

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \mathrm{e}^{-E(V, n_1, n_2, \cdots)/kT} \\ &= \mathrm{e}^{-\Phi(V)/kT} \prod_{j=1}^{3N-6} \frac{1}{2\sinh\left\{h\nu_j(V)/2kT\right\}} \end{aligned} \tag{2}$$

Therefore, the Helmholtz free energy is given by

$$F(T, V, N) = -kT \log Z = \Phi(V) + kT \sum_{j=1}^{3N-6} \log\left\{2\sinh\frac{h\nu_j(V)}{2kT}\right\} \tag{3}$$

The pressure is calculated as

$$\begin{aligned} p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}V} - kT \sum_{j=1}^{3N-6} \coth\left(\frac{h\nu_j}{2kT}\right) \frac{h}{2kT} \frac{\mathrm{d}\nu_j}{\mathrm{d}V} \\ &= -\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}V} - \sum_{j=1}^{3N-6} \left\{\frac{1}{2} h\nu_j + \frac{h\nu_j}{\mathrm{e}^{h\nu_j/kT} - 1}\right\} \frac{\mathrm{d}\log\nu_j}{\mathrm{d}V}. \end{aligned} \tag{4}$$

According to Grneisen's assumption, $\mathrm{d}\log v_j/\mathrm{d}V = -\gamma/V$ is independent of the numbering j and can be factored outside the summation, which gives the internal energy $U(V,T,N)$ due to atomic vibrations:

$$p = -\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}V} + \gamma\frac{U}{V} \tag{5}$$

The first term on the right-hand side is a pressure originating from the fact that the distances between the atoms at rest in the equilibrium state of the solid differ from their normal lengths (which corresponds to the volume $V = V_0$ leading to $\mathrm{d}\Phi(V)/\mathrm{d}V = 0$). The second term stands for a pressure which appears because, when the solid is compressed to decrease its volume V, the vibrations of the atoms about their equilibrium positions become more violent ($v_j \propto V^{-r}$) and resist the compression.
If the given formula of parabolic type is assumed for $\Phi(V)$, the equation of state (5) can be transformed into

$$p = -\frac{V - V_0}{\kappa_0 V_0} + \gamma\frac{U(V,T,N)}{V} \tag{6}$$

The volume expansion coefficient at constant pressure is defined as $\alpha = (\partial V/\partial T)_{p,N}/V$. Differentiating both sides of (6) partially with respect to T at fixed p and N(V is a function of p, N and T), one gets

$$0 = -\frac{\alpha V}{\kappa_0 V_0} + \gamma\left\{-\frac{U}{V^2}\alpha V + \frac{\alpha V}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}\right\} \tag{7}$$

Since the heat capacity at constant volume is $C_V = (\partial U/\partial T)_{V,N}$ and the vibrational part of the internal energy is

$$U(T,V,N) = \sum_{j=1}^{3N-6}\left\{\frac{1}{2}hv_j + \frac{hv_j}{\mathrm{e}^{hv_j/kT} - 1}\right\} \tag{8}$$

one has

$$C_V = k\sum_{j=1}^{3N-6}\frac{\mathrm{e}^{hv_j/kT}}{\left\{\mathrm{e}^{hv_j/kT} - 1\right\}^2}\left(\frac{hv_j}{kT}\right)^2, \tag{9}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = \sum_{j=1}^{3N-6}\left[\frac{hv_j}{2} + \frac{hv_j}{\mathrm{e}^{hv_j/kT} - 1} - kT\frac{\mathrm{e}^{hv_j/kT}}{\left\{\mathrm{e}^{hv_j/kT} - 1\right\}^2}\left(\frac{hv_j}{kT}\right)^2\right]\frac{\mathrm{d}\log v_j}{\mathrm{d}V}$$
$$= \gamma\frac{C_V T}{V} - \gamma\frac{U}{V}. \tag{10}$$

Rewriting (7) by use of (10), one obtains

$$\alpha\left\{\frac{V}{\kappa_0 V_0} + \gamma\frac{U}{V} + \gamma^2\left(\frac{U}{V} - \frac{C_V T}{V}\right)\right\} = \gamma\frac{C_V}{V}$$

Eliminating $\gamma U/V$ by use of (6), one has
for the volume expansion coefficient at constant pressure. Clearly, the denominator is the reciprocal of the isothermal compressibility $\kappa = -(\partial V/\partial p)_{T,N}/V$. At temperatures satisfying $\kappa_0 C_V T/V_0 \ll 1$ at $p = 0$, the second term of the denominator in (11) vanishes and the fourth term is negligible compared with the first term. Moreover, since the approximation of $\Phi(V)$ by means of a parabolic function is feasible only for $|V - V_0| \ll V_0$, the third term may be disregarded in comparison with the first term. Then, (11) can be written as

$$\alpha \cong \frac{\gamma}{V_0} C_V \kappa_0 \tag{12}$$

In other words, α is proportional to C_V.
23. As shown by (1) in the solution to example 8 in Chapter 1, the classical translational partition function of an ideal gas is

$$Z(\beta) = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{2}{2}N} \tag{1}$$

According to (2.6),

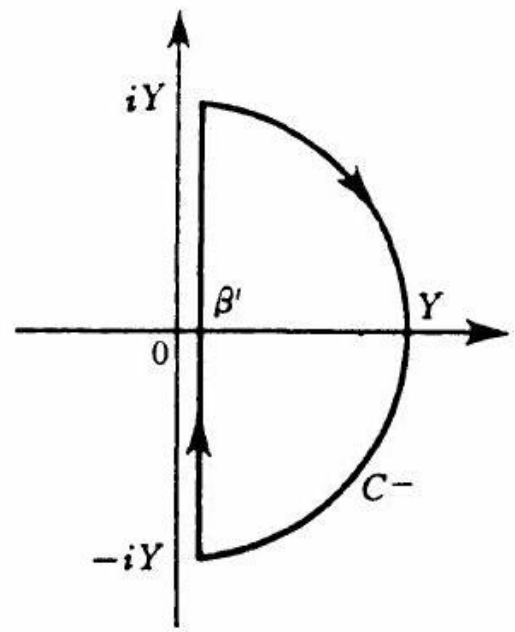
$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{2}{2}N} \times \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{\beta'-\mathrm{i}\infty}^{\beta'+\mathrm{i}\infty}\frac{\mathrm{e}^{\beta E}}{\beta^{\frac{2}{2}N}}\,\mathrm{d}\beta, \quad (\beta' > 0) \tag{2}$$

(i) If $E < 0$, a semicircle of radius Y with β' as its center is conceived on the right side as shown in figure (a). Within this semicircle, no singular points exist for the integrand of (2). Therefore, the integral around the contour vanishes: $\int_C = 0$ (Cauchy's theorem).

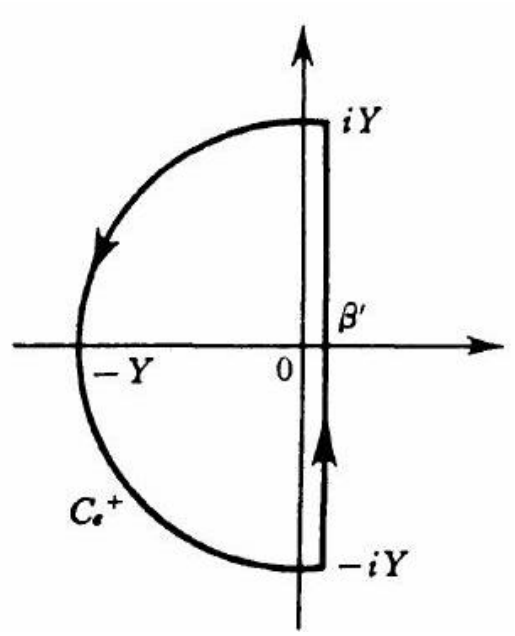
At the limit of $Y \to \infty$, the integral along the semicircle is evidently zero, and thus

$$\int_{C^-} = \int_{\beta'}^{\beta'+i\infty} = 0, \qquad \text{therefore} \qquad \Omega(E) = 0.$$

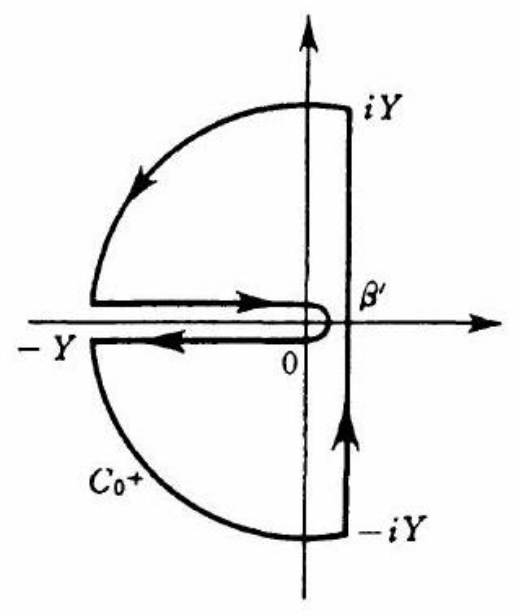
This is to be expected, since no states with $E < 0$ exist.



(a)



(b)



(c)
(ii) If $E > 0$, one must treat the cases of even and odd N separately. For even N, a semicircle is conceived on the left side as shown in figure (b). The semicircle encloses the origin O, which is a pole in the β-plane. Therefore, Cauchy's theorem

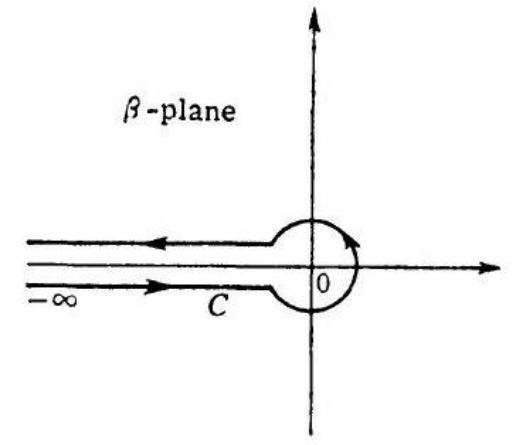
$$\frac{1}{2\pi \mathrm{i}} \oint f(z) \frac{\mathrm{d}z}{(z-a)^{n+1}} = \frac{1}{n!} f^{(n)}(a)$$

leads to

$$\frac{1}{2\pi \mathrm{i}} \int_{C_\mathrm{e}} \int_{\mathrm{e}^{\beta E}}^{\beta^{\frac{3}{2}N}} \mathrm{d}\beta = \frac{1}{\left(\frac{3}{2}N-1\right)!} \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\right)^{\frac{3}{2}N-1} \mathrm{e}^{\beta E}\Big|_{\beta=0} = \frac{E^{\frac{3}{2}N-1}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N\right)} \tag{3}$$

Now, the integral along the semi-circular are vanishes at the limit of the radius tending to infinity. Therefore, the integral (2) is evaluated as (3). For odd N, the path of integration is chosen as shown in figure (c). In this case, $\beta = 0$ is a branch point of the second rank. Since this closed integration path encloses no singular points, the integral along the path vanishes. The integral around each of the quadrants vanishes at the limit of infinite radius. Therefore,

$$\frac{1}{2\pi \mathrm{i}} \int_{\beta'-\mathrm{i}\infty}^{\beta'+\mathrm{i}\infty} \frac{\mathrm{e}^{\beta E}}{\beta^{\frac{3}{2}N}}\, \mathrm{d}\beta = \frac{1}{2\pi \mathrm{i}} \int_C \frac{\mathrm{e}^{\beta E}}{\beta^{\frac{3}{2}N}}\, \mathrm{d}\beta$$



Here C stands for the path of integration shown in the figure above. In order to perform this integration, the power of β in the denominator of the integrand is reduced successively:

$$\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_C \frac{\mathrm{e}^{\beta E}}{\beta^{\frac{3}{2}N}}\,\mathrm{d}\beta = \frac{E}{\frac{3}{2}N-1}\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_C \frac{\mathrm{e}^{\beta E}\,\mathrm{d}\beta}{\beta^{\frac{3}{N}N-1}}$$
$$= \frac{E^{\frac{3}{2}N-\frac{1}{2}}}{\left(\frac{3}{2}N-1\right)\left(\frac{3}{2}N-2\right)\cdots\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}}\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_C \frac{\mathrm{e}^{\beta E}}{\beta^{\frac{1}{2}}}\,\mathrm{d}\beta \tag{4}$$

The last integral can be transformed into a integral along the real axis in the γ-plane by means of $\gamma = \beta^{\frac{1}{2}}/\mathrm{i}$:

$$\frac{1}{2\pi 1}\int_C^{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}}} \mathrm{d}\beta = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-E\gamma^2}\,\mathrm{d}\gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi E}}, \quad (E>0) \tag{5}$$

By use of the relations for Γ - functions, $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)=\sqrt{\pi}$, and $\Gamma(z)=(z-1)\Gamma(z)$, (5) is introduced into (4). The resulting expression can be written in the same form as (3). Therefore,

$$\Omega(E) = \begin{cases} \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2N}N}\frac{E^{\frac{3}{N}N-1}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N\right)}, & (E>0) \\ 0, & (E\leqq 0) \end{cases} \tag{6}$$

For $E=0$, one obtains the mean value of the aforementioned two expressions at the limit of $E\to 0$. Since both are equal to zero, the result for $E=0$ is included in $E\leqq 0$ of (6).
Note: For any positive number n, the following relation holds:

$$\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{s'-\mathrm{i}\infty}^{s'+\mathrm{i}\infty}\frac{\mathrm{e}^{sx}\,\mathrm{d}s}{s^{n+1}} = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_c \frac{\mathrm{e}^{sx}}{s^{n+1}}\,\mathrm{d}s = \frac{x^n}{\Gamma(n+1)} \tag{7}$$

This is rather a general definition of Γ - functions.

24. The partition function for a single oscillator is given by

$$Z_1 = \frac{1}{h}\iint \exp\left[-\beta\left(\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2 q^2\right)\right]\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q = \frac{1}{\beta\hbar\omega}$$

Hence, for N oscillators,

$$Z_N = (\beta\hbar\omega)^{-N} \tag{1}$$

The state density is given by

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{\beta'-\mathrm{i}\infty}^{\beta'+\mathrm{i}\infty}\mathrm{e}^{\beta E}(\beta\hbar\omega)^{-N}\,\mathrm{d}\beta \quad (\Re\beta'>0)$$
$$= \frac{1}{\hbar\omega}\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{z'-\mathrm{i}\infty}^{z'+\mathrm{i}\infty}\mathrm{e}^{2E/\hbar\omega}z^{-N}\,\mathrm{d}z = \frac{1}{\hbar\omega}\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^{N-1}\frac{1}{\Gamma(N)} \tag{2}$$

(Calculations are similar to those for (3) in problem 23.) On the other hand, the second integral ($x\gg 1, N\gg 1$)

$$\phi(x) = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{z'-\mathrm{i}\infty}^{z'+\mathrm{i}\infty}\mathrm{e}^{zx}z^{-N}\,\mathrm{d}z = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\int_{z'-\mathrm{i}\infty}^{z'+\mathrm{i}\infty}\exp(zx-N\log z)\mathrm{d}z$$

can be evaluated by the saddle-point method, the point being determined by

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}(zx-N\log z)\Big|_{z=z^*} = x-\frac{N}{z^*}=0, \quad \text{or} \quad z^*=\frac{N}{x}$$

Accordingly,

$$\log\phi(x) \sim N - N\log N + N\log x \tag{3}$$

Therefore, corresponding to (2), one has

$$\log \Omega(E) \sim N \log \frac{E}{\hbar\omega} + N - N \log N \tag{4}$$

Therefore,

$$\log \Gamma(N) \sim N \log N - N \tag{5}$$

This is identical with

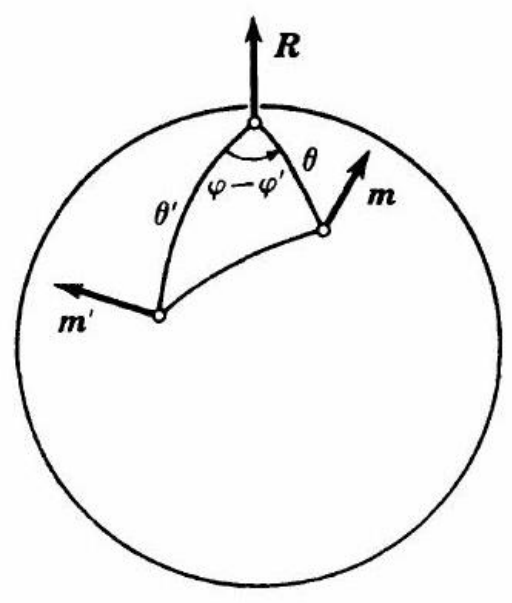
$$\log N! \sim N \log N - N \tag{6}$$

if unity is disregarded in comparison with N.

25. Let two dipole moments be denoted by the vectors $\boldsymbol{m}$ and $\boldsymbol{m}'$. The interaction energy Φ between them is given by

$$\Phi = -\boldsymbol{m} \cdot \frac{3\boldsymbol{R}\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}^2\mathbf{1}}{\boldsymbol{R}^5} \cdot \boldsymbol{m}' \tag{1}$$

$$= -\frac{\boldsymbol{m}m'}{\boldsymbol{R}^3} \{2\cos\theta\cos\theta' - \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi - \varphi')\} \tag{2}$$



Here, (1) is expressed in the form of a dyadic, while (2) is written by means of angles shown in the figure. (Since as shown in example 2, the momenta involved in the integral give only the weights, $\sin\theta$ and $\sin\theta'$, for angular variables and do not appear in (2), they are not taken into account explicitly.) When these dipoles are distributed canonically at a temperature T, the
partition function is given by

$$\begin{aligned} Z &= \int \mathrm{d}\omega \int \mathrm{d}\omega' \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \\ &= \iint \sin\theta \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\varphi \iint \sin\theta' \mathrm{d}\theta' \mathrm{d}\varphi' \times \\ &\qquad \times \exp\left[-\frac{mm'}{kTR^3}\{2\cos\theta\cos\theta' - \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi - \varphi')\}\right] \end{aligned}$$

At high temperatures $\left(\mathrm{mm}'/kTR^3 \ll 1\right)$, the exponential function can be expanded. The first term vanishes on integration, while the second term yields

$$\begin{aligned} &\iiint \int \mathrm{d}\cos\theta \, \mathrm{d}\cos\theta' d\varphi d\varphi' \{2\cos\theta\cos\theta' - \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi - \varphi')\}^2 = \\ =&(2\pi)^2 \int d\cos\theta \int d\cos\theta' \left\{4\cos^2\theta\cos^2\theta' + \frac{1}{2}\sin^2\theta\sin^2\theta'\right\} = (4\pi)^2 \times \frac{2}{3} \end{aligned}$$

Accordingly,

$$Z = (4\pi)^2 \left\{1 + \frac{1m^2m'^2}{3R^6k^2T^2} + \cdots\right\} \tag{3}$$

On the other hand, the force acting between these dipoles is averaged as

$$\overline{\boldsymbol{F}} = -\frac{\overline{\partial\Phi}}{\partial \boldsymbol{R}} = -\iint \mathrm{d}\omega\ \mathrm{d}\omega' \frac{\partial\Phi}{\partial \boldsymbol{R}} \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \Big/ \iint \mathrm{d}\omega\ \mathrm{d}\omega' \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)$$
$$= kT \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}} \log Z$$

Therefore, one has from (3)

$$\overline{\boldsymbol{F}} = -2\frac{m^2 m'^2}{kT}\frac{1}{R^7}\frac{\boldsymbol{R}}{R} \tag{4}$$

Thus an attraction inversely proportional to R^7 acts between the two dipoles. Note: Dipoles have greater probability to orient themselves so as to attract each other. On the average, an attraction known as the Keesom force results.

26. Let $W + R$ be regarded as a heat source for the system S. As shown in §1.12, the distribution function for the system is given by

$$\rho(E) \propto \exp\left[\frac{1}{k}\left\{S_{\mathrm{w+R}}(E) - S_{\mathrm{W+R}}(0)\right\}\right] \tag{1}$$

$S_{\mathrm{w+R}}(E)$ is the entropy of the system S having an energy E. It is the sum of the entropy S_{W} of the work source W and the entropy S_{R} of the heat
source R. Since the former is invariant, (1) can be transformed into

$$\rho(E) \propto \exp\left[\frac{1}{k}\left\{S_{\mathbf{R}}\left(E_{\mathbf{R}}\right) - S_{\mathbf{R}}\left(E^0_{\mathbf{R}}\right)\right\}\right] \tag{2}$$

Here, $S_{\mathbf{R}}\left(E_{\mathbf{R}}\right)$ is the entropy of the heat source R when the energy of the system S is E, and $S_{\mathrm{R}}\left(E^0_{\mathrm{R}}\right)$ is the corresponding value for $E = 0$.

When R gives energy E to S, it receives energy nE from W. Accordingly,

$$E_{\mathrm{R}} = E^0_{\mathrm{R}} - E + nE \tag{3}$$

Introducing this into (2), one gets

$$\rho(E) \propto \exp\left[\frac{1}{k}\left\{S_{\mathrm{R}}\left(E^0_{\mathrm{R}} - (1-n)E\right) - S_{\mathrm{R}}\left(E^0_{\mathrm{R}}\right)\right\}\right] \tag{4}$$

Further calculations can be made along the line shown in 1.12.

27.

In the presence of a magnetic field, the partition function for the given Hamiltonian is

$$\int\cdots\int \exp(-\mathscr{H}/kT)\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\cdots\ \mathrm{d}\boldsymbol{p}_N\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\ \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N$$

Integration over $\boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N$ yields only the factor $(2\pi mkT)^{\frac{2}{2}N}$, which does not depend on $\boldsymbol{A}$. Accordingly, the free energy is independent of the magnetic field $\boldsymbol{H}$. Hence, the magnetization $\boldsymbol{M} = -\partial F/\partial \boldsymbol{H}$ vanishes.

28. Let the coordinates and momenta of N particles be denoted by x_j and $p_j (j = 1, 2, \ldots, N)$ and the interaction potential by $\varphi\left(|x_i - x_j|\right)$. The Hamiltonian of the system takes the following form:

$$\mathscr{H} = \sum_{j=1}^{N}\frac{p_j^2}{2m_j} + \sum_{j=1}^{N-1}\varphi\left(x_{j+1} - x_j\right) \tag{1}$$

Since the volume (length) of the system is $L = x_N - x_1 \geqq 0$, the partition function of the $T-p$ distribution in (1.77) is

$$Y = \int_0^\infty \mathrm{d}L \int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int\prod_{j=1}^{N}\frac{\mathrm{d}p_j}{h}\int\cdots\int\prod_{i=1}^{N}\mathrm{d}x_i \mathrm{e}^{-\beta(\boldsymbol{x}+pL)} - Q\cdot\prod_{j=1}^{N}\left(\frac{2\pi m_j kT}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{2}$$

Here, integration over coordinates is performed under the conditions that the center of mass of the system of particles is at rest, the volume is L, and
$x_1 < x_2 < \ldots < x_N$. Since (2) contains an integral over L, the condition of constant volume is not obeyed.

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x_N \int_{-\infty}^{x_N}\mathrm{d}x_{N-1}\cdots\int_{-\infty}^{x_2}\mathrm{d}x_1\delta\left(\frac{1}{M}\sum_{i=1}^{N}m_i x_i\right)\mathrm{e}^{-\beta(\Sigma\varphi+pL)} \tag{3}$$

Here, δ is Dirac's delta function and $M = \sum_{i=1}^{N} m_i$ is the total mass of the system, the center of mass being chosen as the origin of coordinates. Introducing the new variables, $\xi_j = x_{j+1} - x_j (j = 1, 2, ..., N-1)$ and using the Fourier decomposition of the delta function,

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega x} \tag{4}$$

one can rewrite (3) in the following form:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x_N \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega x_N} \prod_{j=1}^{N-1} \int_{0}^{\infty} \exp\left\{ -\beta\varphi(\xi_j) - \left(\beta p + \frac{\mathrm{i}\omega}{M} \sum_{i=1}^{j} m_i \right) \xi_j \right\} \mathrm{d}\xi_j \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega \delta(\omega) \prod_{j=1}^{N-1} \int_{0}^{\infty} \exp\left\{ -\beta\varphi(\xi) - \left(\beta p + \frac{\mathrm{i}\omega}{M} \sum_{i=1}^{j} m_i \right) \xi \right\} \mathrm{d}\xi \\ &= \left[\int_{0}^{\infty} \exp\{-\beta\varphi(\xi) - \beta p \xi\} \mathrm{d}\xi \right]^{N-1} \end{aligned} \tag{5}$$

The mean value of the volume L is given by

$$\bar{L} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Y}{\partial p} \right)_{\beta} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Q}{\partial p} \right)_{\beta} = -\frac{N-1}{\beta} \frac{\partial \log I(\beta, p)}{\partial p} \tag{6}$$

In (6), the following relations are used:

$$I(\beta, p) = \int_{0}^{\infty} f(x) \mathrm{e}^{-\beta p x} \, \mathrm{d}x, \quad f(x) = \mathrm{e}^{-\beta\varphi(x)} \geqq 0 \tag{7}$$

Since this is the Laplace transformation of $f(x), I(\beta, p)$ is normal and has no singular points provided that $p > 0$ and that the integral converges. In order to show that $\mathcal{L}$ is a monotonic function of the pressure p, it suffices to show that

$$\left(\frac{\partial \bar{L}}{\partial p} \right)_{\beta} = -\frac{N-1}{\beta} \frac{\partial^2 \log I}{\partial p^2} = -\frac{N-1}{\beta} \frac{II'' - I'^2}{I^2} \tag{8}$$

does not change its sign on writing $(\partial I / \partial p)_{\beta} = I'$. According to (7), along with $w(x) = f(x)\mathrm{e}^{-\beta p x} \geqq 0$, one has

$I = \int_{0}^{\infty} w(x)\mathrm{d}x, \quad I' = \int_{0}^{\infty} (-\beta x) w(x)\mathrm{d}x, \quad I'' = \int_{0}^{\infty} (-\beta x)^2 w(x)\mathrm{d}x.$

Accordingly, I'/I is the mean value of $-\beta x$, while I''/I is that of $(-\beta x)^2$, both averaged with the weighting factor $w(x)$. Therefore,

$$\frac{I''}{I} - \left(\frac{I'}{I} \right)^2 = \frac{1}{I} \int_{0}^{\infty} \left(-\beta x - \frac{I'}{I} \right)^2 w(x)\mathrm{d}x > 0 \tag{10}$$

gives the square of fluctuations in $-\beta x$ and hence is always positive. According to (8), this implies

$$\left(\frac{\partial \bar{L}}{\partial p} \right)_{\beta} < 0. \tag{11}$$

DivertisSEMENT 7

Foundation of Statistical Mechanics. Physics is the prime example of the exact sciences, and statistical mechanics constitutes one of the important bases of physics. Now, if one is told that the foundation of statistical mechanics is not entirely clear, he would feel rather astounded and puzzled. Being one of those engaged in this discipline, the writer feels a little embarrassed to admit this, but it is indeed the fact. There is, nevertheless, no doubt about the validity of statistical mechanics. When one is concerned with its application, it would be better if one uses it as much as possible without being too much disturbed.

The problem here is how to justify the principle of equal weight. There are rather many physicists who are not satisfied with the ergodic theorem, mentioned in §1.3 and Divertissement 4. The mathematical proof of this

theorem is too general and does not make use of the characteristic property of dynamical systems in physics such as we deal with in statistical mechanics. We tend to think, therefore, that in this theory we are not really grasping the physical circumstances which make statistical mechanics successful. One would feel that the basis for relating the value of actual observation to that which has to do with probability lies in the fact that an actual system consists of a large number of particles. Although this intuition is probably true, it has not been fully clarified.

Basic problems such as this are not raised just from philosophical interest alone. Indeed, we cannot avoid these problems when we want to advance the study of statistical mechanics to fields thus far unexplored, such as the problem of irreversible processes. Besides Khinchin's book
(see Divertissement 4), the appendix to ter Haar's textbook † is also recommended as a concise introduction to this matter.

29.

The components, σ_x, σ_y and σ_z, of Pauli's spin operator are operators satisfying the following relations:

$$\begin{array}{ll} \sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1, & \sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = \mathrm{i}\sigma_z \\ \sigma_y\sigma_z = -\sigma_z\sigma_y = \mathrm{i}\sigma_x, & \sigma_z\sigma_x = -\sigma_x\sigma_z = \mathrm{i}\sigma_y \end{array} \tag{1}$$

Since $\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{H}$ is the scalar product of vectors, the Hamiltonian is

$$\mathscr{H} = -\mu_{\mathrm{B}} H \sigma_z, \tag{2}$$

the z-axis being taken along the direction of $\boldsymbol{H}$.

(i) Since $\sigma_z^2 = 1$, the eigenvalue of σ_z is ± 1. In the expression that diagonalizes σ_z,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{3}$$

In this expression, the density matrix $\rho = \mathrm{e}^{-\beta\mathscr{H}}/\operatorname{Tr}^{-\beta\mathscr{H}}$ can be written as

$$\rho = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\mu_{\mathrm{B}}H} + \mathrm{e}^{-\beta\mu_{\mathrm{B}}H}} \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{\beta\mu_{\mathrm{B}}H} & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{-\beta\mu_{\mathrm{B}}H} \end{pmatrix} \tag{4}$$

The mean value of σ_z is evaluated from (2.43) as

$$\overline{\sigma_z} = \operatorname{Tr}(\rho\sigma_z) = \frac{\mathrm{e}^{\beta\mu_{\mathrm{B}}H} - \mathrm{e}^{-\beta\mu_{\mathrm{B}}H}}{\mathrm{e}^{\beta\mu_{\mathrm{B}}H} + \mathrm{e}^{-\beta\mu_{\mathrm{B}}H}} = \tanh(\beta\mu_{\mathrm{B}}H) \tag{5}$$

(ii) From expression (3), the expression diagonalizing σ_x can be obtained by carrying out the transformation:

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

and thus

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Therefore, on applying this transformation to (4), one has

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\mu_{\mathrm{B}}H} + \mathrm{e}^{-\beta\mu_{\mathrm{B}}H}} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{\beta\mu_{\mathrm{B}}H} & 0 \\ 0 & \mathrm{e}^{-\beta\mu_{\mathrm{B}}H} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -\tanh(\beta\mu_{\mathrm{B}}H) \\ -\tanh(\beta\mu_{\mathrm{B}}H) & 1 \end{bmatrix}. \end{aligned} \tag{7}$$

In this representation, σ_z turns out to be

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Therefore, its mean value evaluated by (2.43) is

$$\begin{aligned} \overline{\sigma_z} &= \operatorname{Tr} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\tanh(\beta\mu_{\mathrm{B}}H) \\ -\tanh(\beta\mu_{\mathrm{B}}H) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \operatorname{Tr} \begin{pmatrix} \tanh(\beta\mu_{\mathrm{B}}H) & -1 \\ -1 & \tanh(\beta\mu_{\mathrm{B}}H) \end{pmatrix} = \tanh(\beta\mu_{\mathrm{B}}H) \end{aligned} \tag{9}$$

[0]† D. ter Haar: Elements of Statistical Mechanics (Reinhart and Co., New York, 1954).

in agreement with (5). This is naturally to be expected, because mean values (trace) are independent of the representation used (cf. note 1).
NOTE 1: When a unitary transformation $\left(UU^* = 1, U^* = U^{-1}\right)$ is applied to a matrix A to yield $A' = UAU^{-1}$, $\mathrm{Tr}\, A = \mathrm{Tr}\, A'$. This is because
$a'_{ik} = \sum_l \sum_m u_{il} a_{lm} u^*_{mk}$, and thus $\sum a'_{ii} = \sum_i \sum_l \sum_m u_{il} u^*_{mi} a_{lm} = \sum_l \sum_m \delta_{lm} a_{lm} = \sum_l a_{ll}$.
NoTE 2: Since $\sigma_z^2 = 1$, one has

$$\begin{aligned} \mathrm{e}^{\beta\mu_\mathrm{B} H\sigma_z} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\beta\mu_\mathrm{B} H\right)^n \sigma_z^n = \sum_{n\ \mathrm{cven}} \frac{1}{n!} \left(\beta\mu_\mathrm{B} H\right)^n + \sum_{n\ \mathrm{odd}} \frac{1}{n!} \left(\beta\mu_\mathrm{B} H\right)^n \sigma_z \\ &= \cosh\left(\beta\mu_\mathrm{B} H\right) + \sigma_z \sinh\left(\beta\mu_\mathrm{B} H\right) \end{aligned}$$

Since $\mathrm{Tr}\, 1 = 2, \mathrm{Tr}\, \sigma_z = 0$ and $\mathrm{Tr}\, \sigma_z^2 = 2$

$$\mathrm{Tr}\, \mathrm{e}^{\beta\mu_\mathrm{B} H\sigma_\mathrm{z}} = 2\cosh\left(\beta\mu_\mathrm{B} H\right), \quad \mathrm{Tr}\, \sigma_z \mathrm{e}^{\beta\mu_\mathrm{B} H\sigma_\mathrm{z}} = 2\sinh\left(\beta\mu_\mathrm{B} H\right)$$
$$\overline{\sigma_z} = \mathrm{Tr}\, \sigma_z \mathrm{e}^{\beta\mu_\mathrm{B} H\sigma_z} / \mathrm{Tr}\, \mathrm{e}^{\beta\mu_\mathrm{B} H\sigma_\mathrm{z}} = \tanh\left(\beta\mu_\mathrm{B} H\right)$$

Thus, it is often convenient to carry out calculations without resort to explicit expressions.
30. According to definition (2.41) (the normalization factor Z^{-1} being omitted),

$$\langle q'| \mathrm{e}^{-\beta\mathscr{H}} |q''\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta E_n} \psi_n\left(q'\right) \psi_n\left(q''\right)$$
$$= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\mathrm{e}^{\left(\xi'^2+\xi''^2\right)/2}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2uv)^n}{n!} \mathrm{e}^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta\hbar\omega} \mathrm{e}^{-u^2+2\mathrm{i}\xi' u} \mathrm{e}^{-v^2+2\mathrm{i}\xi'' v}\, \mathrm{d}u\, \mathrm{d}v$$

where the given integral expression is used. Summation over n yields, for the integrand,

$$\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \exp\left\{-u^2 + 2\mathrm{i}\xi' u - v^2 + 2\mathrm{i}\xi'' v - 2uv\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right\}$$

By use of a general integral formula:

$$\begin{aligned} &\int\cdots\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\tfrac{1}{2}\sum_j^n \sum_k^n a_{jk} x_j x_k + \mathrm{i}\sum_k^n b_k x_k\right] \mathrm{d}x_1 \cdots\ \mathrm{d}x_n \\ &\qquad = \frac{(2\pi)^{\frac{1}{2}n}}{[\det(A)]^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\tfrac{1}{2}\sum A^{-1}_{jk} b_j b_k\right) \end{aligned} \tag{1}$$

[where $\det(A)$ stands for the determinant corresponding to the matrix $(a_{jk}) = A$; A^{-1} is an element of the inverse matrix A^{-1} of (a_{jk}) or $AA^{-1} = A^{-1}A = 1$. See note for its proof], one has

$$A = 2\begin{pmatrix} 1 & \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega} \\ \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega} & 1 \end{pmatrix}, \quad \det(A) = 4\left(1 - \mathrm{e}^{-2\beta\hbar\omega}\right)$$
$$A^{-1} = \frac{1}{2\left(1 - \mathrm{e}^{-2\beta\hbar\omega}\right)} \begin{pmatrix} 1 & -\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega} \\ -\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega} & 1 \end{pmatrix}$$

Accordingly,

$$\begin{aligned} &\langle q'| \mathrm{e}^{-\beta *} |q''\rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{\left(1 - \mathrm{e}^{-2\beta\hbar\omega}\right)^{\frac{1}{2}}} \times \\ &\times \exp\left[\frac{1}{2}\left(\xi'^2 + \xi''^2\right) - \frac{1}{\left(1 - \mathrm{e}^{-2\beta\hbar\omega}\right)}\left(\xi'^2 - 2\xi'\xi''\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega} + \xi''^2\right)\right] \\ &= \left[\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}\right]^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\xi'^2 + \xi''^2\right)\coth(\beta\hbar\omega) + \frac{\xi'\xi''}{\sinh(\beta\hbar\omega)}\right] \\ &= \left[\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}\right]^{\frac{1}{2}} \times \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{m\omega}{4\hbar}\left\{\left(q' + q''\right)^2 \tanh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega + \left(q' - q''\right)^2 \coth\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right\}\right] \end{aligned} \tag{2}$$

Here, use is made of

$$\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) = \{\cosh(\beta\hbar\omega) - 1\} / \sinh(\beta\hbar\omega) = \frac{\sinh(\beta\hbar\omega)}{1 + \cosh(\beta\hbar\omega)}$$

When $\beta\hbar\omega \ll 1, \sinh(\beta\hbar\omega) \to \beta\hbar\omega$ and $\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \to \frac{1}{2}\beta\hbar\omega$. Therefore, (2) leads to

$$\begin{aligned}\langle q'|\,\mathrm{e}^{-\beta H}\,|q''\rangle &\to \left[\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right]^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{\beta m\omega^2}{8}\left(q'+q''\right)^2 - \frac{m}{2\beta\hbar^2}\left(q'-q''\right)^2\right] \\ &= \exp\left(-\frac{\beta m\omega^2}{2}q'^2\right)\cdot\delta\left(q'-q''\right) \end{aligned} \tag{3}$$

where the relation:

$$\lim_{a\to\infty}\sqrt{\frac{a}{2\pi}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}a(x-y)^2} = \delta(x-y) \tag{4}$$

is used.
Note: Proof of formula (1): Vectors are written as $(x_1, ..., x_n) = \boldsymbol{x}$, $(b_1, ..., b_n) = \boldsymbol{b}$, etc. On introducing a new vector y defined by

$$Ay = b, \quad y = A^{-1}b$$

and putting $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{z} + \mathrm{i}\boldsymbol{y}$, one can transform the exponent in (1) into

$$\begin{aligned}-\frac{1}{2}(xAx) + \mathrm{i}(bx) &= -\frac{1}{2}((z+\mathrm{i}y)A(z+\mathrm{i}y)) + \mathrm{i}(b(z+\mathrm{i}y)) \\ &= -\frac{1}{2}(zAz) - \mathrm{i}(zAy) + \mathrm{i}(bz) + \frac{1}{2}(yAy) - (by) \\ &= -\frac{1}{2}(zAz) - \frac{1}{2}\left(bA^{-1}b\right)\end{aligned}$$

Accordingly, by changing the integration variables from $x_1, ..., x_n$ to $z_1, ..., z_n$, the left-hand side of (1) is transformed into

$$\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_j\sum_k A^{-1}_{jk}b_jb_k\right]\int\cdots\int\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_i\sum_k a_{ik}z_iz_k\right)\mathrm{d}z_1\cdots\,\mathrm{d}z_n$$

By an appropriate orthogonal transformation, $z_i = \sum_k t_{ik}\zeta_k$, it is possible to transform the second order expression $\sum_i\sum_k a_{ik}z_iz_k = zAz$ into a diagonal form $\sum\alpha_i\zeta_i^2$. Since the relation $\mathrm{d}z_1 ... \,\mathrm{d}z_n = \mathrm{d}\zeta_1 ... \,\mathrm{d}\zeta_n$ holds, the integral given above becomes equal to

$$\prod_{i=1}^{n}(2\pi/\alpha_i)^{\frac{1}{2}}$$

Since, on the other hand,
$\alpha_1 ... \alpha_n$ = product of the eigenvalues of $A = \det(A)$, (1) is proved.
31. By the use of density matrices, one can write

$$\left\langle q^2\right\rangle = \mathrm{Z}^{-1}\,\mathrm{Tr}\left(\mathrm{e}^{-\beta x}q^2\right) = \mathrm{Z}^{-1}\int\,\mathrm{d}q\cdot q^2\langle q|\mathrm{e}^{-\beta\mathscr{X}}|q\rangle \tag{1}$$

$$\left\langle p^2\right\rangle = \mathrm{Z}^{-1}\int\,\mathrm{d}q'\left[\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial q'}\right)^2\langle q'|\,\mathrm{e}^{-\beta\mathscr{X}}\,|q''\rangle\right]_{q''=q'} \tag{2}$$

$$\mathrm{Z} = \mathrm{Tr}^{-\beta\mathscr{X}} = \int\mathrm{d}q\langle q|\mathrm{e}^{-\beta\mathscr{X}}|q\rangle \tag{3}$$

In integral (2), differentiation is first carried out with respect to q' and then integration is performed by putting q'' equal to q' (diagonal elements of $p^2\mathrm{e}^{-\beta H}$). From the results of the foregoing problem, one has

$$\begin{aligned}\mathrm{Z} &= \int_{-\infty}^{\infty}\left\{\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}\right\}^{\frac{1}{2}}\exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}q^2\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\right]\mathrm{d}q \\ &= \left\{\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}\right\}^{\frac{1}{2}}\left\{\frac{\pi\hbar}{m\omega\tanh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}\right\}^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}\end{aligned} \tag{4}$$

as expected. By means of

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}ax^2}\,\mathrm{d}x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}ax^2}\,\mathrm{d}x = \\ = -2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\log\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{1}{a}ax^2}\,\mathrm{d}x = -2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\log\sqrt{\frac{2\pi}{a}} = \frac{1}{a} \tag{5}$$

(1) is transformed into

$$\left\langle q^2\right\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \tag{6}$$

so that

$$\frac{1}{2}m\omega^2\left\langle q^2\right\rangle = \frac{1}{4}h\omega\coth\frac{1}{2}\beta\hbar\omega = \frac{1}{2}\langle\mathscr{H}\rangle, \quad \langle\mathscr{H}\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega\coth\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right). \tag{7}$$

Now, (2) can be calculated in an elementary way by performing differentiation. The results are

$$\frac{1}{2m}\left\langle p^2\right\rangle = \frac{1}{2}\langle\mathscr{H}\rangle, \quad \left\langle p^2\right\rangle = m\langle\mathscr{H}\rangle \tag{8}$$

in correspondence to (7). Equations (7) and (8) are naturally to be expected, because they imply that the energy is equally distributed between the kinetic energy and the potential energy.

32. In the q-representation of Schrdinger's equation,

$$\mathscr{H}\left(\frac{h}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial q'}, q'\right)\varphi_l\left(q'\right) = E_l\varphi_l\left(q'\right) \tag{1}$$

$\varphi_l\left(q'\right)$ is a normalized eigenfunction and E_l is an eigenvalue. According to definition (2.41), the q-representation of the density matrix is

$$\left\langle q'\right|\mathrm{e}^{-\beta *}\left|q''\right\rangle = \sum_l \mathrm{e}^{-\beta E_l}\varphi_l\left(q'\right)\varphi_l^*\left(q''\right) \tag{2}$$

On applying (1) to

$$\exp(-\beta\mathscr{H}) = \sum_{n=0}^{\infty}(-\beta)^n\mathscr{H}^n/n!$$

repeatedly, one has

$$\exp\left\{-\beta\mathscr{H}\left(\frac{\hbar\partial}{\mathrm{i}\partial q'}, q'\right)\right\}\cdot\varphi_l\left(q'\right) = \mathrm{e}^{-\beta E_l}\varphi_l\left(q'\right) \tag{3}$$

Therefore, (2) can be written at least formally as

$$\left\langle q'\right|\mathrm{e}^{-\beta\mathscr{H}}\left|q''\right\rangle = \exp\left\{-\beta\mathscr{H}\left(q'\right)\right\}\sum_l\varphi_l\left(q'\right)\varphi_l^*\left(q''\right) \\ = \exp\left\{-\beta\mathscr{H}\left(q'\right)\right\}\delta\left(q'-q''\right) \tag{4}$$

Although $\sum_l \varphi_l\left(q'\right)\varphi_l^*\left(q''\right)$ does not converge in the true sense, it may be regarded as Dirac's δ function. This is because if $\varphi_l(l=1,2,\ldots)$ constitutes a complete set (for a functional space satisfying given boundary conditions), the relation

$$\int\sum_l \varphi_l\left(q'\right)\varphi_l^*\left(q''\right)\mathrm{d}q''f\left(q''\right) = f\left(q'\right) \tag{5}$$

holds for an arbitrary function, $f(q)=\sum_l c_l\varphi_l(q)$ (i.e., (5) is a definition of the δ function).

If for a free particle, the δ function is expressed by

$$\delta\left(x'-x''\right) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\left(\boldsymbol{x}'-x''\right)}\mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

one has

$$\langle \boldsymbol{x}' | \, \mathrm{e}^{-\beta \boldsymbol{p}^2/(2m)} \, | \boldsymbol{x}'' \rangle = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(\frac{\beta h^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{x}'^2} \right) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\left(\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{x}''\right)} \mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \hbar^2}{2m} \boldsymbol{k}^2 + \mathrm{i}\boldsymbol{k} \left(\boldsymbol{x}' - \boldsymbol{x}'' \right) \right] \mathrm{d}\boldsymbol{k}$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2} \left(\boldsymbol{x}' - \boldsymbol{x}'' \right)^2 \right]$$

(cf. example 7).

Note: In expression (4), an arbitrary functional system $\{\varphi_l\}$ can be used for $\delta\left(q'-q''\right) = \sum\limits_l \varphi_l\left(q'\right) \varphi_l''\left(q''\right)$, provided that it is complete. They are not required to be eigenfunctions of (1). Evidently, this is because (5) holds in
general. Therefore, in the representation (4) of the density matrix, any set of functions (for instance, plane waves) can be used as base.

33. As mentioned in the note to problem 32, any system of orthogonal functions can be used for evaluating the r-representation of the density matrix, provided that it forms a complete set. If a particle exists in a box of volume L^3 and periodic conditions are imposed on it as boundary conditions, the plane waves:

$$L^{-\frac{3}{2}N} \exp \left\{ \sum_{j=1}^{N} \mathrm{i}\boldsymbol{k}_j \boldsymbol{r}_j \right\}, \quad \left(k_{jx} = 2\pi n_{jx}/L, \cdots \right) \tag{1}$$

constitute a complete set of orthogonal functions. Therefore,

$$\delta\left(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}''\right) \equiv \delta\left(\boldsymbol{r}_1'-\boldsymbol{r}_1''\right) \delta\left(\boldsymbol{r}_2'-\boldsymbol{r}_2''\right) \ldots \delta\left(\boldsymbol{r}_N'-\boldsymbol{r}_N''\right)$$

$$= L^{-3N} \sum_{\boldsymbol{k}_1} \ldots \sum_{\boldsymbol{k}_N} \exp \left\{ \sum_{j=1}^{N} \mathrm{i}\boldsymbol{k_j} \left(\boldsymbol{r}_j' - \boldsymbol{r}_j'' \right) \right\}$$

$$\to \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \int \ldots \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}_1 \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{k}_N \exp \left\{ \sum_j \mathrm{i}\boldsymbol{k}_j \left(\boldsymbol{r}_j' - \boldsymbol{r}_j'' \right) \right\} \tag{2}$$

This is the limit at $L \to \infty$. By employing this, one has

$$\langle \boldsymbol{r}' | \, \mathrm{e}^{-\beta x} \, | \boldsymbol{r}'' \rangle = \exp \left[-\beta \left\{ \sum_j \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_j'} \right)^2 + V\left(\boldsymbol{r}_1', \ldots, \boldsymbol{r}_N' \right) \right\} \right] \cdot \delta\left(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}'' \right)$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \int \ldots \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}_1 \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{k}_N \exp \left[-\sum_j \frac{\beta}{2m} \left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial r_j'} \right)^2 - \beta V\left(\boldsymbol{r}' \right) \right] \times$$

$$\times \exp \left\{ \sum_{j=1}^{N} \mathrm{i}\boldsymbol{k}_j \left(\boldsymbol{r}_j' - \boldsymbol{r}_j'' \right) \right\} \tag{3}$$

Here

$$\frac{1\partial}{\mathrm{i}\partial x} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \cdot \phi(x) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \left(k + \frac{1}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \right) \cdot \phi(x) \tag{4}$$

Hence

$$f\left(\frac{1}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \right) \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \phi(x) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} f\left(k + \frac{1}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \right) \cdot \phi(x) \tag{5}$$

By repeated use of (4), (5) yields

$$\left(\frac{1}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \phi(x) = \frac{1}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \left(k + \frac{1}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi(x) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \left(k + \frac{1}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \phi(x)$$

$$\left(\frac{1}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \right)^n \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \phi(x) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} \left(k + \frac{1}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x} \right)^n \phi(x)$$

On applying (5) to (3), one has

$$\langle \boldsymbol{r}' |\, \mathrm{e}^{-\beta *}\, | \boldsymbol{r}'' \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3N}} \int \ldots \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}_1 \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{k}_N \exp\left\{ \sum_{j=1}^{N} \mathrm{i}\boldsymbol{k}_j \left(\boldsymbol{r}'_j - r''_j \right) \right\} \times$$
$$\times \exp\left[- \sum_j \frac{\beta}{2m} \left(\hbar k_j + \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial r'_j} \right)^2 - \beta V\left(r'\right) \right] \tag{6}$$

On putting $\hbar \boldsymbol{k_j} = \boldsymbol{p_j}$ (this $\boldsymbol{p_j}$ is an ordinary number rather than an operator), (6) leads to

$$\langle r' |\, \mathrm{e}^{-\beta x}\, | r'' \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int \ldots \int \mathrm{d}p_1 \ldots \mathrm{d}p_N \exp\left\{ \sum \frac{\mathrm{i}p_j}{\hbar} \left(r'_j - r''_j \right) \right\} \times$$
$$\times \exp\left[- \sum_j \frac{\beta}{2m} \left(p_j + \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial r'_j} \right)^2 - \beta V\left(r'\right) \right] \tag{7}$$

In order to evaluate the partition function, one puts $r'_j = r''_j$ and integrates (7) over $r'_1, \ldots, r'_N$ in all space. In the limit of $\hbar \to 0$, the last factor in (7) becomes

$\lim_{n\to 0} \exp\left[- \sum\limits_j \frac{\beta}{2m} \left(\boldsymbol{p}_j + \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}'_j} \right)^2 - \beta V\left(\boldsymbol{r}'\right) \right] = \exp\left\{ - \sum\limits_j \frac{\beta}{2m} \boldsymbol{p}_j^2 - \beta V\left(\boldsymbol{r}'\right) \right\}$.

Therefore, the limiting value of the trace of (7) at $\hbar \to 0$ is given by

$$\begin{aligned} \lim_{h\to 0} Z &= \lim_{\hbar \to 0} \int \ldots \int \mathrm{d}r_1 \ldots \mathrm{d}r_N \langle \boldsymbol{r} | \mathrm{e}^{-\beta *} | \boldsymbol{r} \rangle \\ &= \int \ldots \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \ldots \mathrm{d}r_N \frac{1}{h^{3N}} \int \ldots \int \mathrm{d}\boldsymbol{p}_1 \ldots \mathrm{d}\boldsymbol{p}_N \exp\left[- \sum_j \frac{\beta}{2m} \boldsymbol{p}_j^2 - \beta V(\boldsymbol{r}) \right] \\ &= Z_{\mathrm{cl}} \end{aligned} \tag{9}$$

in agreement with the classical partition function.
Note: This is a proof for the agreement between the quantum mechanical results and those of classical statistics in the limit of $\hbar \to 0$. This provides the basis for dividing the phase space into cells of h^{3N} in size and indicating a correspondence between the number of cells and the number of quantum
mechanical states. In order to derive the factor $1/N$!originating from the indistinguishability of identical particles, one must employ, in place of (1), a system of wave functions:

$$\varphi\left(\boldsymbol{k}_1, \ldots, \boldsymbol{k}_N\right) = \frac{1}{\sqrt{N! n_1! n_2! \ldots}} \sum \theta(P) P \prod_j \left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_j \boldsymbol{r}'} / L^{\frac{1}{2}} \right) \tag{10}$$

by taking into account the symmetry property of the particles. Here P stands for a permutation operator, the numbering of the particles being interchanged only among the set of $\boldsymbol{r}'_1, \ldots, \boldsymbol{r}'_N$. In Bose statistics, $\theta(P)$ is identically equal to 1, while in Fermi statistics, it is ± 1 depending on whether P is even or odd. Now, $n_{\boldsymbol{k}}$ is the number of particles in the $\boldsymbol{k}$-th state. It can be proved that when a δ function corresponding to (2) is formed from (10), the quantum mechanical δ function that replaces (2) on taking into account the symmetry property of the particles is

$$\delta_q\left(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}''\right) = \frac{1}{N!} \sum \theta(P) P \delta\left(\boldsymbol{r}'_1 - \boldsymbol{r}''_1\right) \delta\left(\boldsymbol{r}'_2 - \boldsymbol{r}''_2\right) \ldots \delta\left(\boldsymbol{r}'_N - \boldsymbol{r}''_N\right) \tag{11}$$

For Fermi statistics, the proof is simple, because (10) is a determinant. For Bose statistics, however, it is fairly complicated. By use of this, calculations can be made in a similar manner as in (3) et seq. The result indicates that in the limit of $\hbar \to 0$, all terms in (11) vanish except the first one (term with $P = 1$). Accordingly, only $1/N$!is introduced as a multiplication factor to (9). The details of the proof are omitted.

13.7 Problems about 1D Spin Systems

13.7.1 Easy Problems for Practice in 1D Spin Chains

Well-Known. Free energy, specific heat in 1D Ising

Определить свободную энергию одномерной цепочки спинов 1/2 с гамильтонианом

$$\hat{H} = -J \sum_k^N \hat{\sigma}_k^z \hat{\sigma}_{k+1}^z, \qquad \hat{\sigma}_{N+1}^z = \hat{\sigma}_1^z$$

Вычислить теплоёмкость и объяснить причину отсутствия фазового перехода при $T \neq 0$

Solution

The Ising model is solved in a very well-known way, so there is no need of extra comments.

$$K := J/T; \qquad Z_N = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\left(K \sum_{j=1}^{N-1} \sigma_j \sigma_{j+1}\right) \equiv$$

$$\equiv \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_{N-1}=\pm 1} \exp\left(K \sum_{j=1}^{N-2} \sigma_j \sigma_{j+1}\right) \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\left(K \sigma_{N-1} \sigma_N\right)$$

$\sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\left(K \sigma_{N-1} \sigma_N\right) = 2\mathrm{ch}K,$

(???? why σ_{N-1} does not play role here???)

$$Z_N = Z_{N-1}(2\mathrm{ch}K) = \dots = Z_2 (2\mathrm{ch}K)^{N-2};$$

$$Z_2 = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \exp\left(K \sigma_1 \sigma_2\right) = 4 \,\mathrm{ch}\, K;$$

$$Z_N = 2(2 \,\mathrm{ch}\, K)^{N-1}$$

$$F = -T \ln Z = -NT \ln(2 \,\mathrm{ch}\, K) = -NT \ln(2 \,\mathrm{ch}(J/T))$$

This is the exact value. No eigenvalues of transfer matrix are needed for this model.

$$E = \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \left(\frac{F}{T}\right) = -NJ \mathrm{th} \frac{J}{T}$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{NJ^2/T^2}{\mathrm{ch}^2 \frac{J}{T}}$$

since sh'=ch and th'=$1/\mathrm{ch}^2$.

В пределе высоких и низких температур $C \to 0$.

```
Plot[5/t^2/(Cosh[2/t]^2), {t, 0, 10}]
```

(?? writ in the theory, why there is no PT in 1D....)

BrmLunk-sem.29 Correlation function of 1D Ising

Find the correlation function $\langle \sigma_j \sigma_{j+n} \rangle = \mathrm{Tr}\left[\sigma_j \sigma_{j+n} e^{-\beta \mathscr{H}}\right] / \mathrm{Tr}\, e^{-\beta \mathscr{H}}$ in the thermodynamic limit.

Solution

(?? I'll just check it again later, it is written in theory, still, I need to think again about it)

We cannot use the free energy to find the correlation functions. Fortunately, the transfer matrix can serve for this purpose as well. At first, we calculate the average spin in the one-dimensional Ising model with the periodic boundary conditions,

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \sigma_i e^{-\beta E_{\sigma_1, \dots, \sigma_N}} = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_i} \sigma_i \left(\mathcal{T}^L\right)_{\sigma_i, \sigma_i}, \quad Z = \mathrm{tr}\, \mathcal{T}^L$$

where $L = N - 1$. As in the lecture, we can rewrite the last expression as a trace of matrix product:

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{Z} \mathrm{tr}\left[\tau_z \mathcal{T}^L\right] = \frac{1}{Z} \mathrm{tr}\left[\mathcal{U}^{-1} \tau_z \mathcal{U} \Lambda^L\right] = \cos(2\phi) = \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta h)}}$$

The matrix τ_z helps us to calculate the correlation function,

$$\langle\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle = \frac{1}{Z}\,\mathrm{tr}\left[\tau_z\mathcal{T}^n\tau_z\mathcal{T}^{L-n}\right] = \frac{1}{Z}\,\mathrm{tr}\left[\mathcal{U}^{-1}\tau_z\mathcal{U}\Lambda^n\mathcal{U}^{-1}\tau_z\mathcal{U}\Lambda^{L-n}\right] = \cos^2(2\phi) + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+}\right)^n \sin^2(\phi)$$

For the physical applications, the so-called irreducible correlation function is of more interest,

$$\langle\langle\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle\rangle = \langle\sigma_i\sigma_{i+n}\rangle - \langle\sigma_i\rangle\langle\sigma_{i+n}\rangle = e^{-n\ln(\lambda_+/\lambda_-)}\sin^2(\phi)$$

The decaying character of this function describes the physical properties inherent in the system.

BrmLunk-sem.28 Density of domain walls in 1D Ising

Compute the density of the domain walls in 1D Ising model. Discuss the result at $h = 0$.

Solution

(??)

Let us consider the ground state of the one-dimensional Ising model in the absence of magnetic field. In the ground state all spins are parallel to each other. One can consider a perturbation of the ground state. The excited state corresponding to such perturbation is called the domain wall: some spins are parallel to the initial direction and the others are not. There is only a single site at which neighboring spins are antiparallel to each other. The difference between energy of the ground state and the excited state with the domain wall equals $\Delta E = 2J$.

If we have n domain walls, the energy of this configuration will be $\Delta E_n = 2\ \mathrm{J}n$. The free energy of the model in zero magnetic field becomes

$$F = -LT\ln\left(1 + e^{-2\beta J}\right)$$

This leads to the energy $E = 2LJ\exp(-\beta J)/[\exp(\beta J) + \exp(-\beta J)]$. So, the domain wall density can be written as

$$\rho = \frac{E}{2JL} = \frac{1}{\exp(2\beta J) + 1}$$

We note that the density of domain walls coincides with the Fermi-Dirac distribution.

BrmLunk-sem.35 Ground states of TFI

(??? add initial formulas!)
The ground state of TFI has

$$\mathcal{E}_o^{(g)} = E_e + 2(h - J) = -2J - 2\sum_{n=1}^{N/2-1}\sqrt{h^2 + J^2 - 2Jh\cos[2n\pi/N]}$$

where we used $\sum_{n=1}^{N/2-1}\cos[2n\pi/N] = 0$.
Prove that in the limit $N \to \infty$ we find the difference between two ground state energies (see Fig. 3.5(a))

$$\lim_{N\to\infty}\left[\mathcal{E}_o^{(g)} - \mathcal{E}_e^{(g)}\right] = \begin{cases} 0, & h \leqslant J \\ 2(h - J), & h > J \end{cases}$$

Therefore, there is a quantum phase transition, i.e. phase transition at $T = 0$, between the double degenerate ground state, $\mathcal{E}_o^{(g)} = \mathcal{E}_e^{(g)}$, for $h < J$ and the ground state with the energy $\mathcal{E}_e^{(g)} < \mathcal{E}_o^{(g)}$.

Solution

Let us rewrite the difference between the ground state energy for odd and even sectors as

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_o^{(g)} - \mathcal{E}_e^{(g)} &= 2h + 2\sum_{n=1}^{N/2}\left(\sqrt{h^2+J^2-2hJ\cos\frac{2\pi n}{N}\cos\frac{\pi}{N} - 2hJ\sin\frac{2\pi n}{N}\sin\frac{\pi}{N}} - \sqrt{h^2+J^2-2hJ\cos\frac{2\pi n}{N}}\right)\\ &\xrightarrow{N\to\infty} 2h - \frac{2\pi}{N}\sum_{n=1}^{N/2}\frac{hJ\sin\frac{2\pi n}{N}}{\sqrt{h^2+J^2-2hJ\cos\frac{2\pi n}{N}}}\\ &= 2h - \int_0^\pi dp \frac{\sin p}{\sqrt{h^2+J^2-2hJ\cos p}} = h - J + |h-J| = \begin{cases}0, & h \leqslant J,\\ 2(h-J), & h > J.\end{cases}\end{aligned}$$

(???)

13.7.2 Short Problems to Test Knowledge of 1D Spin Chains

HSE.2024.middle-3/4-exam.**1a/5**

Ядерный спин $S = 1$ взаимодействует обменным изинговским образом с окружающими N спинами $s = 1/2$ посредством гамильтониана

$$H = -J\sum_{j=1}^{N} S^z s_j^z$$

Вычислить свободную энергию системы.

Solution

HSE.2024.middle-3/4-exam.**1b/5**

Два спина $S = 1/2$ взаимодействуют между собой обменным изинговским образом, а также каждый из них взаимодействует с N спинами $s = 1/2$. Гамильтониан такой системы

$$H = -JS_1^z S_2^z - J\sum_{i=1}^{N} S_1^z s_j^z - J\sum_{j=1}^{N} S_2^z s_j^z$$

Найти свободную энергию системы.

Solution

HSE.2024.middle-3/4-exam.**2a/5**

Вычислить свободную энергию одномерной цепочки изинговских спинов $\sigma_j = \pm 1$ в термодинамическом пределе, если их взаимодействие описывается гамильтонианом

$$H = -\sum_{i=1}^{2N} J_i \sigma_i \sigma_{i+1},$$

где $J_{2i} = J, J_{2i+1} = -J$, и подразумеваются периодические граничные условия: $\sigma_{2N+1} = \sigma_1$.

Solution

HSE.2024.middle-3/4-exam.**2b/5**

Вычислить свободную энергию одномерной цепочки изинговских спинов $\sigma_j = \pm 1$ в термодинамическом пределе, если их взаимодействие описывается гамильтонианом

$$H = -\sum_{i=1}^{2N} J_i \sigma_i \sigma_{i+1}$$

где $J_{2i} = J, J_{2i+1} = J/2$, и подразумеваются периодические граничные условия: $\sigma_{2N+1} = \sigma_1$.

Solution

13.7.3 Good Problems for Practice in 1D Spin Chains 1

BrmLunk-ex.48 Specific heat of 1D bosons

Compute the specific heat of one-dimensional bosons with the Hamiltonian $\mathscr{H} = \sum_{q>0,\eta=\pm} v_F q b^\dagger_{\eta,q} b_{\eta,q}$ and compare it with the specific heat of ideal one-dimensional Fermi gas at $T \ll E_F$.

Solution

(maybe it is solved in Belousov, I'll check it)

Kardar.fld-6.3(KUL.st-ph-hw-3.2) 1D Potts Model

Considert the Potts model, in which the Hamiltonian is such that

$$-\beta\mathcal{H} = K\sum_{i=1}^{N} \delta_{s_i,s_{i+1}} + K\delta_{s_N,s_1},$$

where the spin s_i on each site takes q values $s_i = (1, 2, \cdots, q)$;

(a) Write down the transfer matrix and diagonalize it. Note that you do not have to solve a q_{th} order secular equation as it is easy to guess the eigenvectors from the symmetry of the matrix.

(b) Calculate the free energy per site for $N \gg 1$.

(c) Give the expression for the correlation length ξ (you don't need to provide a detailed derivation), and discuss its behavior as $T = 1/K \to 0$.

Overview of the solution.

Суть решения в том, что

Не забываем, что q фиксировано и обозначает именно число значений, которое может принимать спин.

Solution to a)

The partition function is (??? TODO: add better derivation!!!Currently, I see that it is analogous to the Ising model, so I am fine with just a statement)

$$Z = \sum_{\{s_i\}} < s_1|T|s_2 >< s_2|T|s_3 > \cdots < s_{N-1}|T|s_N >< s_N|T|s_1 >= \mathrm{Tr}\left(T^N\right),$$

where $< s_i|T|s_j >= \exp\left(K\delta_{s_i,s_j}\right)$ is a $q \times q$ transfer matrix. This is analogous to the Ising model.

The diagonal elements of the matrix are e^K, while the off-diagonal elements are 1. The eigenvectors of the matrix are easily found by inspection. There is one eigenvectors with all elements equal ($v_1 = (1 \quad 1 \quad 1 \quad ...)$); the corresponding eigenvalue is $\lambda_1 = e^K + q - 1$. There are also $(q-1)$ eigenvectors orthogonal to the first,

i.e. the sum of whose elements is zero ($v_2 = (1 \quad -1 \quad 0 \quad ...)$, $v_3 = (0 \quad 1 \quad -1 \quad ...)$, ...). These corresponding eigenvalues are degenerate and equal to $e^K - 1$. Thus

$$Z = \sum_\alpha \lambda_\alpha^N = \left(e^K + q - 1\right)^N + (q-1)\left(e^K - 1\right)^N .$$

Solution to b)

Since the largest eigenvalue dominates for $N \gg 1$,

$$\frac{\ln Z}{N} = \ln\left(e^K + q - 1\right).$$

Solution to c)

Correlations decay as the ratio of the eigenvalues to the power of the separation (?? why??). Hence the correlation length is

$$\xi = \left[\ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)\right]^{-1} = \left[\ln\left(\frac{e^K + q - 1}{e^K - 1}\right)\right]^{-1}.$$

In the limit of $K \to \infty$, expanding the above result gives

$$\xi \simeq \frac{e^K}{q} = \frac{1}{q}\exp\left(\frac{1}{T}\right).$$

Kardar.fld-6.4. 1D spin-1 chain

Consider a linear chain where the spin s_i at each site takes on three values $s_i = -1, 0, +1$. The spins interact via a Hamiltonian such that

$$-\beta\mathcal{H} = \sum_i K s_i s_{i+1}$$

(a) Write down the transfer matrix $\langle s|T|s'\rangle = \mathrm{e}^{Kss'}$ explicitly.

(b) Use symmetry properties to find the largest eigenvalue of T and hence obtain the expression for the free energy per site ($\ln Z/N$).

(c) Obtain the expression for the correlation length ξ, and note its behavior as $K \to \infty$.

(d) If we try to perform a renormalization group by decimation on the above chain we find that additional interactions are generated. Write down the simplest generalization of $\beta\mathcal{H}$ whose parameter space is closed under such RG.

e) For a closed linear chain of N clock spins subject to the above Hamiltonian show that the partition function $Z = \mathrm{Tr}[\exp(-\beta\mathcal{H})]$ can be written as

$$Z = \mathrm{Tr}\left[\langle s_1|T|s_2\rangle \langle s_2|T|s_3\rangle \cdots \langle s_N|T|s_1\rangle\right]$$

where $T \equiv \langle s_i|T|s_j\rangle = \exp\left[J\left(s_i - s_j\right)\right]$ is a $q \times q$ transfer matrix.

f) Write down the transfer matrix explicitly and diagonalize it. Note that you do not have to solve a q^{th} order secular equation; because of the translational symmetry, the eigenvalues are easily obtained by discrete Fourier transformation as

$$\lambda(k) = \sum_{n=1}^{q} \exp\left[J(n) + \frac{2\pi i n k}{q}\right].$$

g) Show that $Z = \sum_{k=1}^{q} \lambda(k)^N \approx \lambda(0)^N$ for $N \to \infty$. Write down the expression for the free energy per site $\beta f = -\ln Z/N$.

Solution to (a)

The explicit form of the 3x3 transfer matrix is

$$T = \begin{pmatrix} e^K & 1 & e^{-K} \\ 1 & 1 & 1 \\ e^{-K} & 1 & e^K \end{pmatrix}$$

Solution to (b)

Because of the symmetry of T, we guess an eigenvector of the form $v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ r \\ 1 \end{pmatrix}$. We find the eigenvalue λ as follows:

$$\begin{cases} e^K + e^{-K} + r &= \lambda \\ 2 + r &= r\lambda \end{cases}$$

$$r = \frac{2}{\lambda - 1} = \lambda - 2\,\mathrm{ch}\,K.$$

$$\lambda^2 - \lambda(1 + 2\,\mathrm{ch}\,K) - 2(1 - \mathrm{ch}\,K) = 0,$$

$$2\lambda_\pm = 1 + 2\,\mathrm{ch}\,K \pm \sqrt{1 + 4\,\mathrm{ch}\,K + 4\,\mathrm{ch}^2\,K + 8 - 8\,\mathrm{ch}\,K}.$$

The partition function is related to the largest eigenvalue in the limit of large N, and hence

$$\frac{\ln Z}{N} \approx \ln \lambda_+ = \ln\left[1 + 2\,\mathrm{ch}\,K + \sqrt{1 + 4\,\mathrm{ch}\,K + 4\,\mathrm{ch}^2\,K + 8 - 8\,\mathrm{ch}\,K}\right] - \ln 2.$$

Solution to (c)

The second largest eigenvalue corresponds to the eigenvector $v_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$, and is equal to

$$\lambda_2 = e^K - e^{-K} = 2\,\mathrm{sh}\,K.$$

The ratio of eigenvalues is related to the correlation length by

$$\xi = \frac{1}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)} = \ln^{-1}\left[\frac{1 + 2\,\mathrm{ch}\,K + \sqrt{1 + 4\,\mathrm{ch}\,K + 4\,\mathrm{ch}^2\,K + 8 - 8\,\mathrm{ch}\,K}}{4\,\mathrm{sh}\,K}\right].$$

In the limit of large K,

$$\lambda_1 \simeq e^K\left(1 + 4e^{-2K} + \cdots\right), \quad \text{and} \quad \lambda_2 \simeq e^K\left(1 - 2e^{-2K} + \cdots\right),$$

such that the correlation length diverges as

$$\lim_{K\to\infty} \xi(K) \simeq \frac{1}{\ln\left(1 + 4e^{-2K} + \cdots\right)/\left(1 - 2e^{-2K} + \cdots\right)} = \frac{1}{\ln\left(1 + 6e^{-2K} + \cdots\right)} \simeq \frac{1}{6e^{-2K}} = \frac{e^{2K}}{6}.$$

Solution to (d)

The only symmetry present in the Hamiltonian is inversion, $\{s_i\} \to \{-s_i\}$, and the most general spin-1 Hamiltonian consistent with this symmetry is

$$B(s, s') = g + Kss' + \frac{\mu}{2}\left(s^2 + s^2\right) + \Delta\left(ss'\right)^2.$$

Kardar.fld-6.5 Clock model

Each site of the lattice is occupied by a q-valued spin $s_i \equiv 1, 2, \cdots, q$, with an underlying translational symmetry modulus q, i.e. the system is invariant under $s_i \to (s_i + n)_{\mathrm{mod}\ q}$. The most general Hamiltonian subject to this symmetry with nearest-neighbor interactions is

$$\beta\mathcal{H}_C = -\sum_{<i,j>} J\left(|s_i - s_j|_{\mathrm{mod}\ q}\right),$$

where $J(n)$ is any function, e.g. $J(n) = J\cos(2\pi n/q)$. Potts models are a special case of Clock models with full permutation symmetry, and Ising model is obtained in the limit of $q = 2$.

(a) For a closed linear chain of N clock spins subject to the above Hamiltonian show that the partition function $Z = \mathrm{Tr}[\exp(-\beta\mathcal{H})]$ can be written as

$$Z = \mathrm{Tr}\left[\langle s_1|T|s_2\rangle\,\langle s_2|T|s_3\rangle \cdots \langle s_N|T|s_1\rangle\right]$$

where $T \equiv \langle s_i|T|s_j\rangle = \exp\left[J\left(s_i - s_j\right)\right]$ is a $q \times q$ transfer matrix.

b) Write down the transfer matrix explicitly and diagonalize it. Note that you do not have to solve a q th order secular equation; because of the translational symmetry, the eigenvalues are easily obtained by discrete Fourier transformation as

$$\lambda(k) = \sum_{n=1}^{q} \exp\left[J(n) + \frac{2\pi \mathrm{i} n k}{q}\right].$$

(c) Show that $Z = \sum_{k=1}^{q} \lambda(k)^N \approx \lambda(0)^N$ for $N \to \infty$. Write down the expression for the free energy per site $\beta f = -\ln Z/N$.

(d) Show that the correlation function can be calculated from

$$\left\langle \delta_{x_i, s_{i+\ell}} \right\rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha=1}^{q} \mathrm{Tr}\left[\Pi_\alpha T^\ell \Pi_\alpha T^{N-\ell}\right],$$

where Π_α is a projection matrix. Hence show that $\left\langle \delta_{s_i, s_{i+\ell}} \right\rangle_\epsilon \sim [\lambda(1)/\lambda(0)]^\ell$. (You do not have to explicitly calculate the constant of proportionality.)

Solution to (a)

This is a simple generalization of the previous examples, and again the partition function for N sites with period boundary conditions is $Z = \mathrm{Tr}T^N$, with the $q \times q$ matrix whose elements are $T \equiv \langle s_i|T|s_j\rangle = \exp\left[J\left(s_i - s_j\right)\right]$.

Solution to (b)

Because of the symmetry $T \equiv \langle s_i|T|s_j\rangle = T\left(|s - s'|_{\mod q}\right)$, we anticipate that eigenvectors of the matrix have the simple form

$$v_k = \frac{1}{\sqrt{q}} \begin{pmatrix} 1 \\ \omega^k \\ \omega^{2k} \\ \vdots \\ \omega^{(q-1)k} \end{pmatrix}, \text{ where } \omega = e^{2\pi i/q} \quad \text{is a } q^{th} \text{ root of unity.}$$

It can then be explicitly verified that $Tv_k = \lambda_k v_k$, with

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{q} \exp\left[J(n) + \frac{2\pi i n k}{q}\right].$$

Solution to (c)

For periodic boundary conditions

$$Z = \mathrm{Tr}T^N = \lambda_0^N + \lambda_1^N + \cdots = \lambda_0^N \left[1 + \sum_{k=1}^{q-1} \left(\frac{\lambda_k}{\lambda_0}\right)^N\right].$$

For $N \to \infty$, since λ_0 is the largest eigenvalue, we obtain

$$\beta f = -\frac{\ln Z}{N} = -\ln \lambda_0 = -\ln\left[\sum_{k=0}^{q-1} e^{J(k)}\right].$$

Solution to (d)

Consider the matrix Π_α that has zero elements everywhere, except for a 1 for its (α, α) element. Then

$$\left\langle \delta_{s_i, s_{i+\ell}} \right\rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha=1}^{q} \mathrm{Tr}\left[\Pi_\alpha T^\ell \Pi_\alpha T^{N-\ell} \right].$$

(????????)
Evaluating the trace in the basis of (Fourier) eigenvectors gives

$$\left\langle \delta_{s_i, s_{i+\ell}} \right\rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha=1}^{q} \sum_{k,k'} < k' \left| \Pi_\alpha \right| k > \lambda_k^\ell < k \left| \Pi_\alpha \right| k' > \lambda_{k'}^{N-\ell}.$$

The main contributions to the sum come from the the two largest eigenvalues, λ_0 and λ_1; hence

$$\left\langle \delta_{s_i, s_{i+\ell}} \right\rangle = \frac{1}{\lambda_0^N} \sum_{\alpha=1}^{q} \left[\lambda_0^N \frac{1}{q^2} + \lambda_0^{N-\ell} \lambda_1^\ell \frac{(\omega\omega^*)^\alpha}{q^2} \right] = \frac{1}{q} \left[1 + \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^\ell \right] \simeq \frac{1}{q} e^{-\ell/\xi}.$$

(Note that if the second eigenvalue is degenerate, there will also be a degeneracy factor.) The correlation length is given as

$$\xi = \ln^{-1}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)$$

Kardar.fld-6.6(KUL.sph.hw-3.4) 1D continuous spin model

Consider two component unit spins $\vec{s}_i = (\cos\theta_i, \sin\theta_i)$ in one dimension, with the nearest-neighbor interactions described by

$$-\beta\mathcal{H} = K \sum_{i=1}^{N} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_{i+1}.$$

(a) Write the transfer matrix $\langle\theta|T|\theta'\rangle$, and show that it can be diagonalized with eigenvectors $f_m(\theta) \propto \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\theta}$ for integer m.

(b) Calculate the free energy per site, and comment on the behavior of the heat capacity as $T \propto K^{-1} \to 0$.

(c) Find the correlation length ξ, and note its behavior as $K \to \infty$.

Overview of the solution

The general idea is that by doing this exercise, one will understand the transfer matrix deeper.
(???)
(?? it is called XY model by Kardar, I don't know, why)

Solution to (a)

In the basis of the angles $\{\theta_i\}$,

$$\langle\theta|T|\theta'\rangle = \exp\left[K\cos\left(\theta - \theta'\right)\right]$$

The above transfer 'matrix' is diagonalized in the Fourier basis with $\langle\theta|m\rangle = e^{im\theta}$ (not normalized), as it is easily checked that

$$\langle\theta|T|\theta'\rangle \langle\theta'|m\rangle = \int_0^{2\pi} \frac{d\theta'}{2\pi} e^{K\cos\left(\theta-\theta'\right)+im\theta'} = e^{im\theta} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{2\pi} e^{K\cos(\phi)+im\phi} = \lambda_m \langle\theta|m\rangle,$$

$$\lambda_m = \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{2\pi} e^{K\cos(\phi)+im\phi}$$

Solution to (b)

For large K the eigenvalues can be approximated by the saddle point method as

$$\lambda_m \simeq \frac{e^K}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-K\theta^2/2+im\theta} = \frac{e^K}{\sqrt{2\pi K}} e^{-\frac{m^2}{2K}}$$

They are ordered with λ_0 being the largest, and thus

$$\frac{\ln Z}{N} \simeq \ln\lambda_0 \approx K - \frac{1}{2}\ln(2\pi K) + \cdots$$

The dimensionless parameter K can be related to a bond energy J by $K = \beta J$, where $\beta = 1/(k_B T)$. Thus the energy of the chain in the limit of low temperatures is given by

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = J\frac{\partial \ln Z}{\partial K} = -NJ\left(1 - \frac{1}{2K} + \cdot\right) = -NJ + N\frac{k_B T}{2} + \cdots .$$

The first term is just the energy of the perfectly ordered chain. The second is the energy of excitations into the harmonic modes. Since there are N such quadratic modes, the potential energy of excitations is $N \times (k_B T)/2$. Note that since quantum effects are ignored, there is no quenching of the oscillator energies, and a finite heat capacity of $Nk_B/2$ at zero temperature.

Solution to (c)

As usual, the correlation length is related to the ratio of the two largest eigenvalues as

$$\xi = -\ln^{-1}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0}\right) \approx_{(K\to\infty)} 2K \propto \frac{1}{T}$$

Note that the divergence of the correlation length as $T \to 0$ is very different for cases where there is a gap in the excitation energy (above the ground state), and when there is none.

13.7.4 Good Problems for Practice in 1D Spin Chains 2

Kardar.fld-6.6. 1D gas by transfer matrix

The transfer matrix method can also be applied to a one dimensional gas of particles with short-range interactions, as described in this problem.

(a) Show that for a potential with a hard core that screens the interactions from further neighbors, the Hamiltonian for N particles can be written as

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=2}^{N} v\left(x_i - x_{i-1}\right).$$

The (indistinguishable) particles are labeled with coordinates $\{x_i\}$ such that

$$0 \le x_1 \le x_2 \le \cdots \le x_N \le L$$

where L is the length of the box confining the particles.

(b) Write the expression for the partition function $Z(T, N, L)$. Change variables to $\delta_1 = x_1, \delta_2 = x_2 - x_1, \cdots, \delta_N = x_N - x_{N-1}$, and carefully indicate the allowed ranges of integration and the constraints.

(c) Consider the Gibbs partition function obtained from the Laplace transformation

$$z(T, N, P) = \int_0^{\infty} \mathrm{d}L \exp(-\beta P L) Z(T, N, L),$$

and by extremizing the integrand find the standard formula for P in the canonical ensemble.

(d) Change variables from L to $\delta_{N+1} = L - \sum_{i=1}^{N}\delta_i$, and find the expression for $z(T, N, P)$ as a product over one-dimensional integrals over each δ_i.

(e) At a fixed pressure P, find expressions for the mean length $L(T,N,P)$, and the density $n = N/L(T,N,P)$ (involving ratios of integrals which should be easy to interpret).

Since the expression for $n(T,P)$ in part (e) is continuous and non-singular for any choice of potential, there is in fact no condensation transition for the one-dimensional gas. By contrast, the approximate van der Waals equation (or the mean-field treatment) incorrectly predicts such a transition.

(f) For a hard sphere gas, with minimum separation a between particles, calculate the equation of state $P(T,n)$.

Solution to (a)

Each particle i interacts only with adjacent particles $i-1$ and $i+1$, as the hard cores from these nearest neighbors screen the interactions with any other particle. Thus we need only consider nearest neighbor interactions, and, included the kinetic energies, the Hamiltonian is given by

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=2}^{N} \mathcal{V}\left(x_i - x_{i-1}\right), \qquad \text{for} \qquad 0 \le x_1 \le x_2 \le \cdots x_N \le L$$

Solution to (b)

The partition function is

$$\begin{aligned} Z(T,N,L) =& \frac{1}{h^N} \int_0^L dx_1 \int_{x_1}^L dx_2 \cdots \int_{x_{N-1}}^L dx_N \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^{N} \mathcal{V}\left(x_i - x_{i-1}\right)\right] \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_N \exp\left[-\beta \sum_{i=1} N \frac{p_i^2}{2m}\right] \\ =& \frac{1}{\lambda^N} \int_0^L dx_1 \int_{x_1}^L dx_2 \cdots \int_{x_{N-1}}^L dx_N \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^{N} \mathcal{V}\left(x_i - x_{i-1}\right)\right], \end{aligned}$$

where $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$. (Note that there is no $N!$factor, as the ordering of the particles is specified.) Introducing a new set of variables

$$\delta_1 = x_1, \quad \delta_2 = x_2 - x_1, \quad \cdots \quad \delta_n = x_N - x_{N-1},$$

or equivalently

$$x_1 = \delta_1, \quad x_2 = \delta_1 + \delta_2, \quad \cdots \quad x_N = \sum_{i=1}^{N} \delta_i,$$

the integration becomes

$$Z(T,N,L) = \frac{1}{\lambda^N} \int_0^L d\delta_1 \int_0^{L-\delta_1} d\delta_2 \int_0^{L-(\delta_1+\delta_2)} d\delta_3 \cdots \int_0^{L-\sum_{i=1}^{N} \delta_i} d\delta_N e^{-\beta \sum_{i=2}^{N} \mathcal{V}(\delta_i)}$$

This integration can also be expressed as

$$Z(T,N,L) = \frac{1}{\lambda^N} \left[\int d\delta_1 d\delta_2 \cdots d\delta_N\right]' \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^{N} \mathcal{V}\left(\delta_i\right)\right]; \qquad 0 \le \sum_{i=1}^{N} \delta_i \le L$$

with the constraint

$$0 \le \sum_{i=1}^{N} \delta_i \le L$$

This constraint can be put into the equation explicitly with the use of the $\Theta(x) = \begin{cases} 0 & \text{for} \quad x < 0 \\ 1 & \text{for} \quad x \ge 0 \end{cases}$, as

$$Z(T,N,L) = \frac{1}{\lambda^N} \int_0^{\infty} d\delta_1 \int_0^{\infty} d\delta_2 \cdots \int_0^{\infty} d\delta_N \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^{N} \mathcal{V}\left(\delta_i\right)\right] \Theta\left(L - \sum_{i=1}^{N} \delta_i\right).$$

Solution to (c)

Consider the Gibbs partition function obtained from the Laplace transformation

$$\mathcal{Z}(T,N,P) = \int_0^\infty dL \exp(-\beta PL) Z(T,N,L)$$

and by extremizing the integrand find the standard formula for P in the canonical ensemble.
The Gibbs partition function is

$$\mathcal{Z}(T,N,P) = \int_0^\infty dL \exp(-\beta PL) Z(T,N,L)$$

The saddle point is obtained by extremizing the integrand with respect to L,

$$\frac{\partial}{\partial L} \exp(-\beta PL) Z(T,N,L)\Big|_{T,N} = 0$$

which implies that

$$\beta P = \frac{\partial}{\partial L} \ln Z(T,N,L)\Big|_{T,N}, \quad \Longrightarrow \quad P = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial L}\Big|_{T,N}$$

From thermodynamics, for a one-dimensional gas we have

$$dF = -SdT - PdL, \quad \Longrightarrow \quad P = -\frac{\partial F}{\partial L}\Big|_{T,N}$$

Further noting that

$$F = -k_B T \ln Z,$$

again results in

$$P_{\text{canonical}} = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial L}\Big|_{T,N}.$$

Solution to (d)

The expression for the partition function given above is

$$Z(T,N,L) = \frac{1}{\lambda^N} \int_0^\infty d\delta_1 \int_0^\infty d\delta_2 \cdots \int_0^\infty d\delta_N \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^N \mathcal{V}(\delta_i)\right] \Theta\left(L - \sum_{i=1}^N \delta_i\right)$$

The Laplace transform of this equation is

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}(T,N,P) &= \frac{1}{\lambda^N} \int_0^\infty dL \exp(-\beta PL) \int_0^\infty d\delta_1 \int_0^\infty d\delta_2 \cdots \int_0^\infty d\delta_N \cdot \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^N \mathcal{V}(\delta_i)\right] \Theta\left(L - \sum_{i=1}^N \delta_i\right) \\
&= \frac{1}{\lambda^N \beta P} \int_0^\infty d\delta_1 \int_0^\infty d\delta_2 \cdots \int_0^\infty d\delta_N \exp\left[-\beta \sum_{i=2}^N \mathcal{V}(\delta_i)\right] \exp\left[-\beta P \left(\sum_{i=1}^N \delta_1\right)\right] \\
&= \frac{1}{\lambda^N (\beta P)^2} \int_0^\infty d\delta_2 \cdots \int_0^\infty d\delta_N \exp\left\{-\sum_{i=2}^N \left[\beta \mathcal{V}(\delta_i) + \beta P \delta_i\right]\right\}.
\end{aligned}$$

Since the integrals for different $\delta_i' s$ are equivalent, we obtain

$$\mathcal{Z}(T,N,P) = \frac{1}{\lambda^N (\beta P)^2} \left\{\int_0^\infty d\delta \exp[-\beta(\mathcal{V}(\delta) + P\delta)]\right\}^{N-1}.$$

This expression can also be obtained directly, without use of the step function as follows.

$$\mathcal{Z}(T,N,P) = \frac{1}{\lambda^N}\int_0^L d\delta_1 \int_0^{L-\delta_1} d\delta_2 \int_0^{L-(\delta_1+\delta_2)} d\delta_3 \cdots \int_0^{L-\sum_{i=1}^{N}\delta_i} d\delta_N \cdot \int_0^\infty dL \exp\left[-\beta P L - \beta\left(\sum_{i=2}^{N}\mathcal{V}(\delta)\right)\right]$$

$$= \frac{1}{\lambda^N}\int_0^L d\delta_1 \int_0^{L-\delta_1} d\delta_2 \cdots \int_0^{L-\sum_{i=1}^{N}\delta_i} d\delta_N \int_{-\sum_{i=1}^{N}\delta_i}^{\infty} d\left(L-\sum_{i=1}^{N}\delta_i\right)\cdot \exp\left\{-\beta P\left[\sum_{i=1}^{N}\delta_i + \left(L-\sum_{i=1}^{N}\delta_i\right)\right] - \beta\left(\sum_{i=2}^{N}\mathcal{V}(\delta_i)\right)\right\}.$$

Change variables to $\delta_{N+1} \equiv L - \sum_{i=1}^{N}\delta_i$, and note that each of the $\delta' s$ indicates the distance between neighboring particles. The size of the gas L, has been extended to any value, hence each δ can be varied independently from 0 to ∞. Thus the Gibbs partition function is

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(T,N,P) &= \frac{1}{\lambda^N}\int_0^\infty d\delta_1 \int_0^\infty d\delta_2 \cdots \int_0^\infty d\delta_N \int_0^\infty d\delta_{N+1}\cdot \exp\left[-\beta P\left(\sum_{i=1}^{N+1}\delta_i\right) - \beta\left(\sum_{i=2}^{N}\mathcal{V}(\delta_i)\right)\right] \\ &= \frac{1}{\lambda^N}\left(\int_0^\infty d\delta \cdot \exp[-\beta\mathcal{V}(\delta) - \beta P\delta]\right)^{N-1} \int_0^\infty d\delta_1 \exp\left(-\beta P\delta_1\right)\cdot \int_0^\infty d\delta_{N+1}\exp\left(-\beta P\delta_{N+1}\right) \\ &= \frac{1}{\lambda^N(\beta P)^2}\left\{\int_0^\infty d\delta \exp[-\beta(\mathcal{V}(\delta)+P\delta)]\right\}^{N-1}.\end{aligned}$$

Solution to (e)

The mean length is

$$\begin{aligned}L(T,N,P) &= -\,k_BT\frac{\partial}{\partial(\beta P)}\ln\mathcal{Z}(T,N,P)\Big|_{T,N} \\ &= \frac{2}{\beta P} + (N-1)\frac{\int_0^\infty d\delta\cdot\delta\cdot\exp[-\beta\mathcal{V}(\delta)-\beta P\delta]}{\int_0^\infty d\delta\cdot\exp[-\beta\mathcal{V}(\delta)-\beta P\delta]}\end{aligned}$$

and the density n is given by

$$n = \frac{N}{L(T,N,P)} = N\left\{\frac{2k_BT}{P} + (N-1)\frac{\int_0^\infty d\delta\cdot\delta\cdot\exp[-\beta(\mathcal{V}(\delta)-P\delta)]}{\int_0^\infty d\delta\cdot\exp[-\beta(\mathcal{V}(\delta)-P\delta)]}\right\}^{-1}$$

Note that for an ideal gas $\mathcal{V}_{\text{i.g.}}(\delta) = 0$, and

$$L_{\text{i.g.}}(T,N,P) = \frac{(N+1)k_BT}{P},$$

leading to

$$n(p)_{\text{i.g.}} = \frac{N}{N+1}\frac{P}{k_BT}.$$

Since the expression for $n(T,P)$ in part e) is continuous and non-singular for any choice of potential, there is in fact no condensation transition for the one-dimensional gas. By contrast, the approximate van der Waals equation (or the mean-field treatment) incorrectly predicts such a transition.

Solution to (f)

For a hard sphere gas

$$\delta_i \geq a, \quad \text{for} \quad i = 2, 3, \cdots, N,$$

the Gibbs partition function is

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(T,N,P) &= \frac{1}{\lambda^N(\beta P)^2}\left[\int_a^\infty d\delta \exp(-\beta\mathcal{V}(\delta) - \beta P\delta)\right]^{N-1} \\ &= \frac{1}{\lambda^N(\beta P)^2}\left[\int_a^\infty d\delta \exp(-\beta P\delta)\right]^{N-1} \\ &= \frac{1}{\lambda^N}\left(\frac{1}{\beta P}\right)^{N+1}\exp(-\beta P a)^{N-1}.\end{aligned}$$

From the partition function, we can calculate the mean length

$$L = -\,k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial P}\bigg|_{T,N} = \frac{(N+1)k_B T}{P} + (N-1)a,$$

which after rearrangement yields

$$\beta P = \frac{(N+1)}{L-(N-1)a} = \frac{n+1/L}{1-(n-1/L)a} \approx (n+1/l)\left(1 + (n-1/L)a + (n-1/L)^2a^2 + \cdots\right).$$

For $N \gg 1, n \gg 1/L$, and

$$\beta P \approx n\left(1 + na + n^2a^2 + \cdots\right) = n + an^2 + a^2n^3 + \cdots,$$

which gives the virial coefficients

$$B_\ell(T) = a^{\ell-1}.$$

The value of $B_3 = a^2$ agrees with the result obtained in an earlier problem. Also note that the exact 'excluded volume' is $(N-1)a$, as opposed to the estimate of $Na/2$ used in deriving the van der Waals equation.

МФТИ.з.23. Magnetism in the Heisenberg model (???)

For a ferromagnet in the Heisenberg model, in the approximation of a self-consistent field, determine the Curie temperature T_c and the temperature dependence of magnetic susceptibility and spontaneous magnetization near T_c. Compare with the results of Landau's theory.

Reminder:

(add assumed formulas!!!)

Solution

Суть решения в том, что

(??? это заново нужно продумывать.)

1) В эффективном поле появляется намагниченность:

$$M = n\mu\mathbb{B}\left(\frac{\mu\mathcal{B}_{eff}}{T}\right) = n\mu\mathbb{B}(x) \overset{x\ll 1}{\approx} n\mu\left(\alpha x - \beta x^3\right)$$

где $\alpha = \frac{S+1}{3S}, \beta = \alpha\frac{2S^2+2S+1}{30S^2}$. $\mathbb{B}(x)$- функция Бриллюэна.

Пусть $M \| \mathcal{B}$:

Зависимость намагниченности $\mathcal{M}$ от приложенного поля $\mathcal{B}$ определяется системой двух уравнений

$$\begin{cases} \mathcal{M} = n\mu\mathbb{B}\left(\frac{\mu\mathcal{B}_{eff}}{T}\right) \\ \mathcal{B}_{eff} = \mathcal{B} + b\mathcal{M} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \mathcal{M} \approx n\mu\left(\alpha x - \beta x^3\right) \\ \mathcal{M} = \frac{\mathcal{B}_{eff}-\mathcal{B}}{b} = \frac{T}{\mu b}x - \frac{\mathcal{B}}{b} \end{cases}.$$

здесь и далее $x = \frac{\mu\mathcal{B}_{eff}}{T}$

При $\mathcal{B} = 0$:

$$\begin{cases} \mathcal{M} \overset{x\ll 1}{\approx} n\mu\left(\alpha x - \beta x^3\right) \\ \mathcal{M} = \frac{T}{\mu b} x \end{cases}$$

$$\frac{T}{\mu b} x \overset{x\ll 1}{\approx} n\mu\left(\alpha x - \beta x^3\right)$$

$$\begin{cases} \frac{T}{\mu^2 bn} \approx_{x\ll 1} \alpha - \beta x^2 \\ x = 0 \end{cases}$$

$$\frac{T}{\mu^2 bn} - \alpha \overset{x\ll 1}{\approx} -\beta x^2$$

$$\frac{T_C}{\mu^2 bn} = \alpha \to T_C = n\mu^2 \alpha b$$

Тогда, решая квадратное уравнение на x, получаем:

$$x^2 \overset{x\ll 1}{\approx} \frac{\alpha}{\beta} - \frac{T}{\mu^2 bn\beta}$$

$$x \overset{x\ll 1}{\approx} \sqrt{\frac{T_C - T}{\mu^2 bn\beta}}$$

$$\mathcal{M}_0(T) \approx \frac{T_C}{\mu b}\sqrt{\frac{T_C - T}{\mu^2 bn\beta}} = \sqrt{\frac{\alpha T_C\left(T_C - T\right)}{\mu^2 b^2 \beta}}$$

Теперь для слабых полей и $T > T_C$; $\mathcal{M}(T) = \mathcal{M}_0(T) + \delta(\mathcal{M}) = \delta(\mathcal{M})$ и $x = x_0 + \delta(x) = \delta(x)$:

$$\begin{cases} \delta(\mathcal{M}) \approx n\mu\left(\alpha\delta(x) - \beta\delta(x)^3\right) \\ \delta(\mathcal{M}) = \frac{T}{\mu b}\delta(x) - \frac{\mathcal{B}}{b} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \delta(\mathcal{M}) \approx n\mu\left(\alpha\delta(x) - \beta\delta(x)^3\right) \\ \delta(\mathcal{M}) = \frac{T}{\mu b}\delta(x) - \frac{\mathcal{B}}{b} \end{cases}$$

$$\delta(\mathcal{M}) = \frac{T}{\mu b}\frac{\delta(\mathcal{M})}{n\mu\alpha} - \frac{\mathcal{B}}{b}$$

$$\delta(\mathcal{M})\left(\frac{T}{\mu b}\frac{1}{n\mu\alpha} - 1\right) = \frac{\mathcal{B}}{b}$$

$$\chi = \frac{\delta(\mathcal{M})}{\mathcal{B}} = \frac{1}{b}\frac{T_C}{T - T_C}$$

Для слабых полей и $T < T_C \mathcal{M}(T) = \mathcal{M}_0(T) + \delta(\mathcal{M})$ и $x = x_0 + \delta(x)$:

$$\begin{cases} \mathcal{M} \approx n\mu\left(\alpha\left(x_0 + \delta(x)\right) - \beta\left(x_0 + \delta(x)\right)^3\right) \\ \mathcal{M} = \frac{T}{\mu b}\left(x_0 + \delta(x)\right) - \frac{\mathcal{B}}{b} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mathcal{M}_0(T) + \delta(\mathcal{M}) \approx n\mu\left(\alpha\left(x_0 + \delta(x)\right) - \beta\left(x_0^3 + 3x_0^2\delta(x) + 3x_0\delta(x)^2 + \delta(x)^3\right)\right) \\ \mathcal{M}_0(T) + \delta(\mathcal{M}) = \frac{T}{\mu b}\left(x_0 + \delta(x)\right) - \frac{\mathcal{B}}{b} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \delta(\mathcal{M}) \approx n\mu\left(\alpha\delta(x) - \beta\left(3x_0^2\delta(x) + 3x_0\delta(x)^2 + \delta(x)^3\right)\right) \\ \delta(\mathcal{M}) = \frac{T}{\mu b}\delta(x) - \frac{\mathcal{B}}{b} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \delta(\mathcal{M}) \approx n\mu\left(\alpha - 3\beta x_0^2\right)\delta(x) \\ \delta(\mathcal{M}) = \frac{T}{\mu b}\delta(x) - \frac{\mathcal{B}}{b} \end{cases}$$

$$\delta(\mathcal{M})\left(-1 + \frac{T}{\mu b}\frac{1}{n\mu\left(\alpha - 3\beta x_0^2\right)}\right) \approx \frac{\mathcal{B}}{b}$$

$$\delta(\mathcal{M})\left(-1 + \frac{T}{T_C\left(1 - 3\frac{T_C - T}{T_C}\right)}\right) \approx \frac{\mathcal{B}}{b}$$

$$\delta(\mathcal{M})\left(-\frac{-2T_C+3T}{-2T_C+3T}+\frac{T}{-2T_C+3T}\right)\approx\frac{\mathcal{B}}{b}$$
$$\chi=\frac{\delta(\mathcal{M})}{\mathcal{B}}\approx\frac{1}{2b}\frac{3T-2T_C}{T_C-T}\approx\frac{1}{2b}\frac{T_C}{T_C-T}$$

2) Гамильтониан в модели Гейзенберга:

$$\begin{aligned}\hat{H}&=-\mu_B g\sum_i\left(\hat{S}_i\mathcal{B}\right)-\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left(J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j\right)=\\&=-\mu_B g\sum_i\left(\hat{S}_i\mathcal{B}\right)-\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left(J_{ij}\hat{S}_i\left(\hat{S}_j+\langle S\rangle-\langle S\rangle\right)\right)=\\&=-\mu_B g\sum_i\left(\hat{S}_i\mathcal{B}\right)-\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left(J_{ij}\hat{S}_i\langle S\rangle\right)-\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left(J_{ij}\hat{S}_i\left(\hat{S}_j-\langle S\rangle\right)\right)=\\&=-\mu_B g\sum_i\left(\hat{S}_i\left(\mathcal{B}+\frac{1}{\mu_B g}\sum_{i\neq j}\left(J_{ij}\langle S\rangle\right)\right)\right)-\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left(J_{ij}\hat{S}_i\left(\hat{S}_j-\langle S\rangle\right)\right)\approx\\&\approx-\mu_B g\sum_i\left(\hat{S}_i\left(\mathcal{B}+\frac{1}{\mu_B g}\sum_{i\neq j}\left(J_{ij}\langle S\rangle\right)\right)\right)\end{aligned}$$

С учётом $M=\mu_B g n\langle S\rangle i$ - ый спин находится в эффективном поле:

$$\mathcal{B}_{eff,i}=\mathcal{B}+\frac{1}{\mu_B g}\sum_{i\neq j}\left(J_{ij}\langle S\rangle\right)=\mathcal{B}+\frac{1}{\mu_B^2 g^2 n}\sum_{i\neq j}\left(J_{ij}\right)M$$

Считаем, что каждый спин взаимодействует сильно только с z ближайшими соседями:

$$\mathcal{B}_{eff}=\mathcal{B}_{eff,i}=\mathcal{B}+\frac{1}{\mu_B^2 g^2 n}\sum_{i\neq j}\left(J_{ij}\right)M=\mathcal{B}+\frac{Jz}{\mu_B^2 g^2 n}M=\mathcal{B}+bM$$

По известному выражению находим температуру Кюри:

$$T_C=n\mu^2\frac{S+1}{3S}b=n\mu_B^2 g^2 S^2\frac{S+1}{3S}b=\frac{S(S+1)}{3}Jz$$

13.7.5 Problems about Middle Steps in Easy Derivations in 1D Spin Chains

known. Basics of 1D XYZ model

For the Hamiltonian,

$$\mathscr{H}=-hN+\sum_q(2h-J\cos q)c_q^\dagger c_q,$$

find the free energy per site.

Solution

(??? write here the stat sum)

$$f=-\frac{T}{N}\ln Z=-h-T\int_{-\pi}^{\pi}\ln[1+\exp(-(2h-J\cos q)/T)]\frac{\mathrm{d}q}{2\pi}.$$

me. Susceptibility of XY model

The Hamiltonian of the XY model can be diagonalized and can be written as:

$$\widehat{\mathcal{H}}=\int_{-\pi}^{\pi}2(J\cos k-B)a_k^\dagger a_k\frac{dk}{2\pi},\qquad J>0$$

and where $a,a^\dagger$ is a Fermionic operators and we assume that z is the selected axes for a magnetic moment. Define the magnetic moment per unit site and find its value at zero temperature. Then, find the susceptibility of this system.

Solution

The magnetization per node is

$$\mu = \langle \sigma_i^z \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \left(2 \left\langle a_k^+ a_k \right\rangle - 1\right) \frac{dk}{2\pi}$$

Because this is how the existence of a particle manifests itself: If $\left\langle a_k^+ a_k \right\rangle = 1$, then we have projection of a magnetic moment equals to 1, and if $\left\langle a_k^+ a_k \right\rangle = 0$, then we have -1. The $\langle \sigma_i^z \rangle$ originates from Jordan-Wigner transformation, since, actually, in this transformation, there was $\sigma_i^z = 2a_i^+ a_i - 1$.

First, for the case of $|B| > J$, there is no internal energy to keep a particle antiparallel to the field, thus all particles will be parallel to the B. Thus, $\mu = 1$, if $B > 0$ and $\mu = -1$ if $B < 0$.
There is a more mathematical way of showing it. For $B > J$, the Fermi function will be always zero, since

$$\lim_{T \to 0} \frac{1}{e^{2(J \cos k - B)/T} + 1} \to \frac{1}{e^{\text{negative}/T}} \to \frac{1}{1} \to 1.$$

Here, we take only the k-th component, because only it will give non-zero contribution after averaging: The other models will cancel with the trace in the denominator in the averaging:

$$\begin{aligned}
\left\langle a_k^+ a_k \right\rangle &= \frac{\operatorname{Tr}[e^{-\beta \cdot \sum_p 2(J \cos p - B) a_p^+ a_p} a_k^+ a_k]}{\operatorname{Tr}[e^{-\beta \cdot \sum_p 2(J \cos p - B) a_p^+ a_p}]} = \frac{\prod_p \operatorname{Tr}[e^{-\beta \cdot 2(J \cos p - B) a_p^+ a_p} a_k^+ a_k]}{\prod_p \operatorname{Tr}[e^{-\beta \cdot 2(J \cos p - B) a_p^+ a_p}]} = \\
&= \frac{\prod_{p \neq k} \operatorname{Tr}[e^{-\beta \cdot 2(J \cos p - B) a_p^+ a_p}] \operatorname{Tr}[e^{-\beta \cdot 2(J \cos k - B) a_k^+ a_k} a_k^+ a_k]}{\prod_{p \neq k} \operatorname{Tr}[e^{-\beta \cdot 2(J \cos p - B) a_p^+ a_p}] \operatorname{Tr}[e^{-\beta \cdot 2(J \cos k - B) a_k^+ a_k}]} = \\
&= \frac{e^{-\beta \cdot 2(J \cos k - B) \cdot 1} \cdot 1 + 0}{e^{-\beta \cdot 2(J \cos k - B) \cdot 1} + e^{-\beta \cdot 2(J \cos k - B) \cdot 0}} = \frac{1}{e^{\beta \cdot 2(J \cos k - B)} + 1}
\end{aligned}$$

(???? write better change of a sum to the integral)
and for $B < -J$, we will have

$$\lim_{T \to 0} \frac{1}{e^{\text{positive}/T} + 1} \to 0.$$

Thus, trivial integration will give the stated result.

Now, for the case of $|B| < J$, the same argument holds. We need to find regions of k, where $(J \cos k - B) < 0$, and only in these regions $\left\langle a_k^+ a_k \right\rangle = 1$, on other regions $\left\langle a_k^+ a_k \right\rangle = 0$. The boundary points of the region is $\arccos(B/J)$.
(add here a plot of cos and a horizontal line that intersect!!!)
And we have

$$\begin{aligned}
\mu &= \frac{1}{\pi} \left(\int_{-\pi}^{-\arccos(B/J)} dk + \int_{\arccos(B/J)}^{\pi} dk \right) - 1 = -\frac{2}{\pi} \arccos(B/J) - 1 = \\
&= -\frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin(B/J) \right) - 1 = (2/\pi) \arcsin B/J
\end{aligned}$$

Final result:

$$\mu = \begin{cases} (2/\pi) \arcsin B/J & \text{if } |B| < J, \\ \operatorname{sgn} B/J & \text{if } |B| > J. \end{cases}$$

13.7.6 Problems about Middle Steps in Hard Derivations in 1D Spin Chains 1

known. Spectrum of 1D XX model

Find spectrum of the infinite spin- $\frac{1}{2}$ chain with a Hamiltonian

$$H = -J \sum_i \left(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y \right) - h \sum_i S_i^z$$

at $T \ll J$ and $h \ll J$.

Solution

This is the spin-1/2 XX model in a magnetic field along z. Using the Jordan-Wigner transformation, this model maps to free fermions:

$$H = -\frac{J}{2}\sum_i \left(c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i\right) - h\sum_i \left(c_i^\dagger c_i - \frac{1}{2}\right)$$

We can drop the constant shift from the $-h/2$ term and obtain the quadratic fermionic Hamiltonian:

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k, \quad \varepsilon_k = -J\cos k - h$$

with $k \in [-\pi, \pi]$ (lattice spacing set to 1).
(!!!!TODO: prove this!!!derive this!!check signs!!!See Levitov Shitov for answers)

known. Spectrum of 1D XYZ model

$$\widehat{\mathcal{H}} = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \left(J_x\sigma_i^x\sigma_{i+1}^x + J_y\sigma_i^y\sigma_{i+1}^y + J_z\sigma_i^z\sigma_{i+1}^z - B\sigma_i^z\right).$$

Здесь σ_i^α - матрицы Паули; J_x, J_y, J_z - обменные константы; B - внешнее магнитное поле, приложенное вдоль оси z.
Find the spectrum.

Solution

(write it from Levitov Shitov, it is already done maybe in the note on cond matter)
Answer:

$$\widehat{\mathcal{H}} = \int_{-\pi}^{\pi} \varepsilon(k)\tilde{a}_k^+\tilde{a}_k\frac{dk}{2\pi}, \quad \varepsilon(k) = \pm 2\sqrt{\left(J_1\cos k - B\right)^2 + J_2^2\sin^2 k}$$

(???? why do we write negative energies also??? I would not do this)

known. Entropy of 1D XX chain by peculiar transformations

Find entropy (per single site) of the infinite spin-$\frac{1}{2}$ chain with a Hamiltonian

$$\mathscr{H} = J\sum_{i=1}^{N} S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y - 2h\sum_{i=1}^{N} S_i^z, \qquad S_{N+1}^\alpha \equiv S_1^\alpha, \qquad \left[S_k^\alpha, S_l^\beta\right] = i\delta_{kl}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}S_k^\gamma$$

at $T \ll J$ and $h \ll J$.
Reminder: This model is diagonalized by Jordan-Wigner transformation, it has a spectrum

$$\mathscr{H} = -hN + \sum_q (2h - J\cos q)c_q^\dagger c_q$$

and free energy per site as

$$f = -\frac{T}{N}\ln Z = -h - T\int_{-\pi}^{\pi} \ln[1 + \exp(-(2h - J\cos q)/T)]\frac{\mathrm{d}q}{2\pi}.$$

Overview of the solution

Since I wrote the free energy, the problem boils down to just computing the approximate value of $s = -\frac{\partial f}{\partial T}$. And this is not that easy.

(??? I still have no idea about the meaning of this approximation)

In a nutshell, we can transform as

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = \int \frac{\mathrm{d}q}{2\pi} u\left(\frac{2h - J\cos q}{T}\right),$$

$$u(x) \equiv \ln(2\cosh x/2) - \frac{x}{2}\tanh x/2; \qquad \int_{-\infty}^{\infty} u(x)\mathrm{d}x = \frac{\pi^2}{3}$$

$$s \simeq \frac{1}{\pi}\frac{T}{J\sin\arccos(2h/J)}\int_{-\infty}^{\infty} u(x)\mathrm{d}x = \frac{\pi T}{3J\sin\arccos(2h/J)}$$

Also, I want to mention that the constant $2h$ is a bad notation, it could be better if the constant was just h, but it does not matter much.

Another notion which I want to write is that sometimes codes show different plots. The solution to this problem is to look carefully at the codes and make sure that you plug all correctly. Sometimes, you can notice the mistake only after 10 minutes of looking at the code. This is the reason, why some of my plots were wrong before.

Solution

First, we take a derivative to get the expression of the entropy, which we will be evaluating:

$$y := 2h - J\cos q,$$

$$-\frac{\partial\Big(-T\ln\{1+e^{-y/T}\}\Big)}{\partial T} = \ln\left(2\mathrm{ch}\frac{y}{2T}\right) + \ln(e^{-\frac{y}{2T}}) + \frac{\frac{y}{T}e^{-y/T}}{1+e^{-a/T}} = \ln\left(2\mathrm{ch}\frac{y}{2T}\right) + \frac{y}{2T}\frac{1-e^{-y/T}}{1+e^{-y/T}}.$$

Now, we define parameters, which will be throughout the solution:

$$b := \frac{2h}{T}, \qquad a := \frac{J}{T}; \qquad b \ll a.$$

We emphasis, that it is important to introduce effective parameters, so number of total parameters is decreased by one. This makes all calculations and codes much better. It would be really unpleasant to check codes with many parameters.

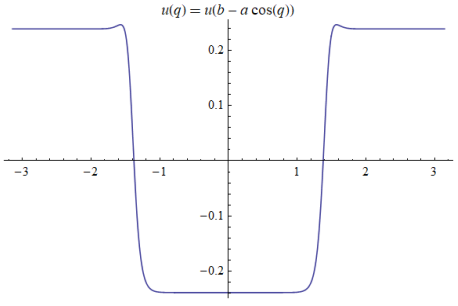
We write the entropy as

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = \int \frac{\mathrm{d}q}{2\pi} u\left(\frac{2h - J\cos q}{T}\right) = \int \frac{\mathrm{d}q}{2\pi} u\left(b - a\cos q\right)$$

$$u(x) := \ln(2\cosh x/2) - \frac{x}{2}\tanh x/2 \tag{1.20}$$

The function $u(q) = u(b - a\cos q)$ looks for some parameters as

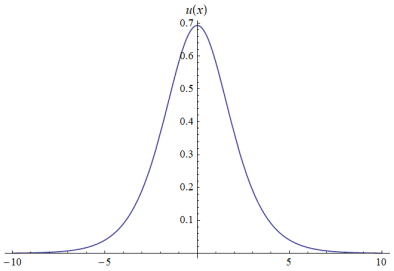
```
b = 3; a = 20;
Plot[1/(2 Pi) (Log[2 Cosh[(b - a Cos[q])/2]] - (-a Cos[q])/ 2 Tanh[(b - a Cos[q])/2]), {q,
    -Pi, Pi}]
```



But the $u(x)$ (as not a composition of two functions) is a symmetric and rapidly decreasing function of x, it can be integrated if limits are changed to the infinite ones:

(??? how to do it analytically???)

```
Plot[Log[2 Cosh[x/2]] - x Tanh[x/2]/2, {x, -10, 10}]
Integrate[Log[2 Cosh[x/2]] - x Tanh[x/2]/2, {x, -Infinity, Infinity}]
```



$$u(x) = u(-x), \qquad \int_{-\infty}^{\infty} u(x)\mathrm{d}x = \frac{\pi^2}{3} \tag{1.21}$$

So, we need to change the integration variable:

$$x := \frac{2h - J\cos q}{T} \qquad \Rightarrow \qquad dq = \frac{T}{J}\frac{dx}{\sin q} = \frac{dx}{a \sin q}$$

The range $q \in [-\pi, \pi]$, x goes from $b-a$ to $b+a$, and then back to $b-a$. The integral is gathered on two intervals and it is the same on both of them, so we can after changing integration variable, we can change the integral as $\int_{-\pi}^{\pi} dq \to 2 \cdot \int_{b-a}^{b+a} dx$.

Thus, the exact entropy has a form:

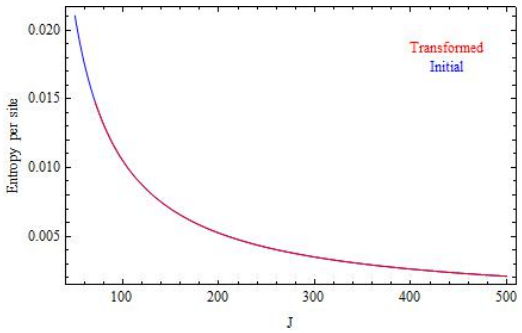
$$s = \int_{a-b}^{a+b} \frac{2\mathrm{d}x}{2\pi a \sin(\arccos\frac{x-b}{a})} u(x), \qquad u(x) := \ln(2\cosh x/2) - \frac{x}{2}\tanh x/2.$$

One can check that this is the correct transformation:

```
b = 5;
Show[Plot[
  NIntegrate[
   1/(2 Pi) (Log[
       2 Cosh[(b - a Cos[q])/2]] - (b - a Cos[q])/
        2 Tanh[(b - a Cos[q])/2]), {q, -Pi, Pi}], {a, 50, 500},
  PlotStyle -> Blue, PlotRange -> All],

 Plot[1/(Pi a ) NIntegrate[(Log[2 Cosh[x/2]] - x/2 Tanh[x/2])/
     Sin[ArcCos[(x - b)/a]], {x, b - a, b + a}], {a, 50, 500},
  PlotStyle -> Red],

 Frame -> True, Axes -> False,
 FrameLabel -> {"J", " Entropy per site "},
 Epilog -> {Text[Style[" Initial ", Blue], Scaled[{0.85, 0.78}]],
   Text[Style[" Transformed ", Red], Scaled[{0.85, 0.85}]]}
 ]
```



Now, we need to approximate this expression.
We change the range of integration to whole line and neglect x in the denominator.
(???? for some reason??? this works)
So, the result is

$$s \approx \frac{1}{\pi a \sin(\arccos\frac{b}{a})} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x u(x), \qquad u(x) := \ln(2\cosh x/2) - \frac{x}{2}\tanh x/2.$$

Or, by using $\sin(\arccos x) = \sqrt{1-x^2}$ and $\int\limits_{-\infty}^{\infty} u(x)\mathrm{d}x = \frac{\pi^2}{3}$, we have

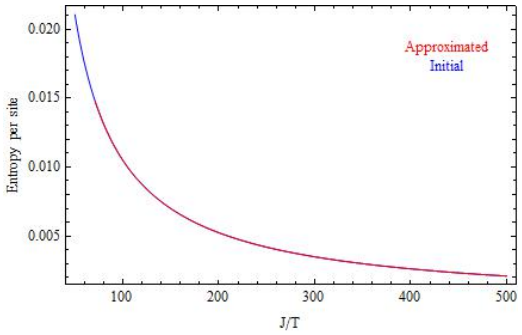
$$s \approx \frac{\pi}{3a\sqrt{1-b^2/a^2}}.$$

We check the validity of this approximation:

```
b = 5;
Show[Plot[
  NIntegrate[
   1/(2 Pi) (Log[
       2 Cosh[(b - a Cos[q])/2]] - (b - a Cos[q])/
        2 Tanh[(b - a Cos[q])/2]), {q, -Pi, Pi}], {a, 50, 500},
  PlotStyle -> Blue, PlotRange -> All],

Plot[Pi/(3 a Sqrt[1 - b^2/a^2]), {a, 50, 500}, PlotStyle -> Red],

 Frame -> True, Axes -> False,
 FrameLabel -> {"J/T", " Entropy per site "},
 Epilog -> {Text[Style[" Initial ", Blue], Scaled[{0.85, 0.78}]],
   Text[Style[" Approximated ", Red], Scaled[{0.85, 0.85}]]}
 ]
```



That is why we can be assured that in the limit $b \ll a$, we have

$$s \approx \frac{\pi}{3a(1-b^2/(2a^2))} = \frac{\pi}{3a}(1+b^2/(2a^2)) = \frac{\pi T}{3J}(1+2h^2/J^2).$$

known. Entropy of 1D XX chain at $h \gg J$

Find entropy (per single site) of the infinite spin-$\frac{1}{2}$ chain with a Hamiltonian

$$\mathscr{H} = J\sum_{i=1}^{N} S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y - 2h\sum_{i=1}^{N} S_i^z, \qquad S_{N+1}^\alpha \equiv S_1^\alpha, \qquad \left[S_k^\alpha, S_l^\beta\right] = i\delta_{kl}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}S_k^\gamma$$

at $T \ll J$ and $h \gg J$. Pay attention, that in the typical case it was $h \ll J$, so now the solution should be different.

Reminder: This model is diagonalized by Jordan-Wigner transformation, it has a spectrum

$$\mathscr{H} = -hN + \sum_q (2h - J\cos q)c_q^\dagger c_q$$

and free energy per site as

$$f = -\frac{T}{N}\ln Z = -h - T\int_{-\pi}^{\pi} \ln[1+\exp(-(2h-J\cos q)/T)]\frac{\mathrm{d}q}{2\pi}.$$

Solution

(??? I'll think later)

known. Entropy of 1D XX chain by approximation near Fermi points

Find entropy (per single site) of the infinite spin-$\frac{1}{2}$ chain with a Hamiltonian

$$\mathscr{H} = J\sum_{i=1}^{N} S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y - 2h\sum_{i=1}^{N} S_i^z, \qquad S_{N+1}^{\alpha} \equiv S_1^{\alpha}, \qquad \left[S_k^{\alpha}, S_l^{\beta}\right] = i\delta_{kl}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}S_k^{\gamma}$$

at $T \ll J$ and $h \ll J$.

Reminder: This model is diagonalized by Jordan-Wigner transformation, it has a spectrum

$$\mathscr{H} = -hN + \sum_q (2h - J\cos q)c_q^{\dagger}c_q$$

and free energy per site as

$$f = -\frac{T}{N}\ln Z = -h - T\int_{-\pi}^{\pi} \ln[1 + \exp(-(2h - J\cos q)/T)]\frac{\mathrm{d}q}{2\pi}.$$

Solution

(??? this solution is not written well, I need to do it again. I have not idea about some key steps here!!is it a good approach at all??)

This is a system of non-interacting fermions, so the entropy per site is:
(??? is there the minus sign???)

$$s = -\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} dq\,[f_q \ln f_q + (1 - f_q)\ln(1 - f_q)]\,; \qquad f_q = \frac{1}{e^{\varepsilon_q/T} + 1}.$$

At $T \ll J$, this integral is dominated by the contributions near the Fermi points.
(??? why???)
The Fermi energy is determined by $\varepsilon_q = 0$, i.e.

$$\cos q_F = \frac{2h}{J}, \quad \text{so} \quad q_F = \arccos\left(\frac{2h}{J}\right)$$

At low T, only the modes near $\pm q_F$ contribute. Near q_F,

$$\varepsilon_q \approx v\,(q - q_F)\,, \quad \text{with} \quad v = \left|\frac{d\varepsilon_q}{dq}\right|_{q=q_F} = J\sin q_F.$$

(?????????????? now, there is a problem that I don't understand, how to get to the formula below????)

$$s = \frac{\pi T}{3v}.$$

Substituting $v = J\sin q_F = J\sqrt{1 - \left(\frac{2h}{J}\right)^2}$, we find:

$$s = \frac{\pi T}{3J\sqrt{1 - \left(\frac{2h}{J}\right)^2}} \approx \frac{\pi T}{3J}\left(1 + \frac{2h^2}{J^2} + \cdots\right).$$

known. Heat capacity of 1D XX chain from entropy

Consider infinite spin-$\frac{1}{2}$ chain with a Hamiltonian

$$H = -J\sum_i \left(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y\right) - h\sum_i S_i^z$$

at $T \ll J$ and $h \ll J$. (???? I assume that they are negative and here we mean their absolute value???)

Here S are spin matrices which are half of Pauli matrices. This is the XX chain, which after diagonalization by Jordan-Wigner and Bogoliubov transformations has the spectrum

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k, \quad \varepsilon_k = -J\cos k - h.$$

The entropy of the system at $T \ll J$ and $h \ll J$ is

$$s \approx \frac{\pi}{3a\sqrt{1-h^2/J^2}}.$$

(??? check signs later!!!or is there an absolute value $|-J\cos k - h|$????)

Find heat capacity (per single site) of this model.

Solution

$$C = T\frac{\partial s}{\partial T} \approx \frac{\pi}{3a\sqrt{1-h^2/J^2}} \approx \frac{\pi T}{3J}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{h^2}{J^2}\right) + \mathcal{O}\left(h^4 T\right)$$

Yes, this is really easy, if we know the entropy.

known. Heat capacity of 1D XX chain by thermodynamics 1

Consider infinite spin-$\frac{1}{2}$ chain with a Hamiltonian

$$H = -J\sum_i \left(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y\right) - h\sum_i S_i^z$$

at $T \ll J$ and $h \ll J$. (???? I assume that they are negative and here we mean their absolute value???)

Here S are spin matrices which are half of Pauli matrices. This is the XX chain, which after diagonalization by Jordan-Wigner and Bogoliubov transformations has the spectrum

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k, \quad \varepsilon_k = -J\cos k - h.$$

(??? check signs later!!!or is there an absolute value $|-J\cos k - h|$????)

Find heat capacity (per single site) of this model.

Solution by approximating complicated integral

The problem is boiled down to heat capacity of second-quantized many-body model.

(write that here we changed sum over energy to sum over k and then sum to the integral according well-known rules. so)

$$C(T) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{d}{dT}[\varepsilon(k)f(\varepsilon(k))]dk = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\varepsilon(k)\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{e^{\varepsilon(k)/T}+1}\right)dk = \frac{1}{2\pi T^2}\int_{-\pi}^{\pi}\varepsilon(k)^2\cdot\frac{e^{\varepsilon(k)/T}}{\left(e^{\varepsilon(k)/T}+1\right)^2}dk$$

Now, we do low-temperature approximation.

(???? for some reason integral is gathered where $\varepsilon(k)$ is nearly zero (?????))

Near the Fermi point, the dispersion then becomes

$$\varepsilon(k) \approx v_F q$$

The Fermi points are defined by $\varepsilon(k_F) = 0$, and the Fermi momenta is

$$-J\cos k_F - h = 0 \quad \Rightarrow \quad \cos k_F = -\frac{h}{J}, \quad k_F = \arccos\left(-\frac{h}{J}\right), \quad \sin k_F = \sqrt{1-\left(\frac{h}{J}\right)^2}.$$

Here, we chose the + sign in sine, because we consider only the right Fermi point. For the left one, the integral is exactly the same, so we will take into account it by multiplying the whole expression by 2.

$$v_F = \left|\frac{d\varepsilon(k)}{dk}\right|_{k=k_F} = J\sin k_F = J\sqrt{1-\left(\frac{h}{J}\right)^2} \overset{h/J\ll 1}{\approx} J\left(1-\frac{1}{2}\left(\frac{h}{J}\right)^2\right) + \mathcal{O}\left(h^4\right)$$

The approximate value is

$$C(T) \approx \frac{2}{2\pi T^2}\int_{-\Lambda}^{\Lambda}(v_F q)^2 \frac{e^{v_F q/T}}{\left(e^{v_F q/T}+1\right)^2}dq$$

where $\Lambda \ll 1$ is a small momentum cutoff where the integral is gathered (????).
We introduce

$$x := \frac{v_F q}{T} \qquad \Rightarrow \qquad dq = \frac{T}{v_F}dx,$$

$$C(T) \approx \frac{T}{\pi v_F}\int_{-\Lambda v_F/T}^{\Lambda v_F/T} x^2 \frac{e^x}{\left(e^x+1\right)^2}dx \underset{T\ll J}{\approx} \frac{T}{\pi v_F}\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot \frac{e^x}{\left(e^x+1\right)^2}dx$$

```
Integrate[x^2 Exp[x]/(Exp[x] + 1)^2, {x, -Infinity, Infinity}]
```

(??? maybe it is a particular case of Fermi integrals, I'll check later)

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{x^2 e^x}{\left(e^x+1\right)^2}dx = \frac{\pi^2}{3}$$

$$C(T) \approx \frac{\pi}{3v_F}T \approx \frac{\pi T}{3J}\left(1+\frac{1}{2}\frac{h^2}{J^2}\right) + \mathcal{O}\left(h^4 T\right)$$

known. Heat capacity of 1D XX chain by thermodynamics 2

Consider infinite spin-$\frac{1}{2}$ chain with a Hamiltonian

$$H = -J\sum_i \left(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y\right) - h\sum_i S_i^z$$

at $T \ll J$ and $h \ll J$. (???? I assume that they are negative and here we mean their absolute value???)
Here S are spin matrices which are half of Pauli matrices. This is the XX chain, which after diagonalization by Jordan-Wigner and Bogoliubov transformations has the spectrum

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k, \quad \varepsilon_k = -J\cos k - h.$$

(??? check signs later!!!or is there an absolute value $|-J\cos k - h|$????)
Find heat capacity (per single site) of this model.

Solution by approximating the expression in the beginning

Despite we had a spin chain, after diagonalization, we work with usual fermions, which have spectrum $-J\cos k - h$. Number of them are not fixed.

(???? the spectrum is not negative, right???)

The total energy at temperature T is

$$E = \sum_k \varepsilon_k = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{2\pi} \varepsilon_k f(\varepsilon_k); \qquad f(\varepsilon_k) := \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_k}+1}$$

(??? should we multiply all this by L???)

The heat capacity is defined as:

$$c(T) = \frac{d}{dT}\left(\frac{E}{L}\right)$$

(???? how exactly this integral is gathered??? okay, because of some reasons it is gathered near some points, near which it is nonzero)

The chemical potential is zero, because of common sense that the number of excitations is not fixed. (???? in the Hamiltonian, there was a constant, right??? why it can't be a chemical potential???)

We linearize the dispersion around Fermi points

Fermi level defined by $\varepsilon_k = 0 \Rightarrow \cos k_F = -\frac{h}{J}$, at which

$$k_F = \arccos\left(-\frac{h}{J}\right).$$

Then expand around $k = \pm k_F$ (two Fermi points), define:

$$q = -k_F + k, \quad \varepsilon_+(q) \approx v_F q, \qquad q = k_F + k, \quad \varepsilon_-(q) \approx -v_F q$$

The Fermi velocity is

$$v_F = \left|\frac{d\varepsilon_k}{dk}\right|_{k=k_F} = J\sin k_F = J\sqrt{1-\left(\frac{h}{J}\right)^2} \approx= J\left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{h}{J}\right)^2 + \cdots\right)$$

Now we can approximate low-T energy (density???):

(??? what is the picture when we change integral to -int to +inf?)

$$\frac{E}{L} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq}{2\pi} v_F q \cdot \frac{1}{e^{\beta v_F q}+1} = \frac{T^2}{2\pi v_F}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x dx}{e^x+1}.$$

(??? and now what???? at -infinity it does not converge. (????))

(??? maybe the answer should be: ???)

$$c(T) = \frac{\pi T}{3v_F} \approx \frac{\pi T J}{3v_F}\left(1 + \frac{1}{2}\left(\frac{h}{J}\right)^2 + \cdots\right) + \mathcal{O}\left(h^4, T^3\right)$$

known. Heat capacity of 1D XX chain by graphical method

Consider infinite spin-$\frac{1}{2}$ chain with a Hamiltonian

$$H = -J\sum_i \left(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y\right) - h\sum_i S_i^z$$

at $T \ll J$ and $h \ll J$. (???? I assume that they are negative and here we mean their absolute value???)

Here S are spin matrices which are half of Pauli matrices. This is the XX chain, which after diagonalization by Jordan-Wigner and Bogoliubov transformations has the spectrum

$$H = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k, \quad \varepsilon_k = -J\cos k - h.$$

(??? check signs later!!!or is there an absolute value $|-J\cos k - h|$????)

Find heat capacity (per single site) of this model.

Consider that at low temperatures, only some little energies above Fermi energy will ba occupied. Evaluate the energy as area of this part and take derivative.

Solution

(?????? I don't understand now, how to do it???)

13.7.7 Problems about Middle Steps in Hard Derivations in 1D Spin Chains 2

me. Heat capacity of BCS using statistical physics

(???? can we use methods before to compute specific hear in BCS???? maybe yes, the problem is the same, but spectrum now is gaped. I'll practice later)

Solution

(???)

13.7.8 Problems about Middle Steps in Really Hard Derivations in 1D Chains

Well-Known. Diagonalization of TFI

Check that the Hamiltonian

$$\mathscr{H} = J\sum_{i=1}^{N} S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y - 2h\sum_{i=1}^{N} S_i^z, \quad S_{N+1}^\alpha \equiv S_1^\alpha \tag{1.1}$$

$$\left[S_k^\alpha, S_l^\beta\right] = i\delta_{kl}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}S_k^\gamma \tag{1.2}$$

is equivalent to

$$\mathscr{H} = -hN + \sum_q (2h - J\cos q)c_q^\dagger c_q \tag{1.11}$$

if one uses the Jordan-Wigner transformations.
(write them here!)

Solution

(I'll write it later)

МФТИ.з.22 Спектр холодных магнонов

Для ферромагнетика в модели Гейзенберга при $T \ll T_c$ определить спектр возбуждений (магнонов) и найти температурную зависимость намагниченности и теплоемкости спиновых волн.
Reminder:
(?? check this Hamiltonian here!!!)

$$H := -J\sum_{\mathbf{j},\delta} \mathbf{S_j}\mathbf{S_{j}}_{+\delta} - 2\mu_0 h\sum_{\mathbf{j}} S_{\mathbf{j}}^z$$

Здесь S_j - оператор спина, находящегося в узле решетки j, которая для простоты считается кубической;
δ - нумерует множество узлов решетки, ближайших к j;
h - магнитное поле, направленное по оси z.

Solution

Это известная задача теории, есть разные способы ее решения, например, по Холстейну-Примакову. Получается известный закон теплоемкости спиновых волн Блоха. I consider this problem as a hard one, because the idea of Holstain-Promakoff transformation is very nontrivial and implementing them without looking at some textbook is not an easy task.
(??? видимо, двумерная задача??? write better this in the theory!!!)

Предполагается, что взаимодействуют только ближайшие соседи. Компоненты спина связаны соотношением $\mathrm{S_jS_j} = S(S+1)$
Для перехода от спиновых операторов к бозеевским выполним преобразование Холстейна-Примакова

$$S_j^+ = S_j^x + iS_j^y = (2S)^{1/2}\left(1 - \frac{a_j^+ a_j}{2S}\right)^{1/2} a_j$$
$$S_j^- = S_j^x - iS_j^y = (2S)^{1/2} a_j^+ \left(1 - \frac{a_j^+ a_j}{2S}\right)^{1/2}$$
$$S^z = S - a_j^+ a_j$$

при этом мы требуем выполнения условия

$$\left[a_j, a_i^+\right] = \delta_{ij}$$

Можно проверить, что введенные таким образом преобразования непротиворечивы, так как по-прежнему выполняются коммутационные соотношения

$$\left[S_j^\pm, S_j^z\right] = \mp S_j^\pm$$
$$\left[S_j^+, S_j^-\right] = 2S_z$$

Для слабовозбужденной системы

$$\frac{\left\langle a_j^+ a_j\right\rangle}{S} = \frac{\langle n_j\rangle}{S} \ll 1$$
$$S_J^+ \approx (2S)^{1/2} a_j$$
$$S_j^- \approx (2S)^{1/2} a_j^+$$
$$S_j^z \approx S - a_j^+ a_j$$

Перейдем от операторов a_j^+, a_j к новым операторам a_k^+, a_k

$$a_{\mathbf{j}} = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_k e^{-i\mathbf{kj}} a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{j}}^+ = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_k e^{i\mathbf{kj}} a_{\mathbf{k}}^+$$

Легко проверить, что имеет место преобразование

$$a_k = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_j e^{i\mathbf{kj}} a_{\mathbf{j}}, a_k^+ = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_j e^{-i\mathbf{kj}} a_{\mathbf{j}}^+$$

Поэтому

$$\left[a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^+\right] = \delta_{\mathbf{kk}'}, \quad \left[a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}\right] = 0, \quad \left[a_{\mathbf{k}}^+, a_{\mathbf{k}'}^+\right] = 0$$

Поскольку

$$S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y = \frac{S_i^+ S_j^- + S_j^- S_i^+}{2}, i \neq j$$

то $\mathrm{S_iS_j} = \frac{S_i^+ S_j^- + S_j^- S_i^+}{2} + S_i^z S_j^z$
В результате, последовательно делая подстановки для переходов к новым операторам, получим

$$
\begin{aligned}
H &= -J\sum_{\mathbf{j},\delta}\left(\frac{S^+_{\mathbf{j}}S^-_{\mathbf{j}+\delta}+S^-_{\mathbf{j}+\delta}S^+_{\mathbf{j}}}{2}+S^z_{\mathbf{j}}S^z_{\mathbf{j}+\delta}\right)-2\mu_0 h\sum_{\mathbf{j}}S^z_{\mathbf{j}}\\
&= -J\sum_{\mathbf{j},\delta}\left[S\left(a_{\mathbf{j}}a^+_{\mathbf{j}+\delta}+a^+_{\mathbf{j}+\delta}a_{\mathbf{j}}\right)+\left(S-a^+_{\mathbf{j}}a_{\mathbf{j}}\right)\left(S-a^+_{\mathbf{j}+\delta}a_{\mathbf{j}+\delta}\right)\right]-2\mu_0 h\sum_{\mathbf{j}}S^z_{\mathbf{j}}=\\
&= -JS/N\sum_{\mathbf{j},\delta,\mathbf{k},\mathbf{q}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{j}}e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{j}+\delta)}a_{\mathbf{k}}a^+_{\mathbf{q}}+e^{i\mathbf{q}(\mathbf{j}+\delta)}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{j}}a_{\mathbf{q}}a^+_{\mathbf{k}}+JS\sum_{\mathbf{j},\delta}a^+_{\mathbf{j}}a_{\mathbf{j}}+a^+_{\mathbf{j}+\delta}a_{\mathbf{j}+\delta}=\\
&= -JNzS^2-2\mu_0 H_0 NS+H_0\\
H_0 &= -JzS\sum_{\mathbf{k}}\left(\gamma_{\mathbf{k}}a_{\mathbf{k}}a^+_{\mathbf{k}}+\gamma_{-\mathbf{k}}a^+_{\mathbf{k}}a_{\mathbf{k}}-2a^+_{\mathbf{k}}a_{\mathbf{k}}\right)+2\mu_0 h\sum_{\mathbf{k}}a^+_{\mathbf{k}}a_{\mathbf{k}}
\end{aligned}
$$

$\gamma_{\mathbf{k}}=\frac{1}{z}\sum\limits_{\delta}e^{-i\mathbf{k}\delta}$

Для кристаллов имеющих центр симметрии $\gamma_{\mathrm{k}}=\gamma_{-\mathrm{k}}$, подставим $a_{\mathrm{k}}a^+_{\mathrm{k}}=1+a^+_{\mathrm{k}}a_{\mathrm{k}}$, получим

$$H_0=\sum_{\mathrm{k}}\left[2JzS\left(1-\gamma_{\mathrm{k}}\right)+2\mu_0 h\right]a^+_{\mathrm{k}}a_{\mathrm{k}}=\sum_{\mathrm{k}}\omega_{\mathrm{k}}a^+_{\mathrm{k}}a_{\mathrm{k}}$$

Тут опущен постоянный член.

Таким образом, при низких температурах (когда число возбуждений мало и можно пренебречь их взаимодействием) гамильтониан Гейзенбрега изморфен системе независимых осцилляторов (спиновых волн).

Этот вывод аналогичен результату, полученному для колебательного спектра кристаллов, для которых гамильтониан также сводится к системе независимых осцилляторов, а элементарные возбуждения являются фононами.

Для длинноволновых возбуждений, когда $|\mathrm{k}\delta|\ll 1$, имеем

$$z\left(1-\gamma_{\mathrm{k}}\right)\approx\frac{1}{2}\sum_{\delta}(\mathrm{k}\delta)^2=(ka)^2$$

Мы воспользовались тем, что для кубической решетки $|\delta_i|=a$.

Поэтому элементарные возбуждения в модели Гайзенберга с ферромагнитным взаимодействием представляют собой магноны (спиновые волны) с квадратичным законом дисперсии

$$\omega_{\mathrm{k}}=2\mu_0 H_0+2JS(ka)^2$$

В отсутствие внешнего поля в соответствии с теоремой Голдстоуна спектр возбуждений является безщелевым.

BrmLunk-sem.36 Critical indices of TFI

(??? rewrite intro to this question!)

The physics of these phases can be understood from the limiting cases of $h=0$ and $h=\infty$. At $h=0$ we have one dimensional Ising model with the ferromagnetic exchange. It has the ferromagnetic ground state with $\langle\sigma^x_j\rangle=1$ for all $1\leqslant j\leqslant N$ (or with $\langle\sigma^x_j\rangle=-1$). At $h=\infty$ we have the independent spins in the magnetic field. The ground state corresponds to $\langle\sigma^z_j\rangle=1$ for all $1\leqslant j\leqslant N$. Consequently, at $h=\infty$ the average spin projection along the x direction vanishes, $\langle\sigma^x_j\rangle=0$. Therefore, we can expect that the magnetization along x direction, $\langle\sigma^x_j\rangle$, can serve as an order parameter for the quantum phase transition. Indeed, one can show that at $N\to\infty$ and $T=0$ (see Fig. 3.5(b)):

$$\langle\sigma^x_j\rangle=\begin{cases}\left(1-h^2/J^2\right)^{1/8}, & h\leqslant J\\ 0, & h>J\end{cases}$$

Solution

In order to derive the result (3.94) for $\langle\sigma^x_j\rangle$ we will use the following equality,

$$\lim_{k\to\infty}\langle\sigma^x_1\sigma^x_k\rangle\to\langle\sigma^x_j\rangle^2$$

Let us introduce to fermionic operators

$$A_j = a_j^\dagger + a_j, \quad B_j = a_j^\dagger - a_j$$

We note that $A_j^2 = 1$ and $B_j^2 = -1$. Essentially, operators A_j and iB_j are operators of Majorana fermions. Then, we find

$$\langle \sigma_1^x \sigma_k^x \rangle = \langle A_1 K_k A_k \rangle = \langle B_1 A_2 B_2 ... A_{k-1} B_{k-1} A_k \rangle$$

Here we used that $K_k = \prod_{j=1}^{k-1} (1 - 2n_j) = \prod_{j=1}^{k-1} A_j B_j$. The idea to compute (6.156) is based on application of the Wick theorem (since the Hamiltonian (3.89) is quadratic in terms of quasiparticle creation and annihilation operators. In what follows we shall work in the sector with even number of quasiparticles (since it is the ground state for all magnitudes of h).

Let us first compute the pair averages of the fermionic operators $a_j^\dagger$ and a_j. We find

$$\left\langle a_j^\dagger a_k \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{p,p'} e^{-ipj + ip'k} \left\langle \left(\cos\theta_p \alpha_p^\dagger + i \sin\theta_P \alpha_{-p} \right) \left(\cos\theta_{p'} \alpha_{p'} - i \sin\theta_{p'} \alpha_{-p'}^\dagger \right) \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_p e^{-ip(j-k)} G_p,$$

$$G_p := \frac{1}{2} - \frac{\cos 2\theta_p}{2} \left[1 - 2 f_F \left(E_p \right) \right]$$

In a similar way we obtain

$$\left\langle a_j a_k^\dagger \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_p e^{-ip(j-k)} \left[1 - G_p \right]$$

and

$$\left\langle a_j^\dagger a_k^\dagger \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_p e^{-ip(j-k)} F_p, \quad \langle a_j a_k \rangle = -\frac{1}{N} \sum_p e^{-ip(j-k)} F_p,$$

$$F_p = \frac{i \sin 2\theta_p}{2} \left[1 - 2 f_F \left(E_p \right) \right].$$

Now we can compute the pair correlation functions of A and B operators. We find

$$\langle A_j A_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_p e^{-ip(j-k)} \left[F_p - F_p + G_p + 1 - G_p \right] = \delta_{jk}$$

$$\langle B_j B_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_p e^{-ip(j-k)} \left[F_p - F_p - G_p - 1 + G_p \right] = -\delta_{jk}$$

$$\langle B_j A_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_p e^{-ip(j-k)} \left[2F_p + 2G_p - 1 \right] = -\frac{1}{N} \sum_p e^{-ip(j-k) - 2\theta_p} \left[1 - 2 f_F \left(E_p \right) \right] \equiv M_{jk}$$

$$\langle A_j B_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_p e^{-ip(j-k)} \left[2F_p - 2G_p + 1 \right] \equiv -M_{kj}$$

Armed with the above expressions for A and B correlation functions, let us compute the average of two spins on the neighboring sites:

$$\langle \sigma_1^x \sigma_2^x \rangle = \langle B_1 A_2 \rangle = M_{12}$$

Next, we find

$$\langle \sigma_1^x \sigma_3^x \rangle = \langle B_1 A_2 B_2 A_3 \rangle = \langle B_1 A_2 \rangle \langle B_2 A_3 \rangle + \langle B_1 A_3 \rangle \langle A_2 B_2 \rangle = M_{12} M_{23} - M_{13} M_{22} = \begin{vmatrix} M_{12} & M_{13} \\ M_{22} & M_{23} \end{vmatrix}$$

We note that in the product of A and B operators all A operators are at different sites. The same holds for B operators. Therefore, the expression after application of the Wick theorem contains the function M_{jk} alone.
Next, we obtain

$$\begin{aligned}\langle\sigma_1^x\sigma_4^x\rangle &= \langle B_1A_2B_2A_3B_3A_4\rangle = \\ &= \langle B_1A_2\rangle\left[\langle B_2A_3\rangle\langle B_3A_4\rangle + \langle B_2A_4\rangle\langle A_3B_3\rangle\right] + \langle B_1A_3\rangle\left[\langle A_2B_2\rangle\langle B_3A_4\rangle - \langle A_2B_3\rangle\langle B_2A_4\rangle\right] + \\ &\quad + \langle B_1A_4\rangle\left[\langle A_2B_2\rangle\langle A_3B_3\rangle + \langle A_2B_3\rangle\langle B_2A_3\rangle\right] = \\ &= M_{12}\left[M_{23}M_{34} - M_{24}M_{33}\right] - M_{13}\left[M_{22}M_{34} - M_{32}M_{24}\right] + M_{14}\left[M_{22}M_{23} - M_{32}M_{23}\right] = \\ &= \begin{vmatrix} M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{32} & M_{33} & M_{34}\end{vmatrix}\end{aligned}$$

For arbitrary $k > 1$ the structure of the pair spin correlation function is clear,

$$\langle\sigma_1^x\sigma_k^x\rangle = \begin{vmatrix} M_{12} & M_{13} & ... & M_{1k} \\ M_{22} & M_{23} & ... & M_{2k} \\ ... & ... & ... & ... \\ M_{k-1,2} & M_{k-1,2} & ... & M_{k-1,k}\end{vmatrix}.$$

Now let us rewrite M_{jk} in a more convenient form,

$$M_{jk} = \frac{1}{N}\sum_p e^{-ip(j-k+1)}X_p \equiv \tilde{X}_{j-k+1}$$

$$X_p = \sqrt{\frac{1-ze^{ip}}{1-ze^{-ip}}}\tanh\left[\frac{J}{T}\sqrt{(1-ze^{ip})(1-ze^{-ip})}\right]$$

Here we introduce $z = h/J$. Then the pair spin correlation function acquires the form of the Toeplitz determinant,

$$\langle\sigma_1^x\sigma_k^x\rangle = \begin{vmatrix} \tilde{X}_0 & \tilde{X}_{-1} & ... & \tilde{X}_{-(k-2)} \\ \tilde{X}_1 & \tilde{X}_0 & ... & \tilde{X}_{-(k-3)} \\ ... & ... & ... & ... \\ \tilde{X}_{k-2} & \tilde{X}_{k-3} & ... & \tilde{X}_0\end{vmatrix} \equiv \det\hat{X}_{k-1}$$

Let us check the above result setting $h = 0$. Then, we obtain $\tilde{X}_j = \tanh(J/T)\delta_{j0}$. Such that $\langle\sigma_1^x\sigma_k^x\rangle = \exp[(k-1)\ln\tanh(J/T)]$. It is the result we derived in the classical one-dimensional Ising model.
In order to compute the Toeplitz determinant in the limit $k \to \infty$ and $N \to \infty$, we employ the second Szego's theorem. Let us introduce the quantity

$$\lambda_j = \int_{-\pi}^{\pi}\frac{dp}{2\pi}e^{-ijp}\ln X_p, \quad j \in \mathbb{Z}$$

Then the Szego's theorem suggests

$$\lim_{k\to\infty}\langle\sigma_1^x\sigma_k^x\rangle \simeq \exp\left[k\lambda_0 + \sum_{j=1}^{\infty}j\lambda_j\lambda_{-j}\right]$$

In order to compute λ_j we use the following representation

$$\lambda_j = \frac{1}{2}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dp}{2\pi}\left[e^{-ijp} - e^{ijp}\right]\ln\left(1-ze^{ip}\right) + \int_{-\pi}^{\pi}\frac{dp}{2\pi}e^{-ijp}\ln\tanh\left[\frac{J}{T}\sqrt{(1-ze^{ip})(1-ze^{-ip})}\right]$$

At first, we note that at $T = 0$ we find $\lambda_0 = 0$. At nonzero temperature, $T > 0$, we find $\lambda_0 < 0$ (see Fig. 6.2). It implies immediately, that $\langle\sigma_1^x\sigma_k^x\rangle \to 0$ at $k \to \infty$ for $T > 0$. In other words, at nonzero temperature, $T > 0, \langle\sigma_j^x\rangle = 0$, i.e. there is no phase transition. We note that $1/|\lambda_0|$ is nothing but the correlation length. The correlation length has a cusp at $h = J$.

In order to compute λ_j at $T=0$, we note that $\lambda_{-j}=-\lambda_j$. Then for $z<1$, we find for $j>0$,

$$\lambda_j=\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dp}{4\pi}\left[e^{-ijp}-e^{ijp}\right]\ln\left(1-ze^{ip}\right)=\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dp}{4\pi}\left[e^{ijp}-e^{-ijp}\right]\sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^k e^{ikp}}{k}=-\frac{z^j}{2j}.$$

Then, we obtain

$$\sum_{j=1}^{\infty}j\lambda_j\lambda_{-j}=-\sum_{j=1}^{\infty}\frac{z^{2j}}{4j}=\frac{1}{4}\ln\left(1-z^2\right)$$

Hence, for $z<1$ and $T=0$, we find

$$\left\langle\sigma_j^x\right\rangle=\left(\lim_{k\to\infty}\langle\sigma_1^x\sigma_k^x\rangle\right)^{1/2}=\left(1-z^2\right)^{1/8}$$

For $z>1$, we proceed as follows ($j>0$),

$$\begin{aligned}\lambda_j&=\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dp}{4\pi}\left[e^{-ijp}-e^{ijp}\right]\left[\ln z+ip+i\pi+\ln\left(1-e^{-ip}/z\right)\right]=\\&=\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dp}{2\pi}p\sin(pj)+\int_{-\pi}^{\pi}\frac{dp}{4\pi}\left[e^{ijp}-e^{-ijp}\right]\sum_{k=1}^{\infty}\frac{z^{-k}e^{-ikp}}{k}=\\&=\frac{(-1)^{j-1}}{j}+\frac{z^{-j}}{2j}\end{aligned}$$

Then, we obtain

$$\sum_{j=1}^{\infty}j\lambda_j\lambda_{-j}=-\sum_{j=1}^{\infty}j\lambda_j^2=-\sum_{j=1}^{\infty}\frac{1}{j}\left[1-z^{-j}+z^{-2j}/4\right]=-\infty$$

Hence, for $z>1$ and $T=0$, we find

$$\left\langle\sigma_j^x\right\rangle=\left(\lim_{k\to\infty}\langle\sigma_1^x\sigma_k^x\rangle\right)^{1/2}=0$$

13.7.9 Problems about Exotic 1D Spin Chains

me. Chain with two couplings

Suppose we have 1D chain with periodic boundary conditions, where on even sites we have $S=1$, and on odd sites we have $s=1/2$ and the Hamiltonian is

$$H=-J\sum_{j=2k}^{N}S_k^z s_{j+1}^z$$

Find the free energy of the system.

Solution

(??? the idea is to see the modification of the Ising for two sites. Maybe generalized transfer matrix will work?)

BrmLunk-sem.27 Diagonalization of Luttinger Hamiltonian

Diagonalize the following Luttinger liquid Hamiltonian, in which the boson field has a spin $s = 1/2$ projection index:

$$\mathscr{H}_{\mathrm{LL}} = \sum_{\eta,\sigma,\sigma' q>0} \left[\left(\delta_{\sigma,\sigma'} v_F + g_4\right) q b^\dagger_{\eta\sigma,q} b_{\eta\sigma',q} + \frac{g_2}{2} q \left(b^\dagger_{\eta\sigma,q} b^\dagger_{-\eta\sigma',q} + b_{\eta\sigma,q} b_{-\eta\sigma',q} \right) \right]$$

(??? write reminder what is going on??? do we have all constants here???)

Solution

(???)

Let us introduce new bosonic operators,

$$a^\dagger_{\eta,q} = \frac{b^\dagger_{\eta,\uparrow,q} + b^\dagger_{\eta,\downarrow,q}}{\sqrt{2}}, a_{\eta,q} = \frac{b_{\eta,\uparrow,q} + b_{\eta,\downarrow,q}}{\sqrt{2}},$$
$$d^\dagger_{\eta,q} = \frac{b^\dagger_{\eta,\uparrow,q} - b^\dagger_{\eta,\downarrow,q}}{\sqrt{2}}, d_{\eta,q} = \frac{b_{\eta,\uparrow,q} - b_{\eta,\downarrow,q}}{\sqrt{2}}.$$

We emphasize that they obey the usual commutation relations,

$$\left[a^\dagger_{\eta,q}, a_{\eta',q'}\right] = \delta_{\eta,\eta'}\delta_{q,q'}, \quad \left[d^\dagger_{\eta,q}, d_{\eta',q'}\right] = \delta_{\eta,\eta'}\delta_{q,q'}$$

The bosonic states for operators $a^\dagger, a$ and $d^\dagger, d$ are independent,

$$\left[a^\dagger_{\eta,q}, d_{\eta',q'}\right] = 0, \quad \left[d^\dagger_{\eta,q}, a_{\eta',q'}\right] = 0$$

We note that the operators $a^\dagger, a$ corresponds to the total density whereas the operators $d^\dagger, d$ describe the spin density. In terms of new operators the Hamiltonian can be rewritten as

$$\mathcal{H}_{LL} = \sum_{\eta,q>0} v_F q d^\dagger_{\eta,q} d_{\eta,q} + \sum_{\eta,q>0} \left[\left(v_F + 2g_4\right) q a^\dagger_{\eta,q} a_{\eta,q} + g_2 \left(a^\dagger_{\eta,q} a^\dagger_{-\eta,q} + a_{\eta,q} a_{-\eta,q} \right) \right]$$

We apply the canonical transformation to the operators $a^\dagger, a$,

$$a^\dagger_{\eta,q} = \cosh\theta_q \boldsymbol{\beta}^\dagger_{\eta,q} + \sinh\theta_q \boldsymbol{\beta}_{-\eta,q}, \quad a_{\eta,q} = \cosh\theta_q \boldsymbol{\beta}_{\eta,q} + \sinh\theta_q \boldsymbol{\beta}^\dagger_{-\eta,q},$$

where

$$\cosh 2\theta_q = \frac{v_F + 2g_4}{u}, \quad \sinh 2\theta_q = -\frac{2g_2}{u}, \quad u = \sqrt{\left(v_F + 2g_4\right)^2 - 4g_2^2}.$$

The Hamiltonian, rewritten in new operators, reads

$$\mathscr{H}_{\mathrm{LL}} = E_{\mathrm{G}} + \sum_{\eta,q>0} v_F q d^\dagger_{\eta,q} d_{\eta,q} + \sum_{\eta,q>0} u q \boldsymbol{\beta}^\dagger_{\eta,q} \boldsymbol{\beta}_{\eta,q}, \quad E_{\mathrm{G}} = \frac{1}{2} \sum_{q>0} \left(u - v_F - 2g_4\right) q$$

The disentangling of spin and density channels in the Luttinger liquid Hamil tonian is an example of the spin-charge separation in the strongly correlated systems.

BrmLunk-ex.50 Specific heat for Luttinger liquid

Compute the specific heat for the Luttinger liquid described by the Hamiltonian

$$\mathscr{H}_{\mathrm{LL}} = \sum_{\eta,\sigma,\sigma' q>0} \left[\left(\delta_{\sigma,\sigma'} v_F + g_4\right) q b^\dagger_{\eta\sigma,q} b_{\eta\sigma',q} + \frac{g_2}{2} q \left(b^\dagger_{\eta\sigma,q} b^\dagger_{-\eta\sigma',q} + b_{\eta\sigma,q} b_{-\eta\sigma',q} \right) \right]$$

(?? explain constants here and type of operators)

Solution

13.7.10 Problems about Special Field Methods for 1D Spin Chains

Kardar.fld-6.7. Potts chain by RG

Consider a one-dimensional array of N Potts spins $s_i = 1, 2, \cdots, q$, subject to the Hamiltonian $-\beta\mathcal{H} = J\sum_i \delta_{s_i, s_{i+1}}$.

(a) Using the transfer matrix method (or otherwise) calculate the partition function Z, and the correlation length ξ.

(b) Is the system critical at zero temperature for antiferromagnetic couplings $J < 0$?

(c) Construct a renormalization group (RG) treatment by eliminating every other spin. Write down the recursion relations for the coupling J, and the additive constant g.

(d) Discuss the fixed points, and their stability.

(e) Write the expression for $\ln Z$ in terms of the additive constants of successive rescalings.

(f) Show that the recursion relations are simplified when written in terms of $t(J) \equiv \mathrm{e}^{-1/\xi(J)}$.

(g) Use the result in (f) to express the series in (e) in terms of t. Show that the answer can be reduced to that obtained in part (a), upon using the result

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^{n+1}} \ln\left(\frac{1+t^{2^n}}{1-t^{2^n}}\right) = -\ln(1-t).$$

(h) Repeat the RG calculation of part (c), when a small symmetry breaking term $h\sum_i \delta_{s_i,1}$ is added to $-\beta\mathcal{H}$. You will find that an additional coupling term $K\sum_i \delta_{s_i,1}\delta_{s_{i+1},1}$ is generated under RG. Calculate the recursion relations in the three parameter space (J, K, h).

(i) Find the magnetic eigenvalues at the zero temperature fixed point where $J \to \infty$, and obtain the form of the correlation length close to zero temperature.

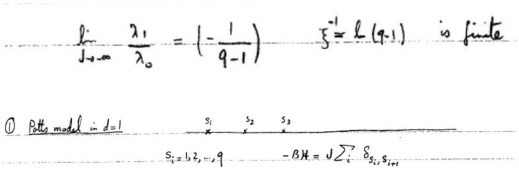
(a)

Using the transfer matrix method (or otherwise) calculate the partition function Z, and the correlation length ξ.

(b)

Is the system critical at zero temperature for antiferromagnetic couplings $J < 0$?

(b) $\lim_{j\to+\infty} \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = 1 \quad \xi \to \infty$



(a)

$$Z = \sum_{\{s_i\}} \prod_i e^{j\delta_{s_i,s_{i+1}}} = \hbar T^N \quad \text{where } T = \begin{pmatrix} e^j & 1 \\ 1 & e^j \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

$$\lambda_0 = e^J + q - 1 \quad \lambda_1 = ... = \lambda_{q-1} = e^J - 1$$

$$f = \frac{\ln Z}{N} = \ln \lambda_0 = \ln \left[e^J + q - 1 \right]$$

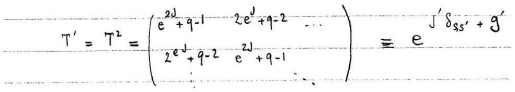
$$\langle \delta_{s_0,s_r} \rangle \sim \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^{|r|} \sim e^{-r/s} \quad \xi^{-1} = \ln \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_1} \right) = \ln \left(\frac{e^j + q - 1}{e^J - 1} \right)$$

(c)

Construct a renormalization group (RG) treatment by eliminating every other spin. Write down the recursion relations for the coupling J, and the additive constant g.

(c)

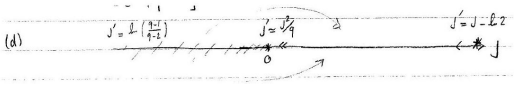
$$Z = \hbar T^N = \hbar \left(T' \right)^{N/2}$$



$$\begin{cases} g' = \ln \left[2e^J + 9 - 2 \right] + 2g \\ J' = \ln \left[\frac{e^{2J}+9-1}{2e^J+9-2} \right] \end{cases}$$

d)

Discuss the fixed points, and their stability.



e)

Write the expression for $\ln Z$ in terms of the additive constants of successive rescalings.

f)

Show that the recursion relations are simplified when written in terms of $t(J) \equiv e^{-1/\xi(J)}$.

e)

$$\ln Z_N(J) = \frac{N}{2} g'(J) + \ln Z_{N/2} \left(J'(J) \right)$$

$$= \frac{N}{2} g' \left(J_0 \right) + \frac{N}{4} g' \left(J_1 \right) + l Z_{N/4} \left(J_2 \right)$$

$$= \frac{N}{2} g' \left(J_0 \right) + \frac{N}{4} g' \left(J_1 \right) + \frac{N}{8} g' \left(J_2 \right) + ...$$

$$f = \frac{\ln Z}{N} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{1}{2^{\alpha+1}} g' \left(J_\alpha \right)$$

f)

$$T' = T^2 \quad \lambda_i' = \lambda_i^2 \quad t \equiv \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = e^{-1/3}$$
$$t' = t^2 \quad t_n = t^{2^n}$$
$$t = \frac{e^J - 1}{e^J + q - 1} \quad e^J t + (q-1)t = e^J - t \quad e^J = \frac{t + (q - 1 + t}{1 - t}$$
$$g'(j) = \ln\left[2e^d + q - 2\right] = d\left[\frac{2 + (29-2)t + (q-2)(1-t)}{1-t}\right] = l\left[q\frac{1+t}{1-t}\right]$$

g)

Use the result in f)to express the series in e)in terms of t. Show that the answer can be reduced to that obtained in part (a), upon using the result

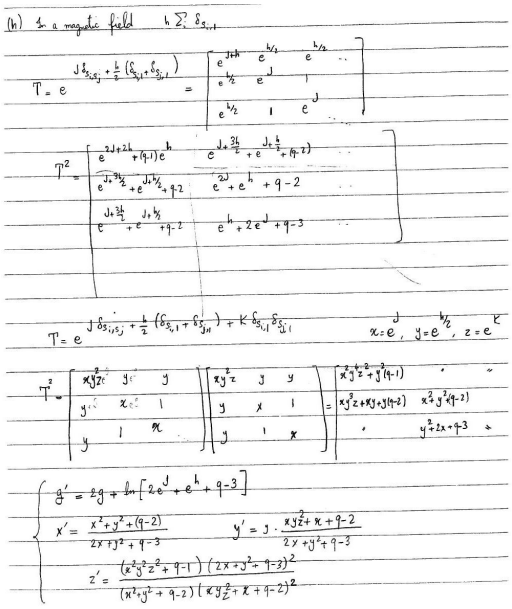
$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^{n+1}} \ln\left(\frac{1+t^{2^n}}{1-t^{2^n}}\right) = -\ln(1-t)$$

g)

$$f = \frac{\ln Z}{N} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{1}{2^{\alpha+1}} \left[\ln q + \ln\left(\frac{1+\mathrm{t}^{\alpha}}{1-t^{2\alpha}}\right)\right]$$
$$= \ln - \ln(1-t)$$
$$= \ln q - \ln\left[1 - \frac{e^J - 1}{e^J + q - 1}\right] = \ln q - \ln\frac{q}{e^J + q - 1}$$
$$= \ln\left(e^J + q - 1\right)$$

(h)

Repeat the RG calculation of part (c), when a small symmetry breaking term $h\sum_i \delta_{s_i,1}$ is added to $-\beta\mathcal{H}$. You will find that an additional coupling term $K\sum_i \delta_{s_i,1}\delta_{s_{i+1},1}$ is generated under RG. Calculate the recursion relations in the three parameter space (J, K, h).



(i)

(??? no solution yet)

Kardar.fld-6.8. Cluster RG

Consider Ising spins on a hexagonal lattice with nearest-neighbor interactions J.
(a) Group the sites into clusters of four in preparation for a position space renormalization group with $b = 2$.
(b) How can the majority rule be modified to define the renormalized spin of each cluster?
(c) For a scheme in which the central site is chosen as the tie-breaker, make a table of all possible configurations of site-spins for a given value of the cluster-spin.
(d) Focus on a pair of neighboring clusters. Indicate the contributions of intracluster and intercluster bonds to the total energy.
(e) Show that in zero magnetic field, the Boltzmann weights of parallel and antiparallel clusters are given by

$$R(+,+) = x^8 + 2x^6 + 7x^4 + 14x^2 + 17 + 14x^{-2} + 7x^{-4} + 2x^{-6},$$

and

$$R(+,-) = 9x^4 + 16x^2 + 13 + 16x^{-2} + 9x^{-4} + x^{-8},$$

where $x = \mathrm{e}^J$.
(f) Find the expression for the resulting recursion relation $J'(J)$.
(g) Estimate the critical ferromagnetic coupling J_c, and the exponent ν obtained from this RG scheme, and compare with the exact values.
(h) What are the values of the magnetic and thermal exponents (y_h, y_t) at the zero temperature ferromagnetic fixed point?
(i) Is the above scheme also applicable for antiferromagnetic interactions? What symmetry of the original problem is not respected by this transformation?

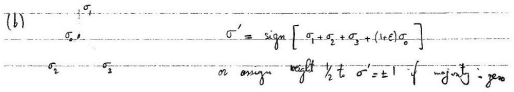
Solution

(a)

Group the sites into clusters of four in preparation for a position space renormalization group with $b = 2$.

(b)

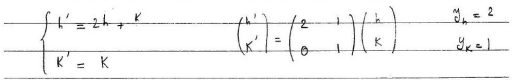
How can the majority rule be modified to define the renormalized spin of each cluster.



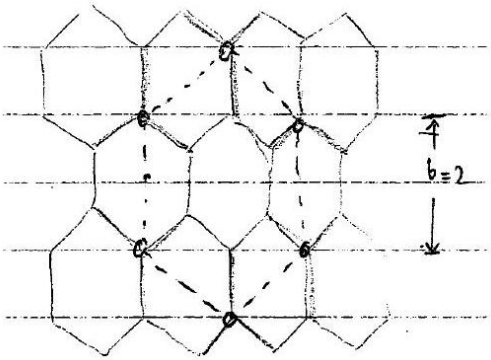
(i) $\quad x \to \infty \quad x' = \dfrac{x}{2}$

$$\begin{cases} y' = y\dfrac{\left(y^2 z+1\right)}{2} \\ z' = \dfrac{y^2 z^2 4}{\left(y^2 z+1\right)^2} \end{cases} \quad h, K \to \theta$$

$$\begin{cases} 1+\dfrac{h'}{2} = \left(1+\dfrac{h}{2}\right)\dfrac{1}{2}[1+h+K+1] = \left(1+\dfrac{h}{2}\right)\left(1+\dfrac{h}{2}+\dfrac{k}{2}\right) = 1+h+\dfrac{k}{2} \\ 1+K' = \dfrac{4(1+h+2K)}{(1+h+h+k)^2} = (1+h+2K)\left(1-\dfrac{h}{2}-\dfrac{K}{2}\right)^2 \end{cases}$$



$$\begin{aligned} &\xi\left(e^J, h_k, K\right) = 2\xi\left(\frac{e^J}{2}, 2(h+K), K\right) \\ &\approx 2^n \xi\left(\frac{e^J}{2^n}, 2^n(h+K), K\right) \quad 2^n = e^J \\ &= e^J f\left(k, e^J\left(h_+ k\right)\right) \end{aligned}$$



(c)

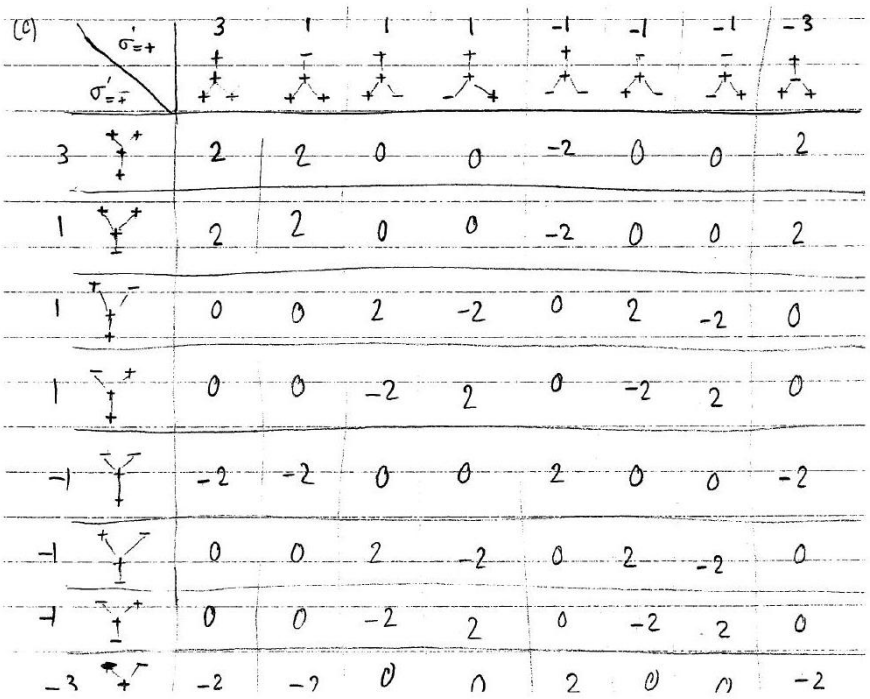
(????)

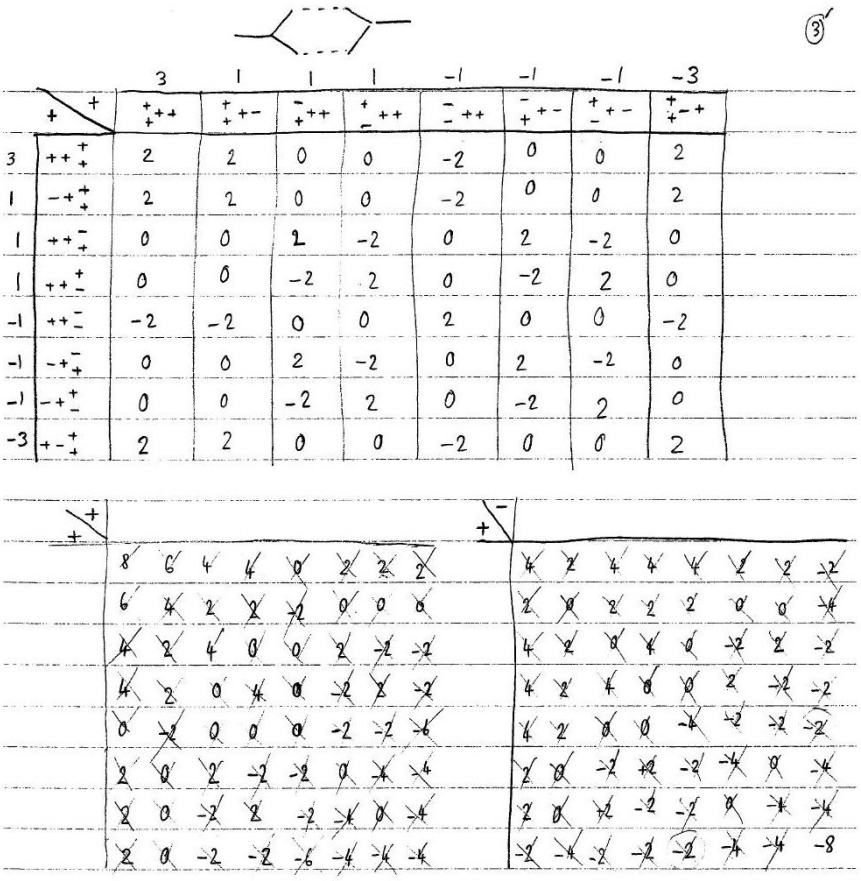
d)

(????)

e)

(????)





where $x = e^J$.
Summing over the contributions in the previous tables gives the answer quoted above.

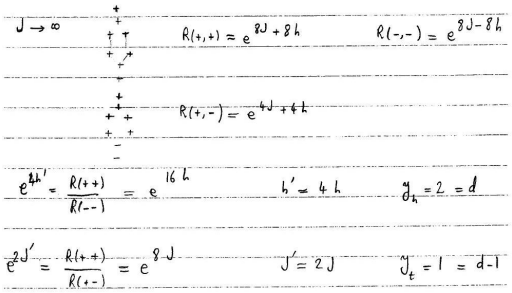
f)

$$\begin{cases} R(t,t) = e^{J'+g'} \\ R(t,-) = e^{-J'+g'} \end{cases} \quad J' = \frac{1}{2} l \left(\frac{R(t,+))}{R(t,-)} \right)$$

g)

The non-trivial fixed point occurs at $J^* \approx 1.05$, while the exact value of the hexagonal lattice critical coupling is $J_c \approx 0.66$. The value of the eigenvalue y_t and hence the exponent $\nu = 1/y_t$ is close to the exact value of 1.

(h)



(i)

The distinction between the two sublattices of the hexagonal lattice is not respected by this RG scheme, and hence it does not reproduce the anti-ferromagnetic phase transition.

Kardar.fld-6.9. Transition probability matrix (????)

Consider a system of two Ising spins with a coupling K, which can thus be in one of four states.
(a) Explicitly write the 4×4 transition matrix corresponding to single spin flips for a Metropolis algorithm. Verify that the equilibrium weights are indeed a left eigenvector of this matrix.
(b) Repeat the above exercise if both single spin and double spin flips are allowed. The two types of moves are chosen randomly with probabilities p and $q = 1 - p$.

Solution

(??? я хз, у Кардара не решена, а мне минимум 3 дня про эти темы еще думать, прежде чем в принципе займусь этой задачей.)

13.8 Problems about 1D Spin Systems by Numerical Methods

13.8.1 Numerical Derivations of Basic Properties of 1D Spin Chains 1

known. Entropy of 1D XX chain by peculiar transformations

Find entropy (per single site) of the infinite spin-$\frac{1}{2}$ chain with a Hamiltonian

$$\mathscr{H} = J\sum_{i=1}^{N} S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y - 2h\sum_{i=1}^{N} S_i^z, \qquad S_{N+1}^\alpha \equiv S_1^\alpha, \qquad \left[S_k^\alpha, S_l^\beta\right] = i\delta_{kl}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}S_k^\gamma$$

at $T \ll J$ and $h \ll J$.
Reminder: This model is diagonalized by Jordan-Wigner transformation, it has a spectrum

$$\mathscr{H} = -hN + \sum_q (2h - J\cos q) c_q^\dagger c_q$$

and free energy per site as

$$f = -\frac{T}{N}\ln Z = -h - T\int_{-\pi}^{\pi} \ln[1 + \exp(-(2h - J\cos q)/T)]\frac{\mathrm{d}q}{2\pi}.$$

Overview of the solution

Since I wrote the free energy, the problem boils down to just computing the approximate value of $s = -\frac{\partial f}{\partial T}$. We need just to plug the derivative carefully to the calculator.

(???? still, numerical derivation - thing that I haven't done for such models)

me. Susceptibility of XY model

The Hamiltonian of the XY model can be diagonalized and can be written as:

$$\widehat{\mathcal{H}} = \int_{-\pi}^{\pi} 2(J\cos k - B)a_k^+ a_k \frac{dk}{2\pi}, \qquad J > 0$$

and where $a, a^\dagger$ is a Fermionic operators and we assume that z is the selected axes for a magnetic moment.
Find the susceptibility of this system at finite temperature numerically.

Solution

(???)

13.8.2 Numerical Derivations of Correlations in 1D Spin Chains

(I just know that it is used in the research a lot)

13.9 Problems about 2D Spin Systems

13.9.1 Problems about Basic 2D Spin Models: Analysis

me. Duality for the Potts

For Ising model
(write this property)
Is there a duality for the
(write Potts model)

Solution

(???)

me. Duality for the XY model

For Ising model
(write this property)
Is there a duality for the
(write Potts model)

Solution

(???)

13.9.2 Problems basic 2D spin models: determination of properties 1

(там уже из Белоусова тоже они есть, добавлю и додумаю их тоже!)

Kardar.fld-6.1 2D Ising, cumulant, RG

Apply the Niemeijer-van Leeuwen first order cumulant expansion to the Ising model on a square lattice with

$$-\beta\mathcal{H} = K\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j$$

by following these steps:

(a) For an RG with $b = 2$, divide the bonds into intracell components $\beta\mathcal{H}_0$, and intercell components $\mathcal{U}$.

(b) For each cell α, define a renormalized spin $\sigma'_\alpha = \text{sign}\left(\sigma^1_\alpha + \sigma^2_\alpha + \sigma^3_\alpha + \sigma^4_\alpha\right)$. This choice becomes ambiguous for configurations such that $\sum_{i=1}^{4}\sigma^i_\alpha = 0$. Distribute the weight of these configurations equally between $\sigma'_\alpha = +1$ and -1 (i.e. put a factor of $1/2$ in addition to the Boltzmann weight). Make a table for all possible configurations of a cell, the internal probability $\exp(-\beta\mathcal{H}_0)$, and the weights contributing to $\sigma'_\alpha = \pm 1$.

(c) Express $\langle\mathcal{U}\rangle_0$ in terms of the cell spins σ'_α, and hence obtain the recursion relation $K'(K)$.

(d) Find the fixed point K^*, and the thermal eigenvalue y_t.

(e) In the presence of a small magnetic field $h\sum_i\sigma_i$, find the recursion relation for h, and calculate the magnetic eigenvalue y_h at the fixed point.

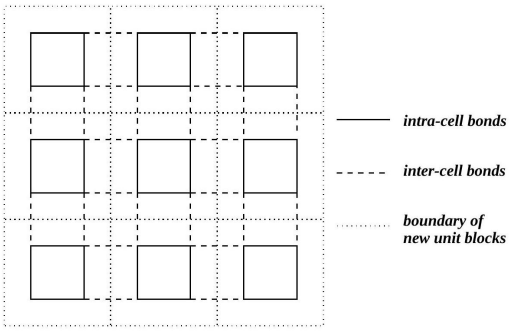
(f) Compare K^*, y_t, and y_h to their exact values.

Cumulant method: Apply the Niemeijer-van Leeuwen first order cumulant expansion to the Ising model on a square lattice with $-\beta\mathcal{H} = K\sum_{<ij>}\sigma_i\sigma_j$, by following these steps:

(a)

For an RG with $b = 2$, divide the bonds into intra-cell components $\beta\mathcal{H}_0$; and inter-cell components $\mathcal{U}$.

The N sites of the square lattice are partitioned into $N/4$ cells as indicated in the figure below (the intra-cell and inter-cell bonds are represented by solid and dashed lines respectively).



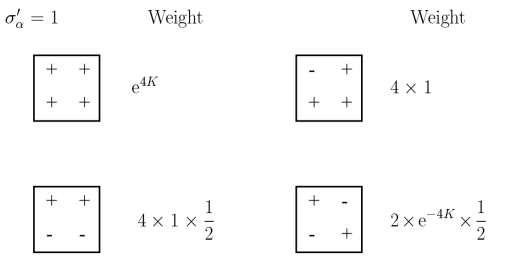
The renormalized Hamiltonian $\beta\mathcal{H}'[\sigma'_\alpha]$ is calculated from

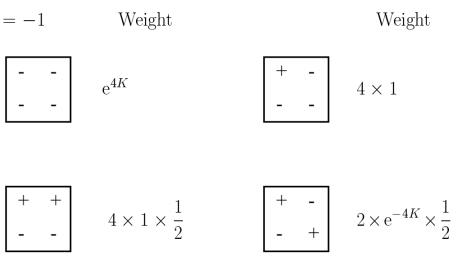
$$\beta\mathcal{H}'[\sigma'_\alpha] = -\ln Z_0[\sigma'_\alpha] + \langle\mathcal{U}\rangle_0 - \frac{1}{2}\left(\langle\mathcal{U}^2\rangle_0 - \langle\mathcal{U}\rangle_0^2\right) + \mathcal{O}\left(\mathcal{U}^3\right)$$

where $\langle..\rangle_0$ indicates expectation values calculated with the weight $\exp(-\beta\mathcal{H}_0)$ at fixed $[\sigma'_\alpha]$.

(b)

For each cell α, define a renormalized spin $\sigma'_\alpha = \text{sign}\left(\sigma^1_\alpha + \sigma^2_\alpha + \sigma^3_\alpha + \sigma^4_\alpha\right)$. This choice becomes ambiguous for configurations such that $\sum_{i=1}^{4}\sigma^i_\alpha = 0$. Distribute the weight of these configurations equally between $\sigma'_\alpha = +1$ and -1 (i.e. put a factor of $1/2$ in addition to the Boltzmann weight). Make a table for all possible configurations of a cell, the internal probability $\exp(-\beta\mathcal{H}_0)$, and the weights contributing to $\sigma'_\alpha = \pm 1$.





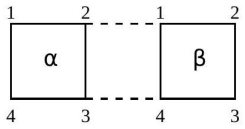
The possible intracell configurations compatible with a renormalized spin $\sigma'_\alpha = \pm 1$, and their corresponding contributions to the intra-cell probability $\exp(-\beta \mathcal{H}_0)$, are given below, resulting in

$$Z_0[\sigma'_\alpha] = \prod_\alpha \left(e^{4K} + 6 + e^{-4K}\right) = \left(e^{4K} + 6 + e^{-4K}\right)^{N/4}.$$

(c)

Express $\langle \mathcal{U} \rangle_0$ in terms of the cell spins σ'_α; and hence obtain the recursion relation $K'(K)$.
The first cumulant of the interaction term is

$$-\langle \mathcal{U} \rangle_0 = K \sum_{\langle \alpha,\beta \rangle} \langle \sigma_{\alpha 2}\sigma_{\beta 1} + \sigma_{\alpha 3}\sigma_{\beta 4} \rangle_0 = 2K \sum_{\langle \alpha,\beta \rangle} \langle \sigma_{\alpha 2} \rangle_0 \langle \sigma_{\beta 1} \rangle_0$$



where, for $\sigma'_\alpha = 1$,

$$\langle \sigma_{\alpha i} \rangle_0 = \frac{e^{4K} + (3-1) + 0 + 0}{(e^{4K} + 6 + e^{-4K})} = \frac{e^{4K} + 2}{(e^{4K} + 6 + e^{-4K})}.$$

Clearly, for $\sigma'_\alpha = -1$ we obtain the same result with a global negative sign, and thus

$$\langle \sigma_{\alpha i} \rangle_0 = \sigma'_\alpha \frac{e^{4K} + 2}{(e^{4K} + 6 + e^{-4K})}.$$

As a result,

$$-\beta \mathcal{H}'[\sigma'_\alpha] = \frac{N}{4} \ln\left(e^{4K} + 6 + e^{-4K}\right) + 2K \left(\frac{e^{4K} + 2}{e^{4K} + 6 + e^{-4K}}\right)^2 \sum_{\langle \alpha,\beta \rangle} \sigma'_\alpha \sigma'_\beta,$$

corresponding to the recursion relation $K'(K)$,

$$K' = 2K \left(\frac{e^{4K} + 2}{e^{4K} + 6 + e^{-4K}}\right)^2$$

d)

Find the fixed point K^*, and the thermal eigenvalue y_t.
To find the fixed point with $K' = K = K^*$, we introduce the variable $x = e^{4K^*}$. Hence, we have to solve the equation

$$\frac{x+2}{x+6+x^{-1}} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \text{or} \quad (\sqrt{2}-1)x^2 - (6-2\sqrt{2})x - 1 = 0$$

whose only meaningful solution is $x \simeq 7.96$, resulting in $K^* \simeq 0.52$.
To obtain the thermal eigenvalue, let us linearize the recursion relation around this non-trivial fixed point,

$$\left.\frac{\partial K'}{\partial K}\right|_{K^*} = b^{y_t}, \quad \Rightarrow \quad 2^{y_t} = 1 + 8K^* \left[\frac{e^{4K^*}}{e^{4K^*}+2} - \frac{e^{4K^*} - e^{-4K^*}}{e^{4K^*} + 6 + e^{-4K^*}}\right], \quad \Rightarrow \quad y_t \simeq 1.006.$$

e)

In the presence of a small magnetic field $h\sum_i \sigma_i$, find the recursion relation for h; and calculate the magnetic eigenvalue y_h at the fixed point.

In the presence of a small magnetic field, we will have an extra contribution to the Hamiltonian

$$h\sum_{\alpha,i}\langle\sigma_{\alpha,i}\rangle_0 = 4h\frac{e^{4K}+2}{(\mathrm{e}^{4K}+6+e^{-4K})}\sum_\alpha \sigma'_\alpha$$

Therefore,

$$h' = 4h\frac{e^{4K}+2}{(e^{4K}+6+e^{-4K})}.$$

f)

Compare K^*, y_t, and y_h to their exact values.

The cumulant method gives a value of $K^* = 0.52$, while the critical point of the Ising model on a square lattice is located at $K_c \approx 0.44$. The exact values of y_t and y_h for the two dimensional Ising model are respectively 1 and 1.875, while the cumulant method yields $y_t \approx 1.006$ and $y_h \approx 1.5$. As in the case of a triangular lattice, y_h is lower than the exact result. Nevertheless, the thermal exponent y_t is fortuitously close to its exact value.

Kardar.fld-6.2 Potts model on a hypercubic lattice by Migdal-Kadanoff method

Consider Potts model: spins $s_i = (1, 2, \cdots, q)$ are located on sites i of a hypercubic lattice, interacting with their nearest neighbors via a Hamiltonian

$$-\beta\mathcal{H} = K\sum_{\langle ij\rangle}\delta_{s_i,s_j}.$$

(a) In $d = 1$ find the exact recursion relations by a $b = 2$ renormalization/decimation process. Indentify all fixed points and note their stability.

(???? я не понимаю условие, что за b???)

(b) Write down the recursion relation $K'(K)$ in d-dimensions for $b = 2$, using the Migdal-Kadanoff bond moving scheme.

(c) By considering the stability of the fixed points at zero and infinite coupling, prove the existence of a non-trivial fixed point at finite K^* for $d > 1$.

(d) For $d = 2$, obtain K^* and y_t, for $q = 3, 1$, and 0.

(a)

In $d = 1$ find the exact recursion relations by a $b = 2$ renormalization/decimation process. Indentify all fixed points and note their stability.

In $d = 1$, if we average over the q possible values of s_1, we obtain

$$\sum_{s_1=1}^{q} e^{K\left(\delta_{\sigma_1 s_1}+\delta_{s_1\sigma_2}\right)} = \begin{cases} q-1+e^{2K} & \text{if} \quad \sigma_1=\sigma_2 \\ q-2+2e^{K} & \text{if} \quad \sigma_1\neq\sigma_2 \end{cases} = e^{g'+K'\delta_{\sigma_1\sigma_2}},$$

from which we arrive at the exact recursion relations:

$$e^{K'} = \frac{q-1+e^{2K}}{q-2+2e^{K}}, \quad e^{g'} = q-2+2e^{K}.$$

To find the fixed points we set $K' = K = K^*$. As in the previous problem, let us introduce the variable $x = e^{K^*}$. Hence, we have to solve the equation

$$x = \frac{q-1+x^2}{q-2+2x}, \quad \text{or} \quad x^2+(q-2)x-(q-1) = 0,$$

whose only meaningful solution is $x = 1$, resulting in $K^* = 0$. To check its stability, we consider $K \ll 1$, so that

$$K' \simeq \ln\left(\frac{q+2K+2K^2}{q+2K+K^2}\right) \simeq \frac{K^2}{q} \ll K,$$

which indicates that this fixed point is stable.

In addition, $K^* \to \infty$ is also a fixed point. If we consider $K \gg 1$,

$$e^{K'} \simeq \frac{1}{2} e^K, \quad \Longrightarrow \quad K' = K - \ln 2 < K,$$

which implies that this fixed point is unstable.



(b)

Write down the recursion relation $K'(K)$ in d-dimensions for $b = 2$, using the MigdalKadanoff bond moving scheme.

In the Migdal-Kadanoff approximation, moving bonds strengthens the remaining bonds by a factor 2^{d-1}. Therefore, in the decimated lattice we have

$$e^{K'} = \frac{q - 1 + e^{2 \times 2^{d-1} K}}{q - 2 + 2e^{2^{d-1} K}}$$

(c)

By considering the stability of the fixed points at zero and infinite coupling, prove the existence of a non-trivial fixed point at finite K^* for $d > 1$.

In the vicinity of the fixed point $K^* = 0$, i.e. for $K \ll 1$,

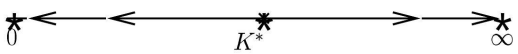
$$K' \simeq \frac{2^{2d-2} K^2}{q} \ll K,$$

and consequently, this point is again stable. However, for $K^* \to \infty$, we have

$$e^{K'} \simeq \frac{1}{2} \exp\left[\left(2^d - 2^{d-1}\right) K\right], \quad \Longrightarrow \quad K' = 2^{d-1} K - \ln 2 \gg K$$

which implies that this fixed point is now stable provided that $d > 1$.

As a result, there must be a finite K^* fixed point, which separates the flows to the other fixed points.



d)

For $d = 2$, obtain K^* and y_t, for $q = 3, 1$, and 0.

Let us now discuss a few particular cases in $d = 2$. For instance, if we consider $q = 3$, the non-trivial fixed point is a solution of the equation

$$x = \frac{2 + x^4}{1 + 2x^2}, \quad \text{or} \quad x^4 - 2x^3 - x + 2 = (x - 2)\left(x^3 - 1\right) = 0,$$

which clearly yields a non-trivial fixed point at $K^* = \ln 2 \simeq 0.69$. The thermal exponent for this point

$$\left.\frac{\partial K'}{\partial K}\right|_{K^*} = 2^{y_t} = 4\left[\frac{e^{4K^*}}{\mathrm{e}^{4K^*} + 2} - \frac{e^{2K^*}}{1 + 2e^{2K^*}}\right] = \frac{16}{9}, \quad \Longrightarrow \quad y_t \simeq 0.83,$$

which can be compared to the exact values, $K^* = 1.005$, and $y_t = 1.2$. By analytic continuation for $q \to 1$, we obtain

$$e^{K'} = \frac{e^{4K}}{-1 + 2e^{2K}}.$$

The non-trivial fixed point is a solution of the equation

$$x = \frac{x^4}{-1 + 2x^2}, \quad \text{or} \quad \left(x^3 - 2x^2 + 1\right) = (x - 1)\left(x^2 - x - 1\right) = 0,$$

whose only non-trivial solution is $x = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.62$, resulting in $K^* = 0.48$. The thermal exponent for this point

$$\left.\frac{\partial K'}{\partial K}\right|_{K^*} = 2^{y_t} = 4\left[1 - e^{-K^*}\right], \quad \Longrightarrow \quad y_t \simeq 0.61$$

As discussed in the next problem set, the Potts model for $q \to 1$ can be mapped onto the problem of bond percolation, which despite being a purely geometrical phenomenon, shows many features completely analogous to those of a continuous thermal phase transition.

And finally for $q \to 0$, relevant to lattice animals (see PS#9), we obtain

$$e^{K'} = \frac{-1 + e^{4K}}{-2 + 2e^{2K}}$$

for which we have to solve the equation

$$x = \frac{-1 + x^4}{-2 + 2x^2}, \quad \text{or} \quad x^4 - 2x^3 + 2x - 1 = (x-1)^3(x+1) = 0,$$

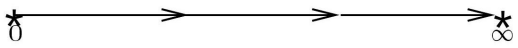
whose only finite solution is the trivial one, $x = 1$. For $q \to 0$, if $K \ll 1$, we obtain

$$K' \simeq K + \frac{K^2}{2} > K$$

indicating that this fixed point is now unstable. Note that the first correction only indicates marginal stability ($y_t = 0$). Nevertheless, for $K^* \to \infty$, we have

$$e^{K'} \simeq \frac{1}{2}\exp[2K], \quad \Longrightarrow \quad K' = 2K - \ln 2 \gg K$$

which implies that this fixed point is stable.



Kardar.fld-7.5(KUL.sph.hw-3.5) 2D Potts duality

Consider Potts spins, $s_i = (1, 2, \cdots, q)$, placed on the sites of a square lattice of N sites, interacting with their nearest-neighbors through a Hamiltonian

$$-\beta\mathcal{H} = K \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{s_i, s_j}$$

(a) By comparing the first terms of high and low temperature series, or by any other method, show that the partition function has the property

$$Z(K) = q\mathrm{e}^{2NK}\Xi\left[\mathrm{e}^{-K}\right] \equiv q^{-N}\left[\mathrm{e}^{K} + q - 1\right]^{2N}\Xi\left[\frac{\mathrm{e}^{K} - 1}{\mathrm{e}^{K} + (q-1)}\right],$$

for some function Ξ, and hence locate the critical point $K_c(q)$.

(b) Starting from the duality expression for $Z(K)$, derive a similar relation for the internal energy $U(K) = \langle\beta\mathcal{H}\rangle = -\partial \ln Z/\partial \ln K$. Use this to calculate the exact value of U at the critical point.

Overview of the solution.

Суть решения в том, что

If we put all spins down and one up - there are N options for it
If 2 up together $E = E_0 + 8J$
degeneracy is 2N
If 2 up not together
degeneracy is N(N-1)/2-2N

a) Finding the Property of Partition Function

As discussed in problem 3 of this chapter (??? а у меня в теории это должно быть написано, кстати!), the low temperature series takes the form

$$Z = qe^{2NK}\left[1 + N(q-1)e^{-4K} + \cdots\right] \equiv qe^{2NK}\Xi\left[e^{-K}\right],$$

while at high temperatures

$$Z = \left[\frac{e^K + q - 1}{q}\right]^{2N} q^N \left[1 + N(q-1)\left(\frac{e^K - 1}{e^K + q - 1}\right)^4 + \cdots\right] \equiv q^{-N}\left[e^K + q - 1\right]^{2N}\Xi\left[\frac{e^K - 1}{e^K + q - 1}\right].$$

Both of the above series for Ξ are in fact the same, leading to the duality condition

$$e^{-\tilde{K}} = \frac{e^K - 1}{e^K + q - 1},$$

and a critical (self-dual) point of

$$K_c = \tilde{K}_c.$$

Получаем квадратное уравнение на e^K, в итоге:

$$K_c = \ln(\sqrt{q} + 1)$$

b) Finding Internal Energy

The duality relation for the partition function gives

$$\ln Z(K) = \ln q + 2NK + \ln\Xi\left[e^{-K}\right] = -N\ln q + 2N\ln\left[e^K + q - 1\right] + \ln\Xi\left[\frac{e^K - 1}{e^K + q - 1}\right].$$

The internal energy $U(K)$ is then obtained from

$$-\frac{U(K)}{K} = \frac{\partial}{\partial K}\ln Z(K) = 2N - e^{-K}\ln\Xi'\left[e^{-K}\right] = 2N\frac{e^K}{e^K + q - 1} + \frac{qe^K}{\left(e^K + q - 1\right)^2}\ln\Xi'\left[\frac{e^K - 1}{e^K + q - 1}\right].$$

Function $\ln\Xi'$ is the derivative of $\ln\Xi$ with respect to its argument, whose value is not known in general. However, at the critical point K_c, the arguments of $\ln\Xi'$ from the high and low temperature forms of the above expression are the same. Substituting $e^{K_c} = 1 + \sqrt{q}$, we obtain

$$2N - \frac{\ln\Xi'_c}{1+\sqrt{q}} = \frac{2N}{\sqrt{q}} + \frac{\ln\Xi'_c}{1+\sqrt{q}}, \quad \Longrightarrow \quad \ln\Xi'_c = \frac{q-1}{\sqrt{q}}N$$

and,

$$-\frac{U(K_c)}{K_c} = N\left(2 - \frac{q-1}{\sqrt{q}+q}\right), \quad \Longrightarrow \quad U(K_c) = NK_c\frac{\sqrt{q}+1}{\sqrt{q}}.$$

Huang-14.5 (KUL.sph.hw-3.1) Duality of 2D Ising model

(a) Let $Q(N,\beta)$ denote the partition function for a two-dimensional Ising model of N sites on a square lattice at temperature $kT = 1/\beta$, with no external field. Show that in the limit $N \to \infty$

$$\frac{\log Q(N,\beta)}{N} = \frac{\log Q(N,\beta^*)}{N} - \operatorname{sh}(2\beta^*)$$

where $\beta^* = -\frac{1}{2}\log\operatorname{th}\beta$, or $\operatorname{sh}(2\beta)\operatorname{sh}(2\beta^*) = 1$. Note that β^* is a decreasing function of β. Thus the high-temperature properties of the system are explicitly related to its low-temperature properties.

(b) We know through the Peierls argument that the system exhibits spontaneous magnetization. Assuming that the critical temperature T_c is unique, we conclude $\beta_c = \beta_c^*$. Show

$$\beta_c = \frac{1}{2}\log(1+\sqrt{2})$$

This is how the transition temperature of the two-dimensional Ising model was obtained before Onsager's explicit solution.

Solution

(сам попробую потом решить, по идее про это в теории должно быть написано!) Look at the reference given in the problem (solution also given in Huang's Statistical Mechanics textbook).

Solution. (1)

$$Q = \sum_{\{s\}} \exp\left(J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j\right) = \sum_{\{s\}} \prod_{\langle ij \rangle} \exp\left(J s_i s_j\right)$$

$$= \sum_{\{s\}} \prod_{\langle ij \rangle} \left(\cosh J + s_i s_j \sinh J\right) = \sum_{\{s\}} \prod_{\langle ij \rangle} \sum_{k=0}^{1} c_k \left(s_i s_j\right)^k$$

where $J = \beta\epsilon, c_0 = \cosh J, c_1 = \sinh J$. We have used the identity $\exp(ax) = \cosh x + a \sinh x$, where $a^2 = 1$. (2) Each $\langle ij \rangle$ corresponds to a link b between the two sites. The last expression associates with each link an integer $k = 0, 1$. Denote the set of k 's by $\{k\} = \{k_1, k_2, ...\}$, where k_b refers to the b th link. Note that

$$\prod_{\langle ij \rangle} \sum_{k=0}^{1} c_k \left(s_i s_j\right)^k = \sum_{\{k\}} \left(c_{k_1} c_{k_2} \cdots\right) \prod_{\langle ij \rangle} \left(s_t s_j\right)^{k_{ij}}$$

where $k_{ij} = k_\mu \equiv k_b$, with b referring to the link that joins $\langle ij \rangle$. To derive this, consider $\prod_{\langle ij \rangle} \left(c_0 + c_1 s_i s_j\right)$, which is a product of F factors ($F =$ no. of links). Expand the product into a sum of terms, each made up of F factors, obtained by choosing either the c_0 or c_1 term. (3) $\prod_{\langle ij \rangle} \left(s_i s_j\right)^{k_{ij}} = \prod_i \left[\prod_j' \left(s_i\right)^{k_{ij}}\right] = \prod_i \left(s_i\right)^{n_i}, \quad n_i \equiv \sum_{b \supset i} k_0$ where the prime on $\prod_j$ means product over sites j that are nearest neighbors of i. The sum $\sum_{b \supset i}$ denotes a sum over all links b that meet at the site i. To derive the first equality, note that both sides represent different ways of writing the same product. Convince yourself of this by writing out each form explicitly.

(4)

$$Q = \sum_{\{s\}} \sum_{\{k\}} \left(c_{k_1} c_{k_2} \cdots\right) \prod_i \left(s_t\right)^{n_t} = \sum_{\{k\}} \left(c_{k_1} c_{k_2} \cdots\right) \sum_{\{s\}} \left[\left(s_1\right)^{n_1} \left(s_2\right)^{n_2} \cdots\right]$$

$$= \sum_{\{k\}} \left(c_{k_1} c_{k_2} \cdots\right) \prod_i \sum_{s=-1}^{1} s^{n_t} = \sum_{\{k\}} \left(c_{k_1} c_{k_2} \cdots\right) \prod_i \left[1 + (-1)^{n_t}\right]$$

Note $1 + (-1)^{n_i} = 0$ for n_i odd, 2 for n_i even. Since $\{n_i\}$ depends on $\{k_b\}$. only that subset of $\{k_b\}$ corresponding to all n_i even will contribute:

$$Q = 2^N \sum_{\{k\}}' \left(c_{k_1} c_{k_2} \cdots\right)$$

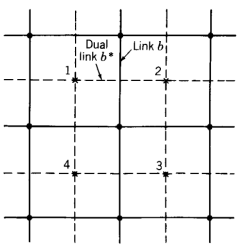
where the prime on the sum denotes the constraint

$$\sum_{b \supset i} k_b = 0 (\mathrm{mod} 2), \quad \text{for all } i$$

That is, associate with each link b an integer $k_b = 0, 1$, such that $k_1 + k_2 + k_3 + k_4 = 0 (\mathrm{mod} 2)$ whenever the links $1, 2, 3, 4$ all meet at one site.

(5) Now comes the key step. We solve the constraint through a geometrical construction. Define the "dual lattice" as the lattice whose sites are located at centers of each square of the original lattice. In the accompanying sketch, the dual lattice sites are marked with an $\times$, and the links of the dual lattice are shown dotted. Each original site i is contained in a square of the dual lattice, which we call a "plaquette." Attach to each site of the dual lattice a dual spin variable σ_1, which can assume only the values ± 1. If $1, 2, 3, 4$ are dual sites at successive corners of a plaquette (say in clockwise order), then

$$\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_3 \sigma_4 + \sigma_4 \sigma_1 = 0 (\mathrm{mod} 4)$$



To see this, note that the left side can be written in the form $(\sigma_1+\sigma_3)(\sigma_2+\sigma_4)=0,\pm4$. Now each link b of the original lattice cuts a unique link b^* of the dual lattice. The constraint is solved by taking

$$k_b=\frac{1}{2}(1-\sigma_1\sigma_2)$$

where 1,2 mark the dual sites at the ends of b^*. This is so because, first, $k_b=0,1$ as required, and second whenever four links meet at the same site, they cut the sides of the plaquette containing the site. We note in passing that an equally acceptable definition of k_b can be obtained by changing the - sign to +. This shows that in this case the ferromagnetic model and the antiferromagnetic model have the same free energy, in agreement with the general theorem stated in the last problem.

(6) Since there is a one-to-one correspondence between links on the original and on the dual lattice, we can associate with a dual link b^* the integer $k_{b^*}\equiv k_b$. For large N, the number of dual sites is also N. We can associate each dual site with two dual links (say, the ones pointing north and east). Thus there are $2N$ integers k_{b*}, of which N are independent (because they satisfy N constraints). Thus the partition function is obtained by replacing the constraint sum $\sum\limits_{\{k\}}'$ by the unconstraint sum $\frac{1}{2}\sum\limits_{\{\sigma\}}$:

$$Q=2^{N-1}\sum_{\{\sigma\}}(c_{k_1}c_{k_2}\cdots)$$

where the c 's are to be re-expressed in terms of the σ 's. (7)

$$\begin{aligned}c_k&=k\sinh J+(1-k)\cosh J=\frac{1}{2}(1-\sigma_1\sigma_2)\sinh J+\frac{1}{2}(1+\sigma_1\sigma_2)\cosh J\\&=\frac{1}{2}e^J\left(1+\sigma_1\sigma_2e^{-2J}\right)=\frac{1}{2}e^J(1+\sigma_1\sigma_2\tanh J^*)\end{aligned}$$

where we have defined J^* by $\tanh J^*\equiv e^{-2J}$, with a view to re-expressing the above expression as an exponential:

$$\begin{aligned}c_k&=\frac{e^J}{2\cosh J^*}(\cosh J^*+\sigma_1\sigma_2\sinh J^*)\\&=[2\sinh(2J)]^{-1/2}\exp(J^*\sigma_1\sigma_2)\end{aligned}$$

Thus finally

$$Q=\frac{1}{2}(\sinh 2J^*)^{-N}\sum_{\{\sigma\}}\exp\left(J^*\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_t\sigma_j\right)$$

Callen-20.2-1.

Formulate the exact solution of the two-particle Ising model with an external "field" (assume that each particle can take only two states; $\sigma=-1$ or $+1$). Find both the "magnetization" and the energy, and show that there is no phase transition in zero external field. Solve the problem by mean field theory, and show that a transition to a spontaneous magnetization in zero external field is predicted to occur at a non-zero temperature T_c. Show that below T_c the spontaneous moment varies as $(T-T_c)^\beta$ and find T_c and the critical exponent β (recall Chapter 11).

Solution

(???)

(a)

$$U=\frac{(-J-2B)e^{-\beta(-J-2B)}+2Je^{-\beta J}+(-J+2B)e^{-\beta(-J+2B)}}{e^{-\beta(-J-2B)}+2e^{-\beta J}+e^{-\beta(-J+2B)}}$$

$$\langle\sigma\rangle=\frac{e^{-\beta(-J-2B)}-e^{-\beta(-J+2B)}}{e^{-\beta(-J-2B)}+2e^{-\beta J}+e^{-\beta(-J+2B)}}=\frac{e^{2\beta B}-e^{-2\beta B}}{e^{2\beta B}+e^{-2\beta B}+2e^{-2\beta J}}$$

Note que $\sigma\to\tanh 2\beta B$ na medida em que $J\to0$ (verificando o modelo paramgnético).
(b) Na teoria de campo médio $\mathscr{H}_1=-J\langle\sigma\rangle\sigma-B\sigma=-[J\langle\sigma\rangle+B]\sigma$

$$\langle\sigma\rangle=\frac{\rho^{\beta J\langle\sigma\rangle+\beta B}-e^{-\beta J\langle\sigma\rangle-\beta B}}{e^{\beta J\langle\sigma\rangle+\beta B}+e^{-\beta J\langle\sigma\rangle-\beta B}}=\tanh[\beta J\langle\sigma\rangle+\beta B]$$

$$\text{E também}\quad U=-J\langle\sigma\rangle^2+2\langle\sigma\rangle B$$

(c) Na solução exata $\langle\sigma\rangle \to 0$ na medida em que $B \to 0$ em qualquer T. Não existe transição na teoria de campo médio, para $B = 0$ Mas $\tanh x = x - \frac{1}{2}x^3 + \cdots$

$$\therefore \quad \langle\sigma\rangle = \beta J\langle\sigma\rangle - \frac{1}{2}\beta^3 J^3\langle\sigma\rangle^3$$

Essa equação possui 3 raízes: $\langle\sigma\rangle = 0, \quad \pm\sqrt{2\beta J - 1}$ fazendo $\sqrt{2\beta J - 1} = 0$ obtemos $T_c = 2$ J/k$_B$. Também, próximo de T_c,

$$\langle\sigma\rangle = \pm\left(\frac{2J - k_B T}{k_B T}\right)^{1/2} \qquad \text{ou} \qquad \alpha = \frac{1}{2}$$

Callen-20.2-2. Mean field theory for Ising model

Formulate mean field theory for the three state Ising model (in which the variables σ, in equation 20.13 can take the three values $-1, 0, +1$). Find the "Curie" temperature T_c (as in equation 20.25).

Solution

(???)

As equações (20.13)-(20.20) permanecem formamlmente válidas.

A equação (20.21) se torna $\langle\sigma\rangle_0 = \left(e^{\beta B^*} - e^{-\beta B^*}\right) / \left(e^{\beta B^*} + 1 + e^{-\beta B^*}\right)$ e a equação (20.22) permanece: $B^* - B = \hat{B} = 2z_{nn}J\langle\sigma\rangle_0$ ou a equação (20.23): $x = \beta B^* = \beta\left[2z_{nn}J\langle\sigma\rangle_0 + B\right]$

$\therefore \quad \langle\sigma\rangle_0 = \frac{k_B T}{2z_{nn}J}x - \frac{B}{2x_{nn}J} = \frac{e^{\beta B^*} - e^{-\beta B^*}}{e^{\beta B^*} + 1 + e^{-\beta B^*}}$ substitui a equação 20.24

Mas para βB^* pequeno, $\frac{e^{\beta B^*} - e^{-\beta B^*}}{e^{\beta B^*} + 1 + e^{-\beta B^*}} \simeq \frac{2\beta B^*}{3 + \cdots}$

Daí através da linha em analogia da Fig 20.1 tem uma inclinação inicial de $\frac{k_B T}{2z_{nn}J}$, enquanto que a vurva tem uma inclinação inicial de $\frac{2}{3}$. Portanto T_c é determinado por

$$\frac{k_B T_c}{2z_{nn}J} = \frac{2}{3} \quad \text{ou} \quad T_c = \frac{2}{3} \times \frac{2z_{nn}J}{k_B}$$

e T_c é $\frac{2}{3}$ daquela para o modelo de Ising de dois estados. Minimizando com respeito a $\hat{B}$,

$$\frac{dF}{d\hat{B}} = \frac{\tilde{N}\beta e^{\beta\hat{B}}}{\left(1 + e^{\beta\hat{B}}\right)^3}\left[\hat{B}\left(1 + e^{\beta\hat{B}}\right) - 2\epsilon\right] = 0$$

$$\text{e} \quad \frac{1 + e^{\beta\hat{B}}}{2} = \frac{\epsilon}{\hat{B}}$$

Essa equação determina $\hat{B}$, e então

$$\langle\sigma\rangle_0 = \frac{1}{1 + e^{\beta B}}$$

Callen-20.2-3. Mean field in Heisenberg model

For the Heisenberg ferromagnetic model the Hamiltonian is

$$\mathscr{H} = -\sum_{t,j} J_{i,}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_1 - (\mu_B B_e)\sum_J S_{lz}$$

where μ_B is the Bohr magneton and B_c is the magnitude of the external field, which is assumed to be directed along the z axis. The z-components of S, are quantized, taking the permitted values $S_{jz} = -S, -S+1, ..., S-1, S$. Show that for $S = \frac{1}{2}$ the mean field theory is identical to the mean field theory for the two-state Ising model if $2S$ is associated with σ and if a suitable change of scale is made in the exchange interaction parameter J_i. Are corresponding changes of scale required for the $S = 1$ case (recall Problem 20.2-1), and if so, what is the transformation?

Solution

(???)

(не известно решение)

Callen-20.2-4.

A metallic surface is covered by a monomolecular layer of $\tilde{N}$ organic molecules in a square array. Each adsorbed molecule can exist in two steric configurations, designated as oblate and prolate. Both configurations have the same energy. However two nearest neighbor molecules mechanically interfere if, and only if, both are oblate. The energy associated with such an oblate-oblate interference is ε (a positive quantity). Calculate a reasonable estimate of the number of molecules in each configuration at temperature T.

Solution

(???)

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\epsilon_{ij}\sigma_i\sigma_j \quad \text{onde} \quad \sigma_j = 1 \text{ se oblate e} = 0 \text{ se prolate}$$

Também $\epsilon_{ij} = \epsilon \text{se} i, j$ são vizinhos $(\epsilon_{ij} = 0)$ caso contrário.

$$\mathscr{H}_0 = \hat{B}\sum_j \sigma_j \quad \text{e} \quad F_0 = -\tilde{N}k_BT\ln\left[1 + e^{-\beta\hat{B}}\right]$$

$$\therefore F \leqslant F_0 + \left\langle \frac{1}{2}\sum_{i,j}\epsilon_{ij}\sigma_i\sigma_j - \hat{B}\sum_j\sigma_j \right\rangle_0$$

$$F \leqslant F_0 + \tilde{N}\epsilon\langle\sigma\rangle_0^2 - \hat{B}\tilde{N}\langle\sigma\rangle_0$$

E ainda $\langle\sigma\rangle_0 = \dfrac{e^{-\beta\hat{B}}}{e^{-\beta\hat{B}}+1} = \dfrac{1}{1+e^{\beta\hat{B}}}$

$$\therefore F \leqslant -\tilde{N}k_BT\ln\left[1+e^{-\beta\hat{B}}\right] + \frac{\tilde{N}\epsilon}{\left(1+e^{\beta\hat{N}}\right)^2} - \frac{\hat{B}\tilde{N}}{1+e^{\beta\hat{B}}}$$

Minimizando com respeito a $\tilde{B}$

$$\frac{dF}{d\hat{B}} = \frac{\tilde{N}\beta e^{\beta\hat{B}}}{\left(1+e^{\beta\hat{B}}\right)^3}\left[\hat{B}\left(1+e^{\beta\hat{B}}\right) - 2\epsilon\right] = 0$$

$$\text{ou } \frac{1+e^{\beta\hat{B}}}{2} = \frac{\epsilon}{\hat{B}}$$

Essa equação determina $\tilde{B}$, e então

$$\langle\sigma\rangle_0 = \frac{1}{1+e^{\beta\hat{B}}}$$

(там еще картинка есть, но чуть что запросто ее можно самому придумать)

Callen-20.2-5.

Solve the preceding problem if the molecules can exist in three steric configurations, designated as oblate, spherical and prolate. Again all three configurations have the same energy. And again two nearest-neighbor molecules interfere if, and only if, both are oblate; the energy of interaction is ε. Calculate (approximately) the number of molecules in each configuration at temperature T.

Answer

$$\begin{array}{rlrl} \tilde{N}/10 \text{ at } k_BT/\varepsilon & \approx 0.266; & \tilde{N}/5 \text{ at } k_BT/\varepsilon & \approx 1.15 \\ \tilde{N}/4 \text{ at } k_BT/\varepsilon & = 2.47; & 3\tilde{N}/10 \text{ at } k_BT/\varepsilon & \approx 7.78 \\ \tilde{N}/3 \text{ at } k_BT \to \infty & & & \end{array}$$

Solution

(???)

Seja $\sigma = 0$ para o oblate $\sigma = 1, -1 \sim$ esférico e prolate

$$\mathscr{H} = \epsilon \sum_{(i,j)} \left(1-\sigma_i^2\right)\left(1-\sigma_j^2\right)$$

$$H_0 = B\sum_i \left(1-\sigma_1^2\right); \quad -\beta F_0 = \ln\left(2+e^{-\beta B}\right)^N$$

$$\mathrm{e}\left\langle\sigma_i^2\right\rangle_0 = \frac{2}{2+e^{-\beta B}} \quad e\left\langle\mathscr{H}_0\right\rangle_0 = \frac{\tilde{N}B}{1+2e^{\beta B}}$$

$$\therefore \left\langle\mathscr{H}\right\rangle_0 = 2\epsilon\tilde{N}\left(\frac{1}{1+2e^{\beta B}}\right)^2$$

$$F \leq -\tilde{N}k_BT\ln\left(2+e^{-\beta B}\right) + 2\tilde{N}\epsilon\left(1+2e^{\beta B}\right)^{-2} - \tilde{N}B\left(1+2e^{\beta B}\right)^{-1}$$

Para minimizar com respeito a B, primeiro faça $e^{\beta B} = x$, assim,

$$\frac{\beta F}{\tilde{N}} \leq -\ln(1+2x) + \ln x + \frac{2\beta\epsilon}{(1+2x)^2} - \frac{\ln x}{1+2x}$$

Minimizando: $-\frac{2}{1+2x} + \frac{1}{x} - \frac{8\beta\epsilon}{(1+2x)^3} - \frac{1}{x(1+2x)} + \frac{2}{(1+2x)^2}\ln x = 0$ ou multiplicando por $x(1+2x)^3$:

$$-8\beta\epsilon x + 2x(1+2x)\ln x = 0$$

$$(1+2x)\ln x = 4\beta\epsilon, \quad \text{onde} \quad x = e^{\beta B}$$

podemos transformar para variáveis mais convenientes: seja $\mathscr{P} = 1 - \left\langle\sigma^2\right\rangle_0 = \frac{1}{1+2x}$ de modo que $\mathscr{P}$ é a probabilidade da molécula ser oblate. Então $\mathscr{P}$ satisfaz

$$\frac{1}{\mathscr{P}}\ln\left(\frac{1-\mathscr{P}}{2\mathscr{P}}\right) = 4\beta\epsilon$$

Alguns valores numéricos podem ser encontrados,

$\mathscr{P}$	0,05	0,09	0,15	0,20	0,24	0,27	0,30	0,325	0,33
$\frac{k_BT}{\epsilon}$	0,043	0,222	0,576	1,15	2,09	3,58	7,78	34,4	87,6

Note a mudança muito rápida de $\mathscr{P}$ na região de $\mathscr{P} \sim \frac{1}{3}$

Callen-20.2-6.

In the classical Heisenberg model each spin can take any orientation in space (recall that the classical partition function of a single spin in an external field B is $z_{\text{classical}} = \int e^{-\beta BS\cos\theta}\sin\theta d\theta d\phi$. Show that, in mean field theory,

$$\langle S_z\rangle = S\coth[\beta(\hat{B}+B)S] - \frac{S}{[\beta(\hat{B}+B)S]}$$

Solution

(???)

O análogo da equação 20.15 é

$$\mathscr{H}_0 = -\sum_j \hat{B}_j S_j^z - B\sum_j S_j^2 = -\sum_j\left(\hat{B}_j + B\right)S_j^z$$

Então, (equação 20.22) $\hat{B}_i = 2\sum_j J_{ij}\left\langle S_i^z\right\rangle_0 = 2Z_{nn}J\left\langle S_z\right\rangle_0$

$$\mathscr{H}_0 = -(\hat{B} + B)S\cos\theta$$

$$\langle S_z \rangle = \frac{S\int \cos\theta e^{\beta(\hat{B}+\beta)s\cos\theta}}{\int e^{\beta(\hat{B}+B)S\cos\theta}d\Omega} = S\frac{\int \cos\theta e^{c\cos\theta}d\theta d\phi}{\int e^{c\cos\theta}\,\mathrm{sen}\,\theta d\theta d\phi} \quad \text{onde } c = \beta(\hat{B}+B)S$$

$$\text{Então } \langle s_z \rangle = \frac{d}{dc}\ln\int_0^{\pi} e^{c\cos\theta}\,\mathrm{sen}\,\theta dt = S\frac{d}{dc}\ln\left(\frac{e^c - e^{-c}}{c}\right)$$

$$\langle s_z \rangle = S\frac{e^c + e^{-c}}{e^c - e^{-c}} - S\frac{1}{c}$$

$$\therefore \quad \langle s_z \rangle = S\coth[\beta(\hat{B}+B)S] - \frac{k_B T}{\hat{B}+B}$$

13.9.3 Problems about Collective Behavior, Connection of Particles and Fields

Kardar.fld-1.1 The binary alloy

A binary alloy (as in β brass) consists of N_A atoms of type A, and N_B atoms of type B. The atoms form a simple cubic lattice, each interacting only with its six nearest neighbors. Assume an attractive energy of $-J \quad (J > 0)$ between like neighbors $A - A$ and $B - B$, but a repulsive energy of $+J$ for an $A - B$ pair.

(a)

What is the minimum energy configuration, or the state of the system at zero temperature?

The minimum energy configuration has as little A-B bonds as possible. Thus, at zero temperature atoms A and B phase separate, e.g. as indicated below.



(b)

Estimate the total interaction energy assuming that the atoms are randomly distributed among the N sites; i.e. each site is occupied independently with probabilities $p_A = N_A/N$ and $p_B = N_B/N$.

In a mixed state, the average energy is obtained from

$$\begin{aligned} E &= (\text{ number of bonds }) \times (\text{ average bond energy }) \\ &= 3N \cdot \left(-Jp_A^2 - Jp_B^2 + 2Jp_A p_B\right) \\ &= -3JN\left(\frac{N_A - N_B}{N}\right)^2. \end{aligned}$$

(c)

Estimate the mixing entropy of the alloy with the same approximation. Assume $N_A, N_B \gg 1$.

From the number of ways of randomly mixing N_A and N_B particles, we obtain the mixing entropy of

$$S = k_B \ln\left(\frac{N!}{N_A! N_B!}\right).$$

Using Stirling's approximation for large $N(\ln N! \approx N\ln N - N)$, the above expression can be written as

$$S \approx k_B\left(N\ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B\right) = -Nk_B\left(p_A \ln p_A + p_B \ln p_B\right).$$

d)

Using the above, obtain a free energy function $F(x)$, where $x = (N_A - N_B)/N$. Expand $F(x)$ to the fourth order in x, and show that the requirement of convexity of F breaks down below a critical temperature T_c. For the remainder of this problem use the expansion obtained in (d) in place of the full function $F(x)$.

In terms of $x = p_A - p_B$, the free energy can be written as

$$\begin{aligned} F &= E - TS \\ &= -3JNx^2 + Nk_BT\left\{\left(\frac{1+x}{2}\right)\ln\left(\frac{1+x}{2}\right) + \left(\frac{1-x}{2}\right)\ln\left(\frac{1-x}{2}\right)\right\} \end{aligned}$$

Expanding about $x = 0$ to fourth order, gives

$$F \simeq -Nk_BT\ln 2 + N\left(\frac{k_BT}{2} - 3J\right)x^2 + \frac{Nk_BT}{12}x^4$$

Clearly, the second derivative of F,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = N\left(k_BT - 6J\right) + Nk_BTx^2$$

becomes negative for T small enough. Upon decreasing the temperature, F becomes concave first at $x = 0$, at a critical temperature $T_c = 6\ \mathrm{J}/k_B$.

e)

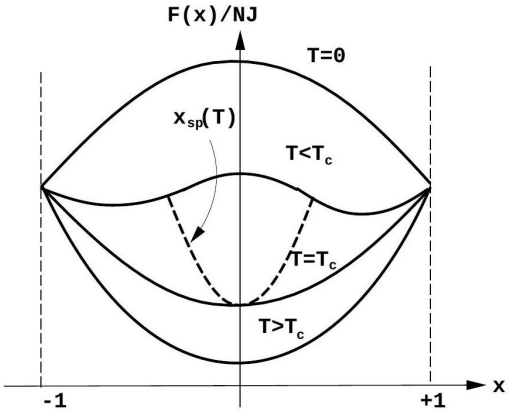
Sketch $F(x)$ for $T > T_c, T = T_c$, and $T < T_c$. For $T < T_c$ there is a range of compositions $x < |x_{sp}(T)|$ where $F(x)$ is not convex and hence the composition is locally unstable. Find $x_{sp}(T)$.

The function $F(x)$ is concave if $\partial^2 F/\partial x^2 < 0$, i.e. if

$$x^2 < \left(\frac{6J}{k_BT} - 1\right)$$

This occurs for $T < T_c$, at the spinodal line given by

$$x_{sp}(T) = \sqrt{\frac{6J}{k_BT} - 1},$$



as indicated by the dashed line in the figure below.

f)

The alloy globally minimizes its free energy by separating into A rich and B rich phases of compositions $\pm x_{eq}(T)$, where $x_{eq}(T)$ minimizes the function $F(x)$. Find $x_{eq}(T)$.

Setting the first derivative of $dF(x)/dx = Nx\left\{(k_BT - 6J) + k_BTx^2/3\right\}$, to zero yields the equilibrium value of

$$x_{eq}(T) = \begin{cases} \pm\sqrt{3}\sqrt{\frac{6J}{k_BT} - 1} & \text{for } T < T_c \\ 0 & \text{for } T > T_c \end{cases}.$$

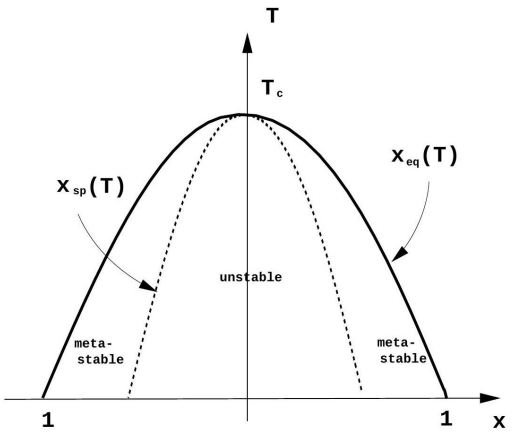
g)

In the (T, x) plane sketch the phase separation boundary $\pm x_{eq}(T)$; and the so called spinodal line $\pm x_{sp}(T)$. (The spinodal line indicates onset of metastability and hysteresis effects.)

The spinodal and equilibrium curves are indicated in the figure above. In the interval between the two curves, the system is locally stable, but globally unstable. The formation of ordered regions in this regime requires nucleation, and is very slow. The dashed area is locally unstable, and the system easily phase separates to regions rich in A and B.

Kardar.fld-1.2 The Ising model of magnetism

The local environment of an electron in a crystal sometimes forces its spin to stay parallel or anti-parallel to a given lattice direction. As a model of magnetism in such materials we denote the direction of the spin by a single



variable $\sigma_i = \pm 1$ (an Ising spin). The energy of a configuration $\{\sigma_i\}$ of spins is then given by

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N} J_{ij}\sigma_i\sigma_j - h\sum_i \sigma_i$$

where h is an external magnetic field, and J_{ij} is the interaction energy between spins at sites i and j.

(a)

For N spins we make the drastic approximation that the interaction between all spins is the same, and $J_{ij} = -J/N$ (the equivalent neighbor model). Show that the energy can now be written as $E(M,h) = -N\left[Jm^2/2 + hm\right]$, with a magnetization $m = \sum_{i=1}^{N} \sigma_i/N = M/N$. - For $J_{ij} = -J/N$, the energy of each configuration is only a function of $m = \sum_i \sigma_i/N$, given by

$$\begin{aligned} E(M,h) &= -\frac{J}{2N}\sum_{i,j=1}^{N}\sigma_i\sigma_j - h\sum_{i=1}^{N}\sigma_i \\ &= -N\frac{J}{2}\left(\sum_{i=1}^{N}\sigma_i/N\right)\left(\sum_{j=1}^{N}\sigma_j/N\right) - Nh\left(\sum_{i=1}^{N}\sigma_i/N\right) \\ &= -N\left(\frac{J}{2}m^2 + hm\right). \end{aligned}$$

(b)

Show that the partition function $Z(h,T) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp(-\beta\mathcal{H})$ can be re-written as $Z = \sum_M \exp[-\beta F(m,h)]$; with $F(m,h)$ easily calculated by analogy to problem (1). For the remainder of the problem work only with $F(m,h)$ expanded to 4th order in m.

Since the energy depends only on the number of up spins N_+, and not on their configuration, we have

$$\begin{aligned} Z(h,T) &= \sum_{\{\sigma_i\}} \exp(-\beta\mathcal{H}) \\ &= \sum_{N_+=0}^{N} \text{(number of configurations with } N_+\text{fixed)} \cdot \exp[-\beta E(M,h)] \\ &= \sum_{N_+=0}^{N} \left[\frac{N!}{N_+!\,(N-N_+)!}\right] \exp[-\beta E(M,h)] \\ &= \sum_{N_+=0}^{N} \exp\left\{-\beta\left[E(M,h) - k_B T \ln\left(\frac{N!}{N_+!\,(N-N_+)!}\right)\right]\right\} \\ &= \sum_{M} \exp[-\beta F(m,h)] \end{aligned}$$

By analogy to the previous problem ($N_+ \leftrightarrow N_A, m \leftrightarrow x, J/2 \leftrightarrow 3J$),

$$\frac{F(m,h)}{N} = -k_B T \ln 2 - hm + \frac{1}{2}\left(k_B T - J\right) m^2 + \frac{k_B T}{12} m^4 + \mathcal{O}\left(m^5\right).$$

(c)

By saddle point integration show that the actual free energy $F(h,T) = -kT \ln Z(h,T)$ is given by $F(h,T) = \min[F(m,h)]_m$. When is the saddle point method valid? Note that $F(m,h)$ is an analytic function but not convex for $T < T_c$, while the true free energy $F(h,T)$ is convex but becomes non-analytic due to the minimization.

Let $m^*(h,T)$ minimize $F(m,h)$, i.e. $\min[F(m,h)]_m = F\left(m^*,h\right)$. Since there are N terms in the sum for Z, we have the bounds

$$\exp\left(-\beta F\left(m^*,h\right)\right) \leq Z \leq N \exp\left(-\beta F\left(m^*,h\right)\right),$$

or, taking the logarithm and dividing by $-\beta N$,

$$\frac{F\left(m^*,h\right)}{N} \geq \frac{F(h,T)}{N} \geq \frac{F\left(m^*,h\right)}{N} + \frac{\ln N}{N}.$$

Since F is extensive, we have therefore

$$\frac{F\left(m^*,h\right)}{N} = \frac{F(h,T)}{N}$$

in the $N \to \infty$ limit.

d)

For $h = 0$ find the critical temperature T_c below which spontaneous magnetization appears; and calculate the magnetization $\bar{m}(T)$ in the low temperature phase.

From the definition of the actual free energy, the magnetization is given by

$$\bar{m} = -\frac{1}{N}\frac{\partial F(h,T)}{\partial h}$$

i.e.

$$\bar{m} = -\frac{1}{N}\frac{dF(m,h)}{dh} = -\frac{1}{N}\left\{\frac{\partial F(m,h)}{\partial h} + \frac{\partial F(m,h)}{\partial m}\frac{\partial m}{\partial h}\right\}.$$

Thus, if m^* minimizes $F(m,h)$, i.e. if $\partial F(m,h)/\left.\partial m\right|_{m^*} = 0$, then

$$\bar{m} = -\left.\frac{1}{N}\frac{\partial F(m,h)}{\partial h}\right|_{m^*} = m^*$$

For $h = 0$,

$$m^{*2} = \frac{3\left(J - k_B T\right)}{k_B T}$$

yielding

$$T_c = \frac{J}{k_B}$$

and

$$\bar{m} = \begin{cases} \pm\sqrt{\frac{3(J-k_BT)}{k_BT}} & \text{if } T < T_c \\ 0 & \text{if } T > T_c \end{cases}.$$

e)

Calculate the singular (non-analytic) behavior of the response functions

$$C = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{h=0}, \text{ and } \quad \chi = \left.\frac{\partial \bar{m}}{\partial h}\right|_{h=0}.$$

The hear capacity is given by

$$C = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{h=0, m=m^*} = -\frac{NJ}{2}\frac{\partial m^{*2}}{\partial T} = \begin{cases} \frac{3NJT_c}{2T^2} & \text{if } T < T_c \\ 0 & \text{if } T > T_c \end{cases}$$

i.e. $\alpha = 0$, indicating a discontinuity. To calculate the susceptibility, we use

$$h = (k_BT - J)\,\bar{m} + \frac{k_BT}{3}\bar{m}^3.$$

Taking a derivative with respect to h,

$$1 = \left(k_BT - J + k_BT\bar{m}^2\right)\frac{\partial \bar{m}}{\partial h},$$

which gives

$$\chi = \left.\frac{\partial \bar{m}}{\partial h}\right|_{h=0} = \begin{cases} \frac{1}{2k_B(T_c-T)} & \text{if } T < T_c \\ \frac{1}{k_B(T-T_c)} & \text{if } T > T_c \end{cases}.$$

From the above expression we obtain $\gamma_\pm = 1$, and $A_+/A_- = 2$.

Kardar.fld-1.3 The lattice-gas model

Consider a gas of particles subject to a Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\mathcal{V}\left(\vec{r}_i - \vec{r}_j\right), \text{ in a volume } V.$$

(a)

Show that the grand partition function Ξ can be written as

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^N \int\prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i \exp\left[-\frac{\beta}{2}\sum_{i,j}\mathcal{V}\left(\vec{r}_i - \vec{r}_j\right)\right]$$

The grand partition function is calculated as

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty}\frac{e^{N\beta\mu}}{N!}Z_N \\
&= \sum_{N=0}^{\infty}\frac{e^{N\beta\mu}}{N!}\int\prod_{i=1}^{N}\frac{d^3p_i d^3r_i}{h^3}e^{-\beta\mathcal{H}} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty}\frac{e^{N\beta\mu}}{N!}\left(\prod_{i=1}^{N}\int\frac{d^3p_i}{h^3}e^{-\beta p_i^2/2m}\right)\int\prod_{i=1}^{N}d^3r_i\exp\left(-\frac{\beta}{2}\sum_{i,j}\mathcal{V}_{ij}\right) \\
&= \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\left(\frac{e^{N\beta}}{\lambda^3}\right)^N\int\prod_{i=1}^{N}d^3r_i\exp\left(-\frac{\beta}{2}\sum_{i,j}\mathcal{V}_{ij}\right),
\end{aligned}$$

where $\lambda^{-1} = \sqrt{2\pi m k_B T}/h$.

(b)

The volume V is now subdivided into $\mathcal{N} = V/a^3$ cells of volume a^3, with the spacing a chosen small enough so that each cell α is either empty or occupied by one particle; i.e. the cell occupation number n_α is restricted to 0 or 1($\alpha = 1, 2, \cdots, \mathcal{N}$). After approximating the integrals $\int d^3\vec{r}$ by sums $a^3 \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}}$, show that

$$\Xi \approx \sum_{\{n_\alpha=0,1\}} \left(\frac{e^{\beta\mu}a^3}{\lambda^3}\right)^{\sum_\alpha n_\alpha} \exp\left[-\frac{\beta}{2}\sum_{\alpha,\beta=1}^{\mathcal{N}} n_\alpha n_\beta \mathcal{V}\left(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta\right)\right]$$

Since

$$\int \prod_{i=1}^{N} d^3 r_i \exp\left(-\frac{\beta}{2}\sum_{i,j}\mathcal{V}_{ij}\right) \approx a^{3N} {\sum}' \exp\left\{-\frac{\beta}{2}\sum_{\alpha,\beta=1}^{\mathcal{N}} n_\alpha n_\beta \mathcal{V}\left(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta\right)\right\} \cdot N!$$

where the primed sum is over the configurations $\{n_\alpha = 0, 1\}$ with fixed N, and

$$N = \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} n_\alpha$$

we have

$$\Xi \approx \sum_{\{n_\alpha=0,1\}} \left(\frac{e^{\beta\mu}a^3}{\lambda^3}\right)^{\sum_\alpha n_\alpha} \exp\left\{-\frac{\beta}{2}\sum_{\alpha,\beta=1}^{\mathcal{N}} n_\alpha n_\beta \mathcal{V}\left(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta\right)\right\}$$

(c)

By setting $n_\alpha = (1 + \sigma_\alpha)/2$ and approximating the potential by $\mathcal{V}\left(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta\right) = -J/\mathcal{N}$, show that this model is identical to the one studied in problem (2). What does this imply about the behavior of this imperfect gas?
With $n_\alpha = (1 + \sigma_\alpha)/2$, and $\mathcal{V}\left(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta\right) = -J/\mathcal{N}$,

$$\Xi = \sum_{\{n_\alpha=0,1\}} \exp\left\{\left(\beta\mu + 3\ln\frac{a}{\lambda}\right)\sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}}\left(\frac{1+\sigma_\alpha}{2}\right) + \frac{\beta J}{2\mathcal{N}}\sum_{\alpha,\beta=1}^{\mathcal{N}}\left(\frac{1+\sigma_\alpha}{2}\right)\left(\frac{1+\sigma_\beta}{2}\right)\right\}$$

Setting $m \equiv \sum_\alpha \sigma_\alpha/\mathcal{N}$, $h' = \frac{1}{2}\left(\mu + \frac{3}{\beta}\ln\frac{a}{\lambda} + \frac{J}{2}\right)$, and $J' = J/4$, the grand partition function is written

$$\Xi = \text{ const.} \sum_{\{n_\alpha=0,1\}} \exp\left\{\mathcal{N}\beta\left(J' m^2/2 + h' m\right)\right\}.$$

The phase diagram of the lattice-gas can thus be mapped onto the phase diagram of the Ising model of problem 2. In particular, at a chemical potential μ such that $h' = 0$, there is a continuous "condensation" transition at a critical temperature $T_c = J/4k_B$. (Note that

$$m = \sum_\alpha \sigma_\alpha/\mathcal{N} = \sum_\alpha (2n_\alpha - 1)/\mathcal{N} = 2a^3\rho - 1,$$

where $\rho = N/V$ is the density of the gas.)
The manifest equivalence between these three systems is a straightforward consequence of their mapping onto the same (Ising) Hamiltonian. However, there is a more subtle equivalence relating the critical behavior of systems that cannot be so easily mapped onto each other due to the Universality Principle.

13.9.4 Problems basic 2D spin models: determination of properties 2

Kardar.fld-1.4 Surfactant condensation

N surfactant molecules are added to the surface of water over an area A. They are subject to a Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\mathcal{V}\left(\vec{r}_i - \vec{r}_j\right)$$

where $\vec{r}_i$ and $\vec{p}_i$ are two dimensional vectors indicating the position and momentum of particle i.

(a)

Write down the expression for the partition function $Z(N,T,A)$ in terms of integrals over $\vec{r}_i$ and $\vec{p}_i$, and perform the integrals over the momenta.

The partition function is obtained by integrating the Boltzmann weight over phase space, as

$$Z(N,T,A) = \int \frac{\prod_{i=1}^{N} d^2\vec{p}_i d^2\vec{q}_i}{N! h^{2N}} \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} - \beta \sum_{i<j} \mathcal{V}\left(\vec{q}_i - \vec{q}_j\right)\right],$$

with $\beta = 1/\left(k_B T\right)$. The integrals over momenta are simple Gaussians, yielding

$$Z(N,T,A) = \frac{1}{N!}\frac{1}{\lambda^{2N}} \int \prod_{i=1}^{N} d^2\vec{q}_i \exp\left[-\beta \sum_{i<j} \mathcal{V}\left(\vec{q}_i - \vec{q}_j\right)\right]$$

where as usual $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ denotes the thermal wavelength.

The inter-particle potential $\mathcal{V}(\vec{r})$ is infinite for separations $|\vec{r}| < a$, and attractive for $|\vec{r}| > a$ such that $\int_a^\infty 2\pi r dr \mathcal{V}(r) = -u_0$.

(b)

Estimate the total non-excluded area available in the positional phase space of the system of N particles.

To estimate the joint phase space of particles with excluded areas, add them to the system one by one. The first one can occupy the whole area A, while the second can explore only $A - 2\Omega$, where $\Omega = \pi a^2$. Neglecting three body effects (i.e. in the dilute limit), the area available to the third particle is $(A - 2\Omega)$, and similarly $(A - n\Omega)$ for the n-th particle. Hence the joint excluded volume in this dilute limit is

$$A(A-\Omega)(A-2\Omega)\cdots(A-(N-1)\Omega) \approx (A - N\Omega/2)^N,$$

where the last approximation is obtained by pairing terms m and $(N-m)$, and ignoring order of Ω^2 contributions to their product.

(c)

Estimate the total potential energy of the system, assuming a uniform density $n = N/A$. Using this potential energy for all configurations allowed in the previous part, write down an approximation for Z.

Assuming a uniform density $n = N/A$, an average attractive potential energy, $\bar{U}$, is estimated as

$$\bar{U} = \frac{1}{2}\sum_{i,j} \mathcal{V}_{\text{attr.}}\left(\vec{q}_i - \vec{q}_j\right) = \frac{1}{2}\int d^2\vec{r}_1 d^2\vec{r}_2 n\left(\vec{r}_1\right) n\left(\vec{r}_2\right) \mathcal{V}_{\text{attr.}}\left(\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right) \approx \frac{n^2}{2} A \int d^2\vec{r} \mathcal{V}_{\text{attr.}}(\vec{r}) \equiv -\frac{N^2}{2A} u_0.$$

Combining the previous results gives

$$Z(N,T,A) \approx \frac{1}{N!}\frac{1}{\lambda^{2N}} (A - N\Omega/2)^N \exp\left[\frac{\beta u_0 N^2}{2A}\right]$$

d)

The surface tension of water without surfactants is σ_0, approximately independent of temperature. Calculate the surface tension $\sigma(n,T)$ in the presence of surfactants.

Since the work done is changing the surface area is $dW = \sigma dA$, we have $dF = -TdS + \sigma dA + \mu dN$, where $F = -k_B T \ln Z$ is the free energy. Hence, the contribution of the surfactants to the surface tension of the film is

$$\sigma_s = -\left.\frac{\partial \ln Z}{\partial A}\right|_{T,N} = -\frac{N k_B T}{A - N\Omega/2} + \frac{u_0 N^2}{2A^2}$$

which is a two-dimensional variant of the familiar van der Waals equation. Adding the (constant) contribution in the absence of surfactants gives

$$\sigma(n,T) = \sigma_0 - \left.\frac{\partial \ln Z}{\partial A}\right|_{T,N} = -\frac{N k_B T}{A - N\Omega/2} + \frac{u_0 N^2}{2A^2}.$$

e)

Show that below a certain temperature, T_c, the expression for σ is manifestly incorrect. What do you think happens at low temperatures?

Thermodynamic stability requires $\delta\sigma\delta A \geq 0$, i.e. σ must be a monotonically increasing function of A at any temperature. This is the case at high temperatures where the first term in the equation for σ_s dominates, but breaks down at low temperatures when the term from the attractive interactions becomes significant. The critical temperature is obtained by the usual conditions of $\partial\sigma_s/\partial A = \partial^2\sigma_s/\partial A^2 = 0$, i.e. from

$$\begin{cases} \frac{\partial\sigma_s}{\partial A}\Big|_T = \frac{Nk_BT}{(A-N\Omega/2)^2} - \frac{u_0N^2}{A^3} = 0 \\ \frac{\partial^2\sigma_s}{\partial A^2}\Big|_T = -\frac{2Nk_BT}{(A-N\Omega/2)^3} + \frac{3u_0N^2}{A^4} = 0 \end{cases}$$

The two equations are simultaneously satisfied for $A_c = 3N\Omega/2$, at a temperature

$$T_c = \frac{8u_0}{27k_B\Omega}.$$

As in the van der Waals gas, at temperatures below T_c, the surfactants separate into a high density (liquid) and a low density (gas) phase.

f)

Compute the heat capacities, C_A and write down an expression for C_σ without explicit evaluation, due to the surfactants.

The contribution of the surfactants to the energy of the film is given by

$$E_s = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = 2N \times \frac{k_BT}{2} - \frac{u_0N^2}{2A}.$$

The first term is due to the kinetic energy of the surfactants, while the second arises from their (mean-field) attraction. The heat capacities are then calculated as

$$C_A = \frac{dQ}{dT}\Big|_A = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_A = Nk_B$$

and

$$C_\sigma = \frac{dQ}{dT}\Big|_\sigma = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_\sigma - \sigma\frac{\partial A}{\partial T}\Big|_\sigma$$

Kardar.fld-1.5 Critical behavior of a gas

The pressure P of a gas is related to its density $n = N/V$, and temperature T by the truncated expansion

$$P = k_BTn - \frac{b}{2}n^2 + \frac{c}{6}n^3$$

where b and c are assumed to be positive, temperature independent constants.

(a)

Locate the critical temperature T_c below which this equation must be invalid, and the corresponding density n_c and pressure P_c of the critical point. Hence find the ratio $k_BT_cn_c/P_c$.

Mechanical stability of the gas requires that any spontaneous change in volume should be opposed by a compensating change in pressure. This corresponds to $\delta P\delta V < 0$, and since $\delta n = -\left(N/V^2\right)\delta V$, any equation of state must have a pressure that is an increasing function of density. The transition point between pressure isotherms that are monotonically increasing functions of n, and those that are not (hence manifestly incorrect) is obtained by the usual conditions of $dP/dn = 0$ and $d^2P/dn^2 = 0$. Starting from the cubic equation of state, we thus obtain

$$\frac{dP}{dn} = k_BT_c - bn_c + \frac{c}{2}n_c^2 = 0$$
$$\frac{d^2P}{dn^2} = -b + cn_c = 0$$

From the second equation we obtain $n_c = b/c$, which substituted in the first equation gives $k_BT_c = b^2/(2c)$. From the equation of state we then find $P_c = b^3/\left(6c^2\right)$, and the dimensionless ratio of

$$\frac{k_B T_c n_c}{P_c} = 3$$

(b)

Calculate the isothermal compressibility $\kappa_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\big|_T$, and sketch its behavior as a function of T for $n = n_c$.

Using $V = N/n$, we get

$$\kappa_T(n) = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\bigg|_T = \frac{1}{n}\frac{\partial P}{\partial n}\bigg|_T^{-1} = \left[n\left(k_B T - bn + cn^2/2\right)\right]^{-1}.$$

For $n = n_c, \kappa_T(n_c) \propto (T - T_c)^{-1}$, and diverges at T_c.

(c)

On the critical isotherm give an expression for $(P - P_c)$ as a function of $(n - n_c)$.

Using the coordinates of the critical point computed above, we find

$$P - P_c = -\frac{b^3}{6c^2} + \frac{b^2}{2c}n - \frac{b}{2}n^2 + \frac{c}{6}n^3 = \frac{c}{6}\left(n^3 - 3\frac{b}{c}n^2 + 3\frac{b^2}{c^2}n - \frac{b^3}{c^3}\right) = \frac{c}{6}(n - n_c)^3.$$

d)

The instability in the isotherms for $T < T_c$ is avoided by phase separation into a liquid of density $n_+$and gas of density n_-. For temperatures close to T_c, these densities behave as $n_\pm \approx n_c(1 \pm \delta)$. Using a Maxwell construction, or otherwise, find an implicit equation for $\delta(T)$, and indicate its behavior for $(T_c - T) \to 0$. (Hint: Along an isotherm, variations of chemical potential obey $d\mu = dP/n$.)

According to the Gibbs-Duhem relation, the variations of the intensive variables are related by $SdT - VdP + Nd\mu = 0$, and thus along an isotherm $(dT = 0) d\mu = dP/n = \partial P/\partial n|_T \, dn/n$. Since the liquid and gas states are in coexistence they should have the same chemical potential. Integrating the above expression for $d\mu$ from $n_-$to n_+leads to the so-called Maxwell construction, which reads

$$0 = \mu(n_+) - \mu(n_-) = \int_{n_-}^{n_+} \frac{dP}{n} = \int_{n_c(1-\delta)}^{n_c(1+\delta)} dn \left(\frac{k_B T - bn + cn^2/2}{n}\right).$$

Performing the integrals gives the equation

$$0 = k_B T \ln\left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right) - bn_c(2\delta) + \frac{c}{4}n_c^2\left[(1+\delta)^2 - (1-\delta)^2\right] = k_B T \ln\left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right) - 2k_B T_c \delta,$$

where for the find expression, we have used $n_c = b/c$ and $k_B T_c = b^2/(2c)$. The implicit equation for δ is thus

$$\delta = \frac{T}{2T_c}\ln\left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right) \approx \frac{T}{T_c}\left(\delta - \delta^3 + \cdots\right)$$

The leading behavior as $(T_c - T) \to 0$ is obtained by keeping up to the cubic term, and given by

$$\delta \approx \sqrt{1 - \frac{T_c}{T}}$$

e)

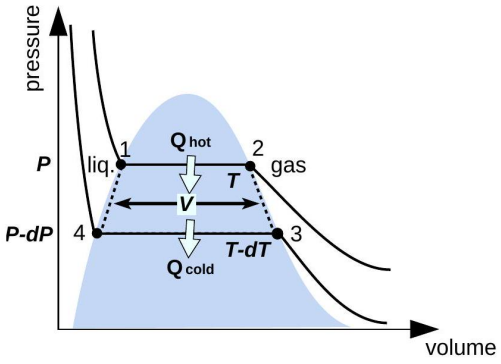
Now consider a gas obeying Dieterici's equation of state:

$$P(v - b) = k_B T \exp\left(-\frac{a}{k_B T v}\right)$$

where $v = V/N$. Find the ratio $Pv/k_B T$ at its critical point.

The critical point is the point of inflection, described by

$$\frac{\partial P}{\partial v}\bigg|_{T_c,N} = 0, \quad \text{and} \quad \frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\bigg|_{T_c,N} = 0$$



$$\left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_{T_c,N} = \frac{\partial}{\partial v}\left[\frac{k_BT}{v-b}\exp\left(-\frac{a}{k_BTv}\right)\right] = \frac{k_BT}{v-b}\exp\left(-\frac{a}{k_BTv}\right)\left(\frac{a}{k_BTv^2}-\frac{1}{v-b}\right) = P\left(\frac{a}{k_BTv^2}-\frac{1}{v-b}\right),$$

$$\left.\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right|_{T_c,N} = \frac{\partial}{\partial v}\left[P\left(\frac{a}{k_BTv^2}-\frac{1}{v-b}\right)\right] = \frac{\partial P}{\partial v}\left(\frac{a}{k_BTv^2}-\frac{1}{v-b}\right) - P\left(\frac{2a}{k_BTv^3}-\frac{1}{(v-b)^2}\right)$$

Therefore v_c and T_c are determined by

$$\frac{a}{k_BT_cv_c^2}-\frac{1}{v_c-b}=0, \quad \text{and} \quad \frac{2a}{k_BT_cv_c^3}-\frac{1}{(v_c-b)^2}=0$$

with the solutions

$$v_c = 2b, \quad \text{and} \quad k_BT_c = \frac{a}{4b}.$$

The critical pressure is

$$P_c = \frac{k_BT_c}{v_c-b}\exp\left(-\frac{a}{k_BT_cv_c}\right) = \frac{a}{4b^2}e^{-2}$$

resulting in the ratio

$$\frac{P_cv_c}{k_BT_c} = 2e^{-2} \approx 0.27$$

Note that for the van der Waals gas

$$\frac{P_cv_c}{k_BT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

while for some actual gases

$$\left(\frac{P_cv_c}{k_BT_c}\right)_{\text{water}} = 0.230, \quad \text{and} \quad \left(\frac{P_cv_c}{k_BT_c}\right)_{\text{Argon}} = 0.291$$

f)

Calculate the isothermal compressibility κ_T for $v = v_c$ as a function of $T - T_c$ for the Dieterici gas. The isothermal compressibility is defined by

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial P}\right|_{T,N}$$

and from part (a), given by

$$\left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_{T_c,N} = P\left(\frac{a}{k_BTv^2}-\frac{1}{v-b}\right).$$

Expanding this expression, at $v = v_c$, in terms of $t \equiv k_BT - k_BT_c$ (for $T > T_c$), yields

$$\left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_{T_c,N} \approx P_c\left(\frac{a}{(a/4b+t)4b^2}-\frac{1}{b}\right) \approx -\frac{P_c}{b}\frac{4bt}{a} = -\frac{2P_c}{v_ck_BT_c}t,$$

and thus

$$\kappa_T = \frac{k_B T_c}{2P_c}\frac{1}{t} = \frac{be^2}{2k_B\left(T - T_c\right)}.$$

Note that expanding any analytic equation of state will yield the same simple pole for the divergence of the compressibility.

g)

On the Dieterici critical isotherm expand the pressure to the lowest non-zero order in $(v - v_c)$.
Perform a Taylor-series expansion along the critical isotherm $T = T_c$, as

$$P\left(v, T_c\right) = P_c + \left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_{T_c, v_c}\left(v - v_c\right) + \frac{1}{2!}\left.\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right|_{T_c, v_c}\left(v - v_c\right)^2 + \frac{1}{3!}\left.\frac{\partial^3 P}{\partial v^3}\right|_{T_c, v_c}\left(v - v_c\right)^3 + \cdots$$

The first two terms are zero at the critical point, and

$$\left.\frac{\partial^3 P}{\partial v^3}\right|_{T_c, v_c} = -P_c\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{2a}{k_B T_c v^3} - \frac{1}{(v-b)^2}\right) = -P_c\left(\frac{6a}{k_B T_c v_c^4} - \frac{2}{\left(v_c - b\right)^3}\right) = -\frac{P_c}{2b^3}.$$

Substituting this into the Taylor expansion for $P\left(v, T_c\right)$, results in

$$P\left(v, T_c\right) = P_c\left(1 - \frac{\left(v - v_c\right)^3}{12b^3}\right)$$

which is equivalent to

$$\frac{P}{P_c} - 1 = \frac{2}{3}\left(\frac{v}{v_c} - 1\right)^3$$

Kardar.fld-1.6 Magnetic thin films

A crystalline film (simple cubic) is obtained by depositing a finite number of layers n. Each atom has a three component (Heisenberg) spin, and they interact through the Hamiltonian

$$-\beta\mathcal{H} = \sum_{\alpha=1}^{n}\sum_{<i,j>} J_H \vec{s}_i^{\,\alpha}\cdot\vec{s}_j^{\,\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{n-1}\sum_i J_V \vec{s}_i^{\,\alpha}\cdot\vec{s}_i^{\,\alpha+1}$$

(The unit vector $\vec{s}_i^{\,\alpha}$ indicates the spin at site i in the α th layer. The subscript $< i, j >$ indicates that the spin at i interacts with its 4 nearest-neighbors, indexed by j on the square lattice on the same layer.) A mean-field approximation is obtained from the variational density $\rho_0 \propto \exp\left(-\beta\mathcal{H}_0\right)$, with the trial Hamiltonian

$$-\beta\mathcal{H}_0 = \sum_{\alpha=1}^{n}\sum_i \vec{h}^{\,\alpha}\cdot\vec{s}_i^{\,\alpha}$$

(Note that the most general single-site Hamiltonian may include the higher order terms $L^{\alpha}_{c_1,\cdots,c_p} s^{\alpha}_{c_1}\cdots s^{\alpha}_{c_1}$, where s_c indicates component c of the vector $\vec{s}$.)

(a)

Calculate the partition function $Z_0\left(\left\{\vec{h}^{\,\alpha}\right\}\right)$, and $\beta F_0 = -\ln Z_0$.
The partition function Z_0 is obtained by integrating over all angles as

$$Z_0 = \prod_{i,\alpha}\left[\int d\vec{s}_i^{\,\alpha} e^{\vec{h}^{\,\alpha}\cdot\vec{s}_i^{\,\alpha}}\right] = \prod_{i,\alpha}\left[\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\cos\theta e^{h_\alpha\cos\theta}\right] = \prod_{i,\alpha}\left[2\pi\int_{-1}^{1} dx e^{h_\alpha x}\right] = \prod_{i,\alpha}\left[2\pi\frac{e^{h_\alpha} - e^{-h_\alpha}}{h_\alpha}\right] = \left(\frac{4\pi\,\mathrm{sh}\,h_\alpha}{h_\alpha}\right)^N,$$

where N is the number of sites in each layer.

(b)

Obtain the magnetizations $m_\alpha = \left|\langle \vec{s}_i^{\,\alpha}\rangle_0\right|$, and $\langle \beta\mathcal{H}_0\rangle_0$, in terms of the Langevin function $\mathcal{L}(h) = \coth(h) - 1/h$.

From the partition function, we easily obtain the magnetizations as

$$\vec{m}_\alpha = \langle \vec{s}_i^{\,\alpha}\rangle_0 = \frac{1}{N}\frac{\partial \ln Z_0}{\partial \vec{h}^\alpha} = \hat{h}^\alpha \frac{\partial}{\partial h_\alpha} \ln \frac{\operatorname{sh} h_\alpha}{h_\alpha} = \hat{h}^\alpha \left[\coth h_\alpha - 1/h_\alpha\right] = \hat{h}^\alpha \mathcal{L}\left(h_\alpha\right).$$

(c)

Calculate $\langle \beta\mathcal{H}\rangle_0$, with the (reasonable) assumption that all the variational fields $\left(\left\{\vec{h}^\alpha\right\}\right)$ are parallel.

For the zeroth order weight the spins at different sites are independent random variables, and

$$\langle \beta\mathcal{H}\rangle_0 = J_H \sum_{\alpha=1}^{n} \sum_{<i,j>} \langle \vec{s}_i^{\,\alpha}\rangle_0 \cdot \left\langle \vec{s}_j^{\,\alpha}\right\rangle_0 + J_V \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_i \langle \vec{s}_i^{\,\alpha}\rangle_0 \cdot \left\langle \vec{s}_i^{\,\alpha+1}\right\rangle_0$$

Noting that $\langle \vec{s}_i^{\,\alpha}\rangle_0 = m_\alpha \hat{h}$ with all spins on average pointing in the same direction, and that each spin has 4 neighbors in the plane on a square lattice, we obtain

$$\begin{aligned}\langle \beta\mathcal{H}\rangle_0 &= J_H \frac{4N}{2} \sum_{\alpha=1}^{n} m_\alpha m_\alpha + J_V N \sum_{\alpha=1}^{n-1} m_\alpha m_{\alpha+1} \\ &= N \sum_{\alpha=1}^{n} \left(2J_H m_\alpha^2 + J_V m_\alpha m_{\alpha+1}\right),\end{aligned}$$

with $m_{n+1} = 0$.

d)

The exact free energy, $\beta F = -\ln Z$, satisfies the Gibbs inequality (see below), $\beta F \leq \beta F_0 + \langle \beta\mathcal{H} - \beta\mathcal{H}_0\rangle_0$. Give the self-consistent equations for the magnetizations $\{m_\alpha\}$ that optimize $\beta\mathcal{H}_0$. How would you solve these equations numerically?

According to the Gibbs inequality $\beta F \leq N\Psi\left(\{m_\alpha\}\right)$, with

$$\Psi\left(\{m_\alpha\}\right) = \sum_\alpha \left[-\ln\left(\frac{4\pi \operatorname{sh} h_\alpha}{h_\alpha}\right) + h_\alpha m_\alpha - 2J_H m_\alpha^2 - J_V m_\alpha m_{\alpha+1}\right]$$

with $m_\alpha = \mathcal{L}\left(h_\alpha\right)$. The best variational choice for $\{h_\alpha\}$ is obtained by minimizing Ψ, and thus

$$\frac{\partial \Psi}{\partial m_\alpha} = -\mathcal{L}\left(h_\alpha\right)\frac{dh_\alpha}{dm_\alpha} + m_\alpha \frac{dh_\alpha}{dm_\alpha} + h_\alpha - 4J_H m_\alpha - J_V\left(m_{\alpha+1} + m_{\alpha-1}\right) = 0$$

After canceling the first two terms, the above equation can be re-written as

$$h_\alpha = \mathcal{L}^{-1}\left(m_\alpha\right) = 4J_H m_\alpha + J_V\left(m_{\alpha+1} + m_{\alpha-1}\right)$$

which is the effective field acting on a site in layer α.

e)

Find the critical temperature, and the behavior of the magnetization in the bulk by considering the limit $n \to \infty$. (Note that $\lim_{m\to 0} \mathcal{L}^{-1}(m) = 3m + 9m^3/5 + \mathcal{O}\left(m^5\right)$.)

When examining the bulk, we can drop the index α, and using the expansion of $\mathcal{L}^{-1}(m)$ we obtain

$$3m + \frac{9}{5}m^3 + \cdots = \left(4J_H + J_V\right)m.$$

The condition for criticality is the equality of the linear terms, i.e. $4J_H + 2J_V = 3$. Setting $J_H = \hat{J}_H/k_BT$, and $J_V = \hat{J}_V/k_BT$, this gives $k_BT_c = \left(4\hat{J}_H + 2\hat{J}_V\right)/3$. For $T < T_c$, we have

$$\frac{9}{5}m^3 = 3\left(\frac{T_c}{T} - 1\right) \equiv 3t, \quad \Longrightarrow \quad m = \pm\sqrt{5t/3},$$

i.e. the usual saddle-point exponent of $\beta = 1/2$ is recovered.

f)

By linearizing the self-consistent equations, show that the critical temperature of film depends on the number of layers n, as $kT_c(n \gg 1) \approx kT_c(\infty) - J_V\pi^2/\left(3n^2\right)$.

For a finite number of layers, the linearized recursion relations are

$$\mathcal{L}^{-1}\left(m_\alpha\right) = 3m_\alpha + \mathcal{O}\left(m^3\right) = 4J_H m_\alpha + J_V\left(m_{\alpha+1} + m_{\alpha-1}\right)$$

These equations have to be supplemented by boundary conditions $m_0 = m_{n+1} = 0$. The solution to the linearized equations takes the form

$$m_\alpha = \mu \sin\left(\frac{\alpha\pi}{n+1}\right)$$

which gives the profile of magnetization at the critical point. It can be checked that this is a solution to the linearized equations, by noting that

$$\begin{aligned} 3\mu\sin\left(\frac{\alpha\pi}{n+1}\right) + \cdots &= 4J_H\mu\sin\left(\frac{\alpha\pi}{n+1}\right) + J_V\mu\left[\sin\left(\frac{(\alpha+1)\pi}{n+1}\right) + \sin\left(\frac{(\alpha-1)\pi}{n+1}\right)\right] \\ &= 4J_H\mu\sin\left(\frac{\alpha\pi}{n+1}\right) + J_V\mu\left[2\sin\left(\frac{\alpha\pi}{n+1}\right)\cos\left(\frac{\pi}{n+1}\right)\right]. \end{aligned}$$

Thus the linear terms match is

$$4J_H + 2J_V\cos\left(\frac{\pi}{n+1}\right) = 3$$

giving the critical temperature of the finite system as

$$k_B T_c(n) = \left[\hat{J}_H + 2J_V\cos\left(\frac{\pi}{n+1}\right)\right]/3 \approx k_B T_c(\infty) - \frac{\pi^2\hat{J}_v}{3n^2} + \cdots,$$

where the last expression is obtained by expanding the cosine for large n.

g)

Derive a continuum form of the self-consistent equations, and keep terms to cubic order in m. Show that the resulting non-linear differential equation has a solution of the form $m(x) = m_{\text{bulk}}\ \text{th}(kx)$. What circumstances are described by this solution?

The continuum limit is obtained by replacing the discrete layer number α with a continuous coordinate z, such that $m_\alpha \to m(x)$, and

$$\left(m_{\alpha+1} + m_{\alpha-1}\right) \approx 2m(x) + \frac{d^2m}{dx^2} + \cdots$$

In this limit the discrete set of equations are replaced with the differential equation

$$\left(4J_H + 2J_V\right)m(x) + J_V\frac{d^2m}{dx^2} + \cdots = 3m + \frac{9}{5}m^3 + \cdots.$$

To get the profile of a large system close to criticality the leading terms included above are sufficient. It is in general not possible to give closed form solutions to non-linear equations. However, it is easy to check that $m(x) = m_{\text{bulk}}\ \text{th}(kx)$ satisfies this equation, using

$$\frac{dm}{dx} = m_{\text{bulk}}k\left(1 - \text{th}^2\, kx\right), \quad \text{and} \quad \frac{d^2m}{dx^2} = -2m_{\text{bulk}}k^2\,\text{th}(kx)\left(1 - \text{th}^2\, kx\right).$$

Substituting in the differential equation gives

$$\begin{aligned} \left(4J_H + 2J_V\right)m_{\text{bulk}}\ \text{th}(kx) - 2m_{\text{bulk}}\ k^2J_V\left(\text{th}\, kx - \text{th}^3\, kx\right) \\ = 3m_{\text{bulk}}\ \text{th}(kx) + \frac{9}{5}m_{\text{bulk}}^3\ \text{th}^3\, kx. \end{aligned}$$

Since the equality must hold irrespective of x, we must equate the coefficients of $\text{th}\, kx$ and $\text{th}^3\, kx$ at each point. From the terms of order $\text{th}\, kx$, we get

$$\left(4J_H + 2J_V\right) - 2k^2J_V = 0, \quad \Longrightarrow \quad k^2 = \frac{3 - \left(4J_H + 2J_V\right)}{2J_V}$$

while at order of $\text{th}^3\, kx$, we get

$$m_{\text{bulk}}^2 = \frac{10}{9}k^2 J_V = \frac{5}{9}\left[3 - (4J_H + 2J_V)\right].$$

The latter agrees with the bulk magnetization obtained earlier, validating the consistency of this solution. This profile corresponds to a domain wall in the system, located at $x = 0$, separating a down magnetized phase at $x \to -\infty$, and an up magnetized phase at $x \to +\infty$.

(h)

How can the above solution be modified to describe a semi-infinite system? Obtain the critical behaviors of the healing length $\lambda \sim 1/k$.

As a first approximation to a semi-infinite system, we can take one half of the above solution, say for $x > 0$. The magnetization is small (almost zero) at the surface, and recovers to the bulk value over a distance $\lambda \sim 1/k \propto t^{-1/2}$. Note that the divergence of the healing length is precisely the same as the bulk correlation length.

(i) Show that the magnetization of the surface layer vanishes as $|T - T_c|$.

A more accurate answer is obtained by noting that in the discrete system, the coupling to neighboring layers comes from $m_{\alpha-1} + m_{\alpha+1}$. For the equation at the surface layer, we have $m_{-1} + m_1$, and we must set $m_{-1} = 0$. Thus a more accurate solution is actually shifted by one lattice spacing, as $m(x \geq 0) = m_{\text{bulk}}\ \text{th}[k(x + a)]$ for a lattice spacing a. Expanding the tanh gives

$$m_0 = m_{\text{surface}} \approx m_{\text{bulk}}\, ka \propto t.$$

The result in f) illustrates a quite general result that the transition temperature of a finite system of size L, approaches its asymptotic (infinite-size) limit from below, as $T_c(L) = T_C(\infty) - A/L^{1/\nu}$, where ν is the exponent controlling the divergence of the correlation length. However, some liquid crystal films appeared to violate this behavior. In fact, in these films the couplings are stronger on the surface layers, which thus order before the bulk. For a discussion of the dependence of T_c on the number of layers in this case, see H. Li, M. Paczuski, M. Kardar, and K. Huang, Phys. Rev. B 44, 8274 (1991).

13.10 Phase Transitions, Statistical Fields and Special 2D Spin Models

13.10.1 Problems about Phase Transitions 1: General Properties

МФТИ-дз.з.2 Равновесие газ-жидкость

Найти кривую фазового равновесия газ-жидкость $p(T)$.

Solution

Суть решения в том, что

При изменении T и P выполняются равенства

$$d\mu_1 = -s_1 dT' + v_1 dP, \quad d\mu_2 = -s_2 dT + v_2 dP$$

Поскольку $\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T')$, то $d\mu_1 = d\mu_2$, отку да следует

$$(s_2 - s_1)\, dT = (v_2 - v_1)\, dP \quad \text{или} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

Введем обозначение: $q_{12} = T(s_2 - s_1)$. Тогда последнее уравнение примет вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

Пусть фаза 1 - пар, фаза 2 - жидкость, $s_2 \ll s_1$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_1}{v_1} = \frac{pS_1}{T}$$

Если $s_1 = const$, то $p = AT^{s_1}$

Б-3.4.1 System with two subsystems in different phases

Замкнутая (изолированная) система состоит из двух термодинамических подсистем, представляющих собой две разные фазы вещества. Нз требования максимальности энтропии для равновесия замкнутой системы вывести условия равновесия фаз.

Solution

Суть решения в том, что

3.4.1. Если S_1 и S_2 - энтропии первой и второй фаз, то энтропия всей системы:

$$S = S_1\left(E_1, V_1, N_1\right) + S_2\left(E_2{}^*, V_2, N_2\right)$$

где $E_{1,2}$ - энергия, $V_{1.2}$ - объем и $N_{1,2}$ - число частиц в первой и второй фазах. Из максимальности энтропии следует, что $dS = 0$:

$$dS = \left(\frac{dE_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1}dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1}dN_1\right) + \left(\frac{dE_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2}dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2}dN_2\right) = 0.$$

Учитывая, что в замкнутой (изолированной) системе

$$\begin{array}{lll} E = E_1 + E_2 = \text{ const} & \text{и} & dE_1 = -dE_2, \\ V = V_1 + V_2 = \text{ const} & \text{и} & dV_1 = -dV_2, \\ N = N_1 + N_2 = \text{ const} & \text{н} & dN_1 = -dN_2, \end{array}$$

получим

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}, \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}, \quad , \quad \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}.$$

Отсюда для условия равновесия фаз: $T_1 = T_2, P_1 = P_2, \mu_1 = \mu_2$.

Б-3.4.2 Функционал с третьей степерью

Термодинамическая система, например, жидкость-пар, описывается термодинамическим потенциалом Ф, в котором разложение по действительному параметру порядку φ, содержит кубический член:

$$\Phi = \frac{\tau}{2}\varphi^2 + \frac{a}{3}\varphi^3 + \frac{b}{4}\varphi^4 \quad (b > 0).$$

Определить температуру перехода τ_c в упорядоченную фазу $\varphi \neq 0$ и род фазового перехода. Найти зависимость параметра порядка φ от температуры τ, определить границы устойчивости (точки спинодали) упорядоченной и неупорядоченной фаз. Проверить, что точка $a = 0$ и $\tau = 0$ представляет собой критическую точку системы.

Точка спинодали определяется потерей минимума потенциала, то есть условием $\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} = 0$.

Solution

Суть решения в том, что

3.4.2. Для определенности считаем $a > 0$ ($a < 0$ сводится к замене $\varphi \to \to -\varphi$). Энергия неупорядоченной фазы $\Phi(\varphi = 0) = 0$. Выгодности упорядоченной фазы отвечает условие $\Phi \leqslant 0$. Точку фазового перехода или точку бинодали τ_c можно наити из условия $\Phi = 0$ и $\partial\Phi/\partial\varphi = 0$. Это дает температуру фазового перехода τ_c и значение параметра порядка в точке перехода φ_c:

$$\tau_f = \frac{2}{9}\frac{a^2}{b} \quad \text{и} \quad \varphi_c = -\frac{2}{3}\frac{a}{b}$$

Конечный скачок параметра порядка в точке перехода означает, что это переход первого рода. При $\tau < \tau_c$ значение параметра порядка находим из условия минимальности энергии:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi} = \varphi\left(\tau + a\varphi + b\varphi^2\right) = 0$$

Абсолютному минимуму энергии отвечает корень с максимальным отрицательным значением параметра порядка. Итак,

$$\varphi_0(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{при} \quad \tau > \tau_c, \\ -\frac{\left(a+\sqrt{a^2-4b\tau}\right)}{2b} & \text{при} \quad \tau < \tau_c. \end{cases}$$

Точки спинодали (точки абсолютной неустойчивости фаз) можно найти из условия нарушения минимальности энергии, когда вторая производная $\partial^2\Phi/\partial\varphi^2$ меняет знак с положительного значения на отрицательное, т.е.

$$\left.\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\right|_{\varphi=\varphi_0} = 0.$$

Отсюда получаем точку спинодали (точку максимального переохлаждения) для неупорядоченной фазы $\tau_{5-} = 0$ и точку спинодали (точку мак-

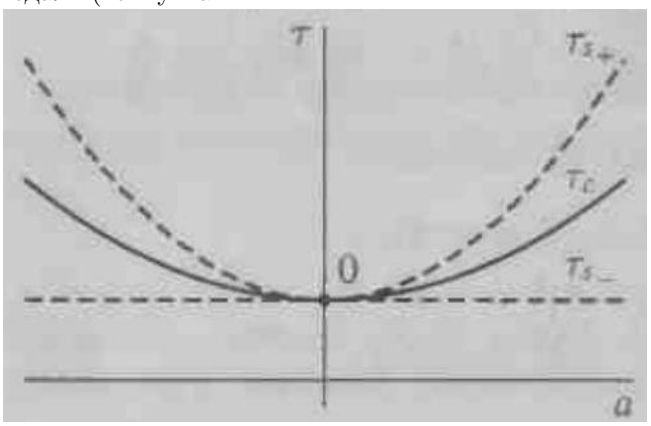


Рис. 3.7. Диаграмма фазовых соетояний. Сплошной линией показана бинодаль. Пунктирными линиями обозначены спинодали симального перегрева) для упорядоченной фазы $T_{s_+} = a^2/(4b)$. Очевидно. что $\tau_S < \tau_c < \tau_{s+}$, и области температур $\tau_{s_-} < \tau < \tau_c$ и $\tau_c < \tau < \tau_{s_+}$ отвечают областям метастабильности фаз (рис. 3.7).

Значение параметра $a = 0$ выделенное. При $a = 0$ в точке фазовото перехода $\tau_c = 0$ параметр порялка $\varphi_i = 0$ и фазовый переход в упорядоченную фазу становится переходом второго рода. Таким образом, точка $a = 0$ и $\tau = 0$ является точкой, где меняется род фазового перехода, т.е. является критической точкой. Видно также, что в критической точке точки бинодали и стинодалей совладают, так как при переходе второго рода нет области метастабильности фаз.

Б-3.4.3 Функционал с четвертой степерью

Для описания фазовых переходов в сегнетоэлектриках часто используют разложение термодинамического потенциала вплоть до членов шестого порядка:

$$\Phi = \frac{\tau}{2}p^2 + \frac{a}{4}p^4 + \frac{b}{6}p^6 \quad (b > 0)$$

где $\mathbf{p}$ - вектор спонтанной поляризации, а τ - приведенная температура. Определить значения параметров τ и a, при которых возникает трикритическая точка с изменением в ней рода фазового перехода из неупорядоченной фазы в упорядоченную. Найти линию фазовых переходов, значение параметра порядка, и теплоемкость вблизи трикритической точки. Показать, что в трикритической области $a^2 \ll |\tau|$ верхняя критическая размерность пространства d вместо четырех становится равной трем. (Принять во внимание энергию неоднородности $\sim (\nabla\mathbf{p})^2$).

Solution

Суть решения в том, что

3.4.3. Если $a > 0$, то переход при $T = 0$ в сегнетоэлектрическую упорядоченную фазу является фазовым переходом второго рода. Роль члена $\sim \mathbf{p}^6$ не существенна, так как при этом род перехода н качественное поведение системы в непосредственной окрестности точки перехода $\tau = 0$ не меняется. При $|\tau| \ll a^2/b$ этим членом можно пренебречь в силу $b\mathbf{p}_0^6 \ll a\mathbf{p}_0^4$, где $\mathbf{p}_0^2 \sim |\tau|/a$.

При $a < 0$ поведение системы качественно меняется и возникает переход первого рода в точке, определяемой условиями

$$\Phi(\mathbf{p}) = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{p}} = \left(\tau + a\mathbf{p}^2 + b\mathbf{p}^4\right)\mathbf{p} = 0.$$

Отсюда находим точку фазового перехода первого рода:

$$\pi_t = \frac{3}{16}\frac{a^2}{b}$$

н значение параметра порядка. который екачком возникает сразу ниже точки перехода:

$$\mathbf{p}_c^2 = -\frac{3}{4}\frac{a}{b}$$

Таким образом, линия фазовых переходов в зависимости от коэффициента a дается соотношением

$$\tau_c(a) = \begin{cases} 0 & \text{при} \quad a \geqslant 0 \\ \frac{3a^2}{16b} & \text{при} \quad a \leqslant 0 \end{cases}$$

н точка $a = \tau = 0$, в которой пронсходнт смена рода фазового перехода, называется трикритической (рис, 3.8). Во всей области существования сегнетоэлектрической фазы параметр порядка определяется уравнением

$$P_0^2(\tau) = \frac{-a + \sqrt{a^2 - 4b\tau}}{2b}$$

(знак минус перед корнем отвечает либо отсутствию действительных решений, либо большему значению потенциала Ф). Потенциал Φ_0 сегнетоэлектрической фазы дается соотношением $\Phi_0(\tau) = \Phi(\mathbf{p}_0) =$

$$= \frac{a^3 - 6ab\tau - \left(a^2 - 4b\tau\right)^{3/2}}{24b^2}$$

Теплоемкость, определяемая как $C(\tau) = -\partial^2\Phi/\partial\tau^2$, обращается в ноль в неупорядоченной фазе и равна

$$C(\tau) = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{a^2 - 4b\tau}}$$

в сегнетоэлектрической фазе. Теплоемкость характеризуется различным

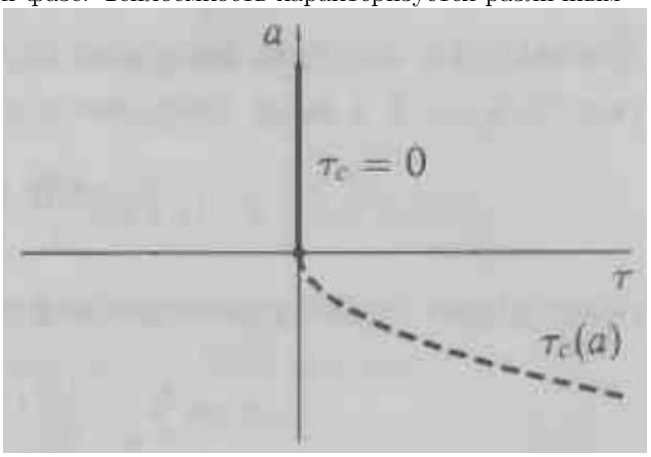


Рис. 3.8. Диаграмма фазовых состояний сегнетоэлектрика. Сплошной линией показан фазовый переход второго рода. Пунктирной линией - фазовый переход первого рода поведением в двух областях: в окрестности, близкой к трикритической точке, т.е. $a^2 \lesssim |\tau|$ и в далекой окрестности $a^2 \gtrsim |\tau|$. При фазовом переходе вдали от трикритической точки скачок теплоемкости конечен н $\Delta C \sim 1/|a|$. Вблизи окрестности трикритической точки имеем усиление особенности в поведении теплоемкости вида $|\tau|^{-1/2}$.

Для определения верхней критической размерности трикритической точки, Т.е. точки, в которой коэффнцнент $a = 0$, используем критерий

слабости флуктуаций параметра порядка в объеме $V_\xi \sim \xi^d$ с линейным размером порядка корреляционной длины ξ

$$\left\langle (\Delta\mathbf{p})^2 \right\rangle = \frac{T_\alpha \chi}{V_\varepsilon} \sim \frac{T_\alpha \chi}{\xi^d} \ll \mathbf{p}_0^2.$$

Здесь $\times \sim 1/|\tau|$ - восприимчивость, и d - размерность пространства.
Корреляционую длину можно оценить, используя энергию неоднородности порядка $c(\nabla \mathrm{p})^2$ и сравнивая ее с энергией $\sim |\tau|\mathrm{p}^2$. Тогда $\xi \sim \sim (c/|\tau|)^{1/2}$. При $a = 0$ равновесное значение $\mathbf{p}_0$ можно оценить из соотношения $\tau\mathbf{p}_0^2 \sim b\mathbf{p}_0^6$, согласно которому $\mathbf{p}_0^4 \sim |\tau|/b$. Окончательно имеем

$$T_c \frac{1}{|\tau|}\left(\frac{|\tau|}{c}\right)^{d/2} \ll \left(\frac{|\tau|}{b}\right)^{1/2}, \text{ или } \frac{b\tau_c^2}{c^d} \ll |\tau|^{3-d}.$$

В пределе $\tau \to 0$ неравенство всегда удовлетворяется при $d > 3$ и не удовлетворяется при $d < 3$. Соответственно, для трикритической точки или для взаимодействия в шестой степени $\sim p^6$ верхняя критическая размерность равна трем. Линия кроссовера $\tau \sim a^\varphi$ отделяет трикритическое поведение от

обычного критического. В теории самосогласованного поля для трикритической точки индекс кроссовера $\varphi = 2$.

Б-3.4.4 Functional with higher order derivatives

Переходы с нарушением трансляционной симметрии и возникновением длиннопериодических структур, например, волн зарядовой плотности в сегнетоэлектриках, волн спиновой плотности или геликоидальных структур в антиферромагнетиках, пространственно-неоднородной фазы FFLO в сверхпроводниках, можно описать добавлением в разложение термодинамического потенциала членов с пространственными производными более высокими, чем второго порядка:

$$\Phi = \int d\mathbf{x} \left[\frac{\tau}{2}\varphi^2 + \frac{a}{4}\varphi^4 + \frac{\delta}{2}(\nabla\varphi)^2 + \frac{d}{4}\left(\nabla^2\varphi\right)^2 \right], \quad (a, d > 0).$$

Найти условие на коэффициент жесткости δ (точку Лифшица) для возникновения пространственно неоднородной структуры, ее период, а также линии и род фазовых переходов в зависимости от приведенной температуры τ и коэффициента жесткости δ. Найти индекс корреляционной длины ν в точке Лифшица.

Solution

Суть решения в том, что

$$\varphi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{q}} \varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}}, \qquad \Rightarrow \qquad \Phi = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\tau(q)}{2} |\varphi_{\mathbf{q}}|^2 + \frac{a}{4}\int d\mathbf{x}\varphi^4(\mathbf{x}),$$

$$\tau(q) := \tau + \delta q^2 + \frac{dq^4}{2}.$$

Неустойчивость неупорядоченной фазы с $\varphi = 0$ будет связана с появлением отрицательного значения $\tau(q)$. При $\delta > 0$ минимум $\tau(q)$ в зависимости от волнового вектора q достигается при $q = 0$ и впервые $\tau(q)$ меняет знак при $\tau = 0$. Следовательно, в области $\delta > 0$ при $\tau = 0$ происходит обычный фазовый переход второго рода в упорядоченную однородную фазу с $\varphi_0 = (|\tau|/a)^{1/2}$ и $q = 0$. Потенциал этой однородной фазы равен

$$\Phi_0 = -\frac{\tau^2}{4a}.$$

В области значений $\delta < 0$ минимум $\tau(q)$ достигается при ненулевом значении волнового вектора

$$q = \sqrt{\frac{|\delta|}{d}},$$

а знак $\tau(q)$ изменяется с положительного на отрицательный при температуре перехода

$$\tau_{m_+} = \frac{\delta^2}{2d}.$$

При $\tau < \tau_{m_+}$становится выгодной модулированная упорядоченная фаза, в которой параметр порядка изменяется в пространстве согласно соотношению

$$\varphi(\mathbf{x}) = \varphi_m \cos \mathbf{q}\mathbf{x}.$$

Период пространственной структуры L определяется из условия

$$L = \frac{2\pi}{q} = 2\pi\sqrt{\frac{d}{|\delta|}}.$$

Термодинамический потенциал модулированной упорядоченной фазы найдем из соотношения

$$\Phi_m = \frac{\tau}{2}\left\langle\varphi^2(\mathbf{x})\right\rangle + \frac{\delta q^2}{2}\left\langle\varphi^2(\mathbf{x})\right\rangle + \frac{dq^4}{4}\left\langle\varphi^2(\mathbf{x})\right\rangle + \frac{a}{4}\left\langle\varphi^4(\mathbf{x})\right\rangle.$$

где $\langle\ldots\rangle$ означает усреднение по периоду пространственной структуры. С учетом того, что $\left\langle\cos^2 \mathbf{q}\mathbf{x}\right\rangle = 1/2$ и $\left\langle\cos^4 \mathbf{q}\mathbf{x}\right\rangle = 3/8$, имеем

$$\Phi_m = \frac{\tau(q)}{4}\varphi_m^2 + \frac{3}{32}a\varphi_m^4,$$

где φ_m - амплитуда модуляций параметра порядка. Минимизируя Φ_m, находим амплитуду модуляций и термодинамический потенциал фазы из $\varphi_m^2 = -\frac{4}{3}\frac{\tau-\tau_{m+}}{a}$ и $\Phi_m = -\frac{(\tau-\tau_m)^2}{6a}$ при $\tau \leqslant \tau_{m_+}$.

Переход в модулированную упорядоченную фазу из неупорядоченной фазы является фазовым переходом второго рода, поскольку при этом параметр порядка φ_m, или амплитуда модуляций пространственной структуры, меняется плавно.

Сравнивая Φ_m и Φ_0, мы видим, что при достаточно больших отрицательных τ потенциал Φ_0 становится меньше, чем Φ_m. Переход из модулированной упорядоченной фазы в упорядоченную однородную фа- зу происходит при равенство $\Phi_m\left(\tau_{m_-}\right) = \Phi_0\left(\tau_{m_-}\right)$. Это дает температуру перехода, равную

$$\tau_{m_-} = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}-\sqrt{2}}\tau_{m_+}.$$

Переход при τ_m является переходом первого рода со скачком модуля параметра порядка и периода пространственной структуры.

Точка параметров $\delta = 0$ и $\tau = 0$, которая называется точкой Лифшица, является точкой, в которой сходятся две линии фазовых переходов второго рода и одна линия фазового перехода первого рода. При $\delta < 0$ в области температур $\tau_{m-} < \tau < \tau_{m_+}$существует модулированная упорядоченная фаза. Область существования однородной упорядоченной фазы: $\tau < \tau_{m_-}$ при $\delta < 0$ и $\tau < 0$ при $\delta > 0$. В точке Лифшица сосуществуют три фазы (рис. 3.9).

Корреляционную длину ξ при $\delta = 0$ вблизи перехода можно оценить, сравнивая энергии $\tau\varphi^2/2$ и энергию неоднородности $d\left(\nabla^2\varphi\right)^2/4$ в пренебрежении членом φ^4 в силу его малости. Считая, что в этом случае $\tau\varphi^2/2 \sim d\left(\nabla^2\varphi\right)^2/4$, и оценивая $d\left(\nabla^2\varphi\right)^2 \sim d\varphi^2/\xi^4$, получим, что $\xi \sim (d/\tau)^{1/4}$. Поэтому критический индекс $\nu = 1/4$ вместо $1/2$ вдали от точки Лифшица.

Особенностью точки Лифшица $\delta = 0$ также является стремление к бесконечности периода модуляции пространственной структуры, что связано с уменьшением δ. Это аналогично уменьшению корреляционной длины $\xi \sim \delta^{1/2}$ с переходом к закону $\xi \sim \tau^{-1/4}$ вместо $\xi \sim \tau^{-1/2}$. Это способствует росту флуктуаций параметра порядка. В результате вблизи точки Лифшица расширяется флуктуацнонная область, а верхняя критическая размерность увеличивается, становясь больше четырех.

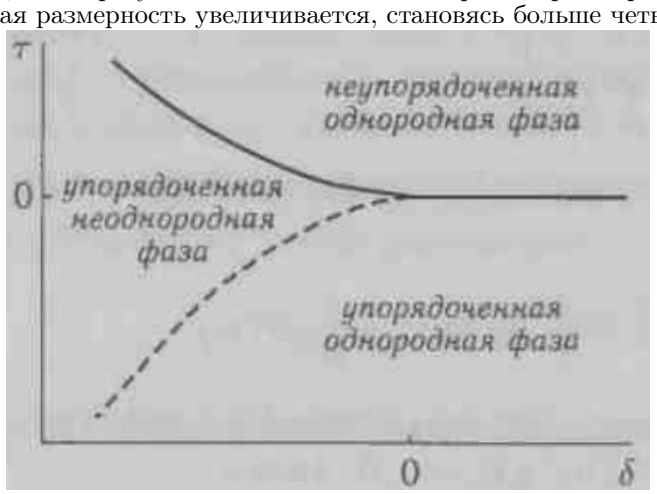


Рис. 3.9. Диаграмма фазовых состояний. Сплошными линиями показаны фазовые переходы второго рода. Пунктирной линией - фазовый переход первого рода в пренебрежении членом φ^4 в силу его малости. Считая, что в этом случае $\tau\varphi^2/2 \sim d\left(\nabla^2\varphi\right)^2/4$, и оценивая $d\left(\nabla^2\varphi\right)^2 \sim d\varphi^2/\xi^4$, получим, что $\xi \sim (d/\tau)^{1/4}$. Поэтому критический индекс $\nu = 1/4$ вместо $1/2$ вдали от точки Лифшица.

KPом-5.1. Параметр порядка в несимметричной фазе

Определить температурное поведение равновесного значения параметра порядка η в несимметричной фазе в модели, где зависимость термодинамического потенциала Ф от параметра порядка имеет вид (5.2).

Solution

(???)

Равновесное значение $\bar{\eta}$ параметра порядка η определяется из условия минимума термодииамического потенциала Ф, задаваемого формулой (5.2). Таким образом, $\bar{\eta}$ находится из уравнения

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\eta} = 2a\left(T - T_c\right)\eta + 4B\eta^3 = 0$$

93 Это уравнение имеет три решения:

$$\tilde{\eta} = 0, \quad \bar{\eta} = \pm \left[a \left(T_c - T \right) / 2B \right]^{1/2}.$$

Первое решение ($\bar{\eta} = 0$) относится к симметричной фазе, а второе и третье-к несимметричной. Отсюда получаем, дифференцируя (5.5) по температуре:

$$\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial T} = \mp \frac{1}{2} \left[\frac{a}{2B \left(T_c - T \right)} \right]^{1/2}$$

Температурная зависимость равновесного значения параметра порялка $\bar{\eta}(T)$ определяет характер приближения системы к точке фазового перехода. Обратим внимание на то, что вследствие (5.6) производная от $\bar{\eta}$ по температуре имеет разрыв второго рода в точке перехода, в то время как сама $\bar{\eta}$ непрерывна.

КРом-5.2. Описание фазового перехода по функционалу

Пусть разложение термодинамического потенциала в ряд по степеням параметра порядка имеет вид

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0(p, T) + a \left(T - T^* \right) \eta^2 - C\eta^3 + B\eta^4$$

где a, C и B-положительные константы. Найти равновесное значение параметра порядка; показать, что в такой системе имеет место фазовый переход I рода; определить температуру фазового перехода.

Solution

(???)

$$\partial \Phi / \partial \eta = 0 \qquad \Rightarrow \qquad 2A\eta - 3C\eta^2 + 4B\eta^3 = 0, \qquad A := a \left(T - T^* \right)$$

$$\eta = 0, \quad \eta_{\pm} = \frac{3}{8} \frac{C}{B} \left[1 \pm \left[1 - \frac{32AB}{9C^2} \right]^{1/2} \right].$$

Обратим внимание, что решение со знаком минус перед квадратным корнем не соответствует условию минимума термодинамического потенциала, поскольку в этом случае вторая производная от Φ оказывается отрицательной, в чем можно убедиться подстановкой этого корня в выражение

$$\partial^2 \Phi / \partial \eta^2 = 2a \left(T - T^* \right) - 6C\eta + 12B\eta^2$$

Решение $\eta = 0$ соответствует симметричной фазе, а $\eta \neq 0$ - несимметричной фазе.

Существование отличного от нуля коэффициента при η^3 в (5.7) допускает возможность равенства термодинамических по тенциалов обеих фаз при некоторой температуре T_c, т.е.

$$a \left(T_c - T^* \right) \eta_c^2 - C\eta_c^3 + B\eta_c^4 = 0$$

где значение $\eta_c = \eta_+ | T_c$ определяется формулой (5.9):

$$\eta_c = \frac{3}{8} \frac{C}{B} \left[1 + \left[1 - 32aB \frac{T_c - T^*}{9C^2} \right]^{1/2} \right].$$

Поскольку $\eta_c \neq 0$, то вместо (5.10) имеем

$$a \left(T_c - T^* \right) - C\eta_c + B\eta_c^2 = 0$$

Сравнивая уравнения (5.8) и (5.12) при $\eta = \eta_{c'}$ имеем

$$2a \left(T_c - T^* \right) = C\eta_c$$

Отсюда, подставляя выражение (5.11) для η_c, получаем уравнение для определения температуры фазового перехода

$$\left[16aB \frac{T_c - T^*}{3C^2} - 1 \right]^2 = 1 - 32aB \frac{T_c - T^*}{9C^2}.$$

Решая это уравнение, получаем

$$T_c = \tilde{T}^* + \frac{C^2}{4aB}$$

Таким образом, температура фазового перехода I рода оказывается выше T^*.

КРом-5.3 Теплота фазового перехода

Вычислить теплоту фазового перехода в модели, где зависимость термодинамического потенциала Φ от параметра порядка η имеет вид

$$\Phi(p,T,\eta) = \Phi_0(p,T) + a\,(T-T^*)\,\eta^2 - C\eta^3 + B\eta^4.$$

Solution

(???)

Теплота Q фазового перехода определяется изменением энтропии системы S при переходе:

$$Q = T_c \Delta S.$$

В симметричной фазе энтропия системы $S = -\partial\Phi/\partial T$ при учете (5.7) равна

$$S_{\text{сим}} = S_0 = -\partial\Phi_0/\partial T$$

В несимметричной фазе аналогично имеем

$$S_{\text{несим}} = -\partial\Phi_0\partial T - a\eta^2.$$

Для изменения энтропии ΔS на основе (5.14) и (5.15) получаем

$$\Delta S = S_{\text{сим}} - S_{\text{несим}} = a\eta^2.$$

Теперь с помощью (5.13) имеем

$$Q = T_c a\eta^2$$

Для окончательного определения Q в (5.17) необходимо подставить значение η в точке фазового перехода $\eta|_{T=T_c}$. Для этого можно воспользоваться формулой (5.17) предыдущей задачи. В результате находим

$$Q = \frac{T_c a C^2}{4B^2} = \left[T^* + \frac{C^2}{4aB}\right]\frac{aC^2}{4B^2}$$

13.10.2 Problems about Phase Transitions 2

КРом-5.4. Неустойчивость симметричной фазы

Показать, что в модели, принятой в задачах 2 и 3, симметричная фаза абсолютно неустойчива при температурах $T < T^*$. Найти температуру T^{**}, при которой теряет устойчивость несимметричная фаза.

Solution

(???)

Симметричная фаза становится неустойчивой при таких температурах, когда вторая производная от термодинамического потенциала Φ по параметру порядка. η отрицательна. Граничная температура T возникновения неустойчнвости соответствует равенству нулю второй производной. Поскольку в симметричной фазе $\eta = 0$, то температура T, соответствующая потере устойчнвости, согласно (5.7) определяется равенством

$$\partial^2\Phi/\partial\eta^2 = 2a\,(T-T^*) = 0.$$

Отсюда следует, что потеря устойчивости симметричной фазы происходит при $T = T^*$.

Для определения температуры T^{**}, при которой теряет устойчивость несимметричная фаза, следует таким же образом исследовать выражение для $\partial^2\Phi/\partial\eta^2$ при $\eta \neq 0$. Однако результат можно получить и проще, если использовать полученное в задаче 2 явное выражение для равновесного значения параметра порядка $\bar{\eta}$ в несимметричной фазе (5.9). Поскольку $\bar{\eta}$ вещественно, то подкоренное выражение в (5.9) должно быть неотрнцательно. Отсюда немедленно получаем

$$1 - 32\,(T-T^*)\,aB/9C^2 \geq 0.$$

Предельное значение температуры, удовлетворяющее соотношению (5.19), есть

$$T^{**} = T^* + 9C^2/(32aB).$$

Kardar.fld-2.1 Cubic invariants

When the order parameter m, goes to zero discontinuously, the phase transition is said to be first order (discontinuous). A common example occurs in systems where symmetry considerations do not exclude a cubic term in the Landau free energy, as in

$$\beta\mathcal{H} = \int d^d\mathbf{x}\left[\frac{K}{2}(\nabla m)^2 + \frac{t}{2}m^2 + cm^3 + um^4\right] \quad (K, c, u > 0).$$

(a)

By plotting the energy density $\Psi(m)$, for uniform m at various values of t, show that as t is reduced there is a discontinuous jump to $\bar{m} \neq 0$ for a positive $\bar{t}$ in the saddle-point approximation.

To simplify the algebra, let us rewrite the energy density $\Psi(m)$, for uniform m, in terms of the rescaled quantity

$$m_r = \frac{u}{c}m$$

In this way, we can eliminate the constant parameters c, and u, to get the expression of the energy density as

$$\Psi_r\left(m_r\right) = \frac{1}{2}t_r m_r^2 + m_r^3 + m_r^4$$

where we have defined

$$\Psi_r = \left(\frac{c^4}{u^3}\right)\Psi, \quad \text{and} \quad t_r = \left(\frac{u}{c^2}\right)t$$

To obtain the extrema of Ψ_r, we set the first derivative with respect to m_r to zero, i.e.

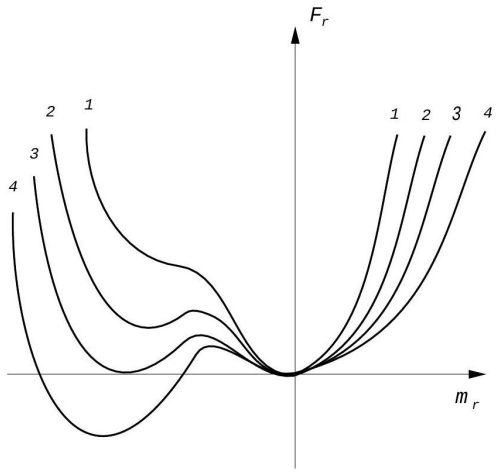
$$\frac{d\Psi_r\left(m_r\right)}{dm_r} = m_r\left(t_r + 3m_r + 4m_r^2\right) = 0$$

The trivial solution of this equation is $m_r^* = 0$. But if $t_r \leq 9/16$, the derivative vanishes also at $m_r^* = \left(-3 \pm \sqrt{9 - 16t_r}\right)/8$. Provided that $t_r > 0, m_r^* = 0$ is a minimum of the function $\Psi_r\left(m_r\right)$. In addition, if $t_r < 9/16, \Psi_r\left(m_r\right)$ has another minimum at

$$m_r^* = -\frac{3 + \sqrt{9 - 16t_r}}{8}$$

and a maximum, located in between the two minima, at

$$m_r^* = \frac{-3 + \sqrt{9 - 16t_r}}{8}$$



The accompanying figure depicts the behavior of $\Psi_r\left(m_r\right)$ for different values of t_r.

For $t_r > 9/16$, there is only one minimum $m_r^* = 0$.

For $0 < \bar{t}_r < t_r < 9/16$, there are two minima, but $\Psi_r\left(m_r^*\right) > \Psi_r(0) = 0$.

For $0 < t_r = \bar{t}_r, \Psi_r\left(m_r^*\right) = \Psi_r(0) = 0$.

For $0 < t_r < \bar{t}_r, \Psi_r\left(m_r^*\right) < \Psi_r(0) = 0$.

The discontinuous transition occurs when the local minimum at $m_r^* < 0$ becomes the absolute minimum. There is a corresponding jump of m_r, from $m_r^* = 0$ to $m_r^* = \bar{m}_r$, where $\bar{m}_r = m_r^*\left(t_r = \bar{t}_r\right)$.

(b)

By writing down the two conditions that $\bar{m}$ and $\bar{t}$ must satisfy at the transition, solve for $\bar{m}$ and $\bar{t}$.
To determine $\bar{m}_r$ and $\bar{t}_r$, we have to simultaneously solve the equations

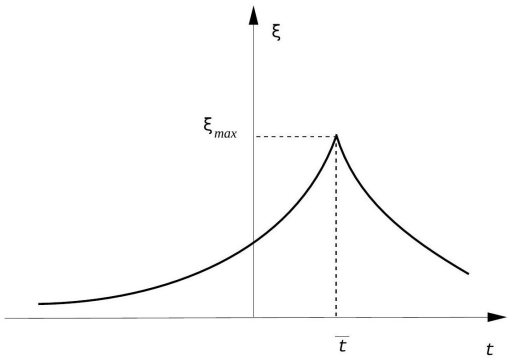
$$\frac{d\Psi_r\left(m_r\right)}{dm_r}=0, \quad \text{and} \quad \Psi_r\left(m_r\right)=\Psi_r(0)=0$$

Excluding the trivial solution $m_r^*=0$, from

$$\begin{cases} t_r+3m_r+4m_r^2=0 \\ \frac{t_r}{2}+m_r+m_r^2=0 \end{cases}$$

we obtain $\bar{t}_r=-\bar{m}_r=1/2$, or in the original units,

$$\bar{t}=\frac{c^2}{2u}, \quad \text{and} \quad \bar{m}=-\frac{c}{2u}.$$



(c)

Recall that the correlation length ξ is related to the curvature of $\Psi(m)$ at its minimum by $K\xi^{-2}=\partial^2\Psi/\left.\partial m^2\right|_{eq.}$ Plot ξ as a function of t.
Likewise, the equilibrium value of $m=m_{eq}$ in the original units equals to

$$m_{eq}=\begin{cases} 0 & \text{for} \quad t>\bar{t}=\frac{c^2}{2u} \\ -\left(\frac{c}{u}\right)\frac{3+\sqrt{9-16ut/c^2}}{8} & \text{for} \quad t<\bar{t} \end{cases}$$

The correlation length ξ, is related to the curvature of $\Psi(m)$ at its equilibrium minimum by

$$K\xi^{-2}=\left.\frac{\partial^2\Psi}{\partial m^2}\right|_{m_{eq}}=t+6cm_{eq}+12um_{eq}^2$$

which is equal to

$$\xi=\begin{cases} \left(\frac{K}{t}\right)^{1/2} & \text{if} \quad t>\bar{t} \\ \left(-\frac{K}{2t+3cm_{eq}}\right)^{1/2} & \text{if} \quad t<\bar{t} \end{cases}$$

(To arrive to the last expression, we have used $\left.d\Psi(m)/\,dm\right|_{m=m_{eq}}=0$.)

$$\xi_{\max}=\xi(\bar{t})=\frac{\sqrt{2Ku}}{c}.$$

A plot of ξ as a function of t is presented here. Note that the correlation length ξ, is finite at the discontinuous phase transition, attaining a maximum value of

Kardar.fld-2.2 Tricritical point

By tuning an additional parameter, a second order transition can be made first order. The special point separating the two types of transitions is known as a tricritical point, and can be studied by examining the Landau-Ginzburg Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H}=\int d^d\mathbf{x}\left[\frac{K}{2}(\nabla m)^2+\frac{t}{2}m^2+um^4+vm^6-hm\right]$$

where u can be positive or negative. For $u<0$, a positive v is necessary to ensure stability.

(a)

By sketching the energy density $\Psi(m)$, for various t, show that in the saddle-point approximation there is a first-order transition for $u < 0$ and $h = 0$.

If we consider $h = 0$, the energy density $\Psi(m)$, for uniform m, is

$$\Psi(m) = \frac{t}{2}m^2 + um^4 + vm^6$$

As in the previous problem, to obtain the extrema of Ψ, let us set the first derivative with respect to m to zero. Again, provided that $t > 0, \Psi(m)$ has a minimum at $m^* = 0$. But the derivative also vanishes for other nonzero values of m as long as certain conditions are satisfied. In order to find them, we have to solve the following equation

$$t + 4um^2 + 6vm^4 = 0$$

from which,

$$m^{*2} = -\frac{u}{3v} \pm \frac{\sqrt{4u^2 - 6tv}}{6v}.$$

Thus, we have real and positive solutions provided that

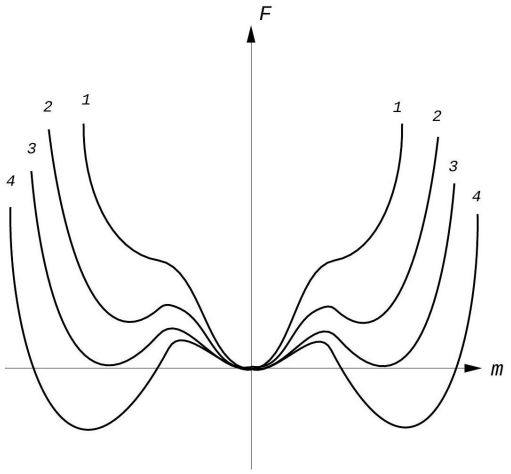
$$u < 0, \quad \text{and} \quad t < \frac{2u^2}{3v}.$$

Under these conditions $\Psi(m)$ has another two minima at

$$m^{*2} = \frac{|u|}{3v} + \frac{\sqrt{4u^2 - 6tv}}{6v}$$

and two maxima at

$$m^{*2} = \frac{|u|}{3v} - \frac{\sqrt{4u^2 - 6tv}}{6v}$$



as depicted in the accompanying figure.

The different behaviors of the function $\Psi(m)$ are as follows:

For $t > 2u^2/3v$, there is only one minimum $m^* = 0$.

For $0 < \bar{t} < t < 2u^2/3v$, there are three minima, but $\Psi(\pm m^*) > \Psi(0) = 0$.

For $0 < t = \bar{t}, \Psi(\pm m^*) = \Psi(0) = 0$.

For $0 < t < \bar{t}, \Psi(\pm m^*) < \Psi(0) = 0$.

There is a thus discontinuous phase transition for $u < 0$, and $t = \bar{t}(u)$.

(b)

Calculate $\bar{t}$ and the discontinuity $\bar{m}$ at this transition.

To determine $\bar{t}$, and $\bar{m} = m^*(t = \bar{t})$, we again have to simultaneously solve the equations

$$\frac{d\Psi(m)}{dm^2} = 0, \quad \text{and} \quad \Psi\left(m^2\right) = \Psi(0) = 0$$

or equivalently,

$$\begin{cases} \frac{t}{2} + 2um^2 + 3vm^4 = 0 \\ \frac{t}{2} + um^2 + vm^4 = 0 \end{cases},$$

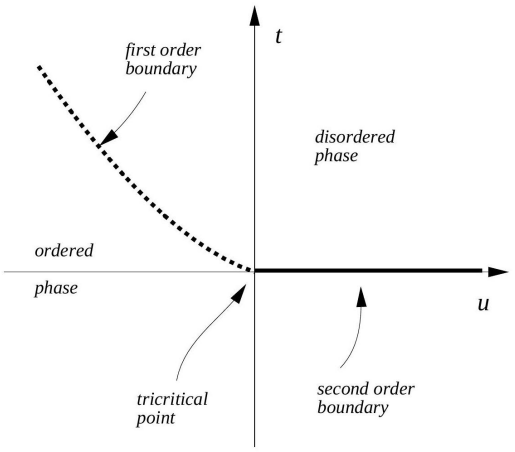
from which we obtain

$$\bar{t} = \frac{u^2}{2v}, \quad \text{and} \quad \bar{m}^2 = -\frac{u}{2v} = \frac{|u|}{2v}$$

(c)

For $h = 0$ and $v > 0$, plot the phase boundary in the (u, t) plane, identifying the phases, and order of the phase transitions.

In the (u, t) plane, the line $t = u^2/2v$ for $u < 0$, is a first-order phase transition boundary. In addition, the line $t = 0$ for $u > 0$, defines a second-order phase transition boundary, as indicated in the accompanying figure.



d)

The special point $u = t = 0$, separating first- and second-order phase boundaries, is a tricritical point. For $u = 0$, calculate the tricritical exponents β, δ, γ, and α, governing the singularities in magnetization, susceptibility, and heat capacity. (Recall: $C \propto t^{-\alpha}$; $\bar{m}(h = 0) \propto t^{\beta}$; $\chi \propto t^{-\gamma}$; and $\bar{m}(t = 0) \propto h^{1/\delta}$.)

For $u = 0$, let us calculate the tricritical exponents α, β, γ, and δ. In order to calculate α and β, we set $h = 0$, so that

$$\Psi(m) = \frac{t}{2}m^2 + vm^6$$

Thus from

$$\left.\frac{\partial \Psi}{\partial m}\right|_{\bar{m}} = \bar{m}\left(t + 6v\bar{m}^4\right) = 0$$

we obtain,

$$\bar{m} = \begin{cases} 0 & \text{for} \quad t > \bar{t} = 0 \\ \left(-\frac{t}{6v}\right)^{1/4} & \text{for} \quad t < 0 \end{cases},$$

resulting in,

$$\bar{m}(h = 0) \propto t^{\beta}, \quad \text{with} \quad \beta = \frac{1}{4}.$$

The corresponding free energy density scales as

$$\Psi(\bar{m}) \sim \bar{m}^6 \propto (-t)^{3/2}$$

The tricritical exponent α characterizes the non-analytic behavior of the heat capacity $C \sim \left(\partial^2\Psi/\partial T^2\right)\big|_{h=0,\bar{m}}$, and since $t \propto (T - T_c)$,

$$C \sim \left.\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}\right|_{h=0,\bar{m}} \propto t^{-\alpha}, \quad \text{with} \quad \alpha = \frac{1}{2}$$

To calculate the tricritical exponent δ, we set $t = 0$ while keeping $h \neq 0$, so that

$$\Psi(m) = vm^6 - hm.$$

Thus from

$$\left.\frac{\partial \Psi}{\partial m}\right|_{\bar{m}} = 6v\bar{m}^5 - h = 0,$$

we obtain,

$$\bar{m} \propto h^{1/\delta}, \quad \text{with} \quad \delta = 5.$$

Finally, for $h \neq 0$ and $t \neq 0$,

$$\left.\frac{\partial \Psi}{\partial m}\right|_{\bar{m}} = t\bar{m} + 6v\bar{m}^5 - h = 0$$

so that the susceptibility scales as

$$\chi = \left.\frac{\partial \bar{m}}{\partial h}\right|_{h=0} \propto |t|^{-1}, \quad \text{for both} \quad t < 0 \quad \text{and} \quad t > 0$$

i.e. with the exponents $\gamma_{\pm} = 1$.

Kardar.fld-2.3 Transverse susceptibility

An n-component magnetization field $\vec{m}(\mathbf{x})$ is coupled to an external field $\vec{h}$ through a term $-\int d^d\mathbf{x}\vec{h}\cdot\vec{m}(\mathbf{x})$ in the Hamiltonian $\beta\mathcal{H}$. If $\beta\mathcal{H}$ for $\vec{h} = 0$ is invariant under rotations of $\vec{m}(\mathbf{x})$; then the free energy density ($f = -\ln Z/V$) only depends on the absolute value of $\vec{h}$; i.e. $f(\vec{h}) = f(h)$, where $h = |\vec{h}|$.

(a)

Show that $m_\alpha = \left\langle \int d^d\mathbf{x} m_\alpha(\mathbf{x}) \right\rangle / V = -h_\alpha f'(h)/h$.
The magnetic work is the product of the magnetic field and the magnetization density, and appears as the argument of the exponential weight in the (Gibbs) canonical ensemble. We can thus can "lower" the magnetization $M = \int d^d x m_\alpha(\mathbf{x})$ "inside the average" by taking derivatives of the (Gibbs) partition function with respect to h_α, as

$$\begin{aligned} m_\alpha &= \frac{1}{V}\left\langle \int d^d x m_\alpha(\mathbf{x}) \right\rangle = \frac{1}{V}\frac{\int \mathcal{D}\mathbf{m}(\mathbf{x}) \left(\int d^d x' m_\alpha(\mathbf{x}')\right) e^{-\beta\mathcal{H}}}{\int \mathcal{D}\mathbf{m}(\mathbf{x}) e^{-\beta\mathcal{H}}} \\ &= \frac{1}{V}\frac{1}{Z}\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial h_\alpha}\int \mathcal{D}\mathbf{m}(\mathbf{x}) e^{-\beta\mathcal{H}} = \frac{1}{\beta V}\frac{\partial}{\partial h_\alpha}\ln Z = -\frac{\partial f}{\partial h_\alpha}. \end{aligned}$$

For an otherwise rotationally symmetric system, the (Gibbs) free energy depends only on the magnitude of $\mathbf{h}$, and using

$$\frac{\partial h}{\partial h_\alpha} = \frac{\partial \sqrt{h_\beta h_\beta}}{\partial h_\alpha} = \frac{1}{2}\frac{2\delta_{\alpha\beta}h_\beta}{\sqrt{h_\beta h_\beta}} = \frac{h_\alpha}{h},$$

we obtain

$$m_\alpha = -\frac{\partial f}{\partial h_\alpha} = -\frac{df}{dh}\frac{\partial h}{\partial h_\alpha} = -f'\frac{h_\alpha}{h}.$$

(b)

Relate the susceptibility tensor $\chi_{\alpha\beta} = \partial m_\alpha/\partial h_\beta$, to $f''(h), \vec{m}$, and $\vec{h}$.
The susceptibility tensor is now obtained as

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta} &= \frac{\partial m_\alpha}{\partial h_\beta} = \frac{\partial}{\partial h_\beta}\left(-\frac{h_\alpha}{h}f'(h)\right) = -\frac{\partial h_\alpha}{\partial h_\beta}\frac{1}{h}f' - \frac{\partial h^{-1}}{\partial h_\beta}h_\alpha f' - \frac{h_\alpha}{h}\frac{\partial f'}{\partial h_\beta} \\ &= -\left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{h_\alpha h_\beta}{h^2}\right)\frac{f'}{h} - \frac{h_\alpha h_\beta}{h^2}f''. \end{aligned}$$

In order to express f' in terms of the magnetization, we take the magnitude of the result of part (a),

$$m = |f'(h)| = -f'(h),$$

from which we obtain

$$\chi_{\alpha\beta} = \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{h_\alpha h_\beta}{h^2}\right)\frac{m}{h} + \frac{h_\alpha h_\beta}{h^2}\frac{dm}{dh}.$$

(c)

Show that the transverse and longitudinal susceptibilities are given by $\chi_t = m/h$ and $\chi_\ell = -f''(h)$; where m is the magnitude of $\vec{m}$. - Since the matrix $\left(\delta_{\alpha\beta} - h_\alpha h_\beta/h^2\right)$ removes the projection of any vector along the magnetic field, we conclude

$$\begin{cases} \chi_\ell = -f''(h) = \frac{dm}{dh} \\ \chi_t = \frac{m}{h} \end{cases}.$$

Alternatively, we can choose the coordinate system such that $h_i = h\delta_{i1} (i = 1, ..., d)$, to get

$$\begin{cases} \chi_\ell = \chi_{11} = \left(\delta_{11} - \frac{h_1 h_1}{h^2}\right)\frac{m}{h} - \frac{h_1 h_1}{h^2} f''(h) = \frac{dm}{dh} \\ \chi_t = \chi_{22} = \left(\delta_{11} - \frac{h_2 h_2}{h^2}\right)\frac{m}{h} - \frac{h_2 h_2}{h^2} f''(h) = \frac{m}{h} \end{cases}.$$

d)

Conclude that χ_t diverges as $\vec{h} \to 0$, whenever there is a spontaneous magnetization. Is there any similar a priori reason for χ_ℓ to diverge?

Provided that $\lim_{h\to 0} m \neq 0$, the transverse susceptibility clearly diverges for $h \to 0$. There is no similar reason, on the other hand, for the longitudinal susceptibility to diverge. In the saddle point approximation of the Landau-Ginzburg model, for example, we have

$$tm + 4um^3 + h = 0$$

implying (since $4um^2 = -t$ at $h = 0$, for $t < 0$) that

$$\chi_\ell|_{h=0} = \left(\frac{dh}{dm}\right)^{-1}\Bigg|_{h=0} = (t - 3t)^{-1}, \quad \text{i.e.} \quad \chi_\ell = \frac{1}{2|\mathrm{t}|},$$

at zero magnetic field, in the ordered phase ($t < 0$).

NOTE: Another, more pictorial approach to this problem is as follows. Since the Hamiltonian is invariant under rotations about $\mathbf{h}, \mathbf{m}$ must be parallel to $\mathbf{h}$, i.e.

$$m_\alpha = \frac{h_\alpha}{h}\varphi(h),$$

where φ is some function of the magnitude of the magnetic field. For simplicity, let $\mathbf{h} = h\mathbf{e}_1$, with $\mathbf{e}_1$ a unit vector, implying that

$$\mathbf{m} = m\mathbf{e}_1 = \varphi(h)\mathbf{e}_1$$

The longitudinal susceptibility is then calculated as

$$\chi_\ell = \left.\frac{\partial m_1}{\partial h_1}\right|_{\mathbf{h}=h\mathbf{e}_1} = \frac{dm}{dh} = \varphi'(h).$$

To find the transverse susceptibility, we first note that if the system is perturbed by a small external magnetic field $\delta h\mathbf{e}_2$, the change in m_1 is, by symmetry, the same for $\delta h > 0$ and $\delta h < 0$, implying

$$m_1\left(h\mathbf{e}_1 + \delta h\mathbf{e}_2\right) = m_1\left(h\mathbf{e}_1\right) + \mathcal{O}\left(\delta h^2\right).$$

Hence

$$\left.\frac{\partial m_1}{\partial h_2}\right|_{\mathbf{h}=h\mathbf{e}_1} = 0$$

Furthermore, since $\mathbf{m}$ and $\mathbf{h}$ are parallel,

$$\frac{m_1\left(h\mathbf{e}_1 + \delta h\mathbf{e}_2\right)}{h} = \frac{m_2\left(h\mathbf{e}_1 + \delta h\mathbf{e}_2\right)}{\delta h}$$

from which

$$m_2\left(h\mathbf{e}_1+\delta h\mathbf{e}_2\right)=\frac{m_1\left(h\mathbf{e}_1\right)}{h}\delta h+\mathcal{O}\left(\delta h^3\right)$$

yielding

$$\chi_t=\left.\frac{\partial m_2}{\partial h_2}\right|_{\mathbf{h}=h\mathbf{e}_1}=\frac{m}{h}$$

13.10.3 Problems about Phase Transitions 3

Kardar.fld-2.4 Superfluid He^4-He^3 mixtures

The superfluid He^4 order parameter is a complex number $\psi(\mathbf{x})$. In the presence of a concentration $c(\mathbf{x})$ of He^3 impurities, the system has the following Landau-Ginzburg energy

$$\beta\mathcal{H}[\psi,c]=\int d^d\mathbf{x}\left[\frac{K}{2}|\nabla\psi|^2+\frac{t}{2}|\psi|^2+u|\psi|^4+v|\psi|^6+\frac{c(\mathbf{x})^2}{2\sigma^2}-\gamma c(\mathbf{x})|\psi|^2\right],$$

with positive K,u and v.

(a)

Integrate out the He^3 concentrations to find the effective Hamiltonian, $\beta\mathcal{H}_{\text{eff}}[\psi]$, for the superfluid order parameter, given by

$$Z=\int\mathcal{D}\psi\exp\left(-\beta\mathcal{H}_{\text{eff}}[\psi]\right)\equiv\int\mathcal{D}\psi\mathcal{D}c\exp(-\beta\mathcal{H}[\psi,c])$$

The integration over $c(\mathbf{x})$ is merely a Gaussian integral, which at each point gives

$$\int dc(\mathbf{x})\exp\left(-\frac{c(\mathbf{x})^2}{2\sigma^2}+\gamma c(\mathbf{x})|\psi|^2\right)\propto\exp\left(+\frac{1}{2}\gamma^2\sigma^2|\psi|^4\right)$$

This modifies the quartic term in the Hamiltonian, resulting in

$$-\beta\mathcal{H}_{\text{eff}}[\psi]=\int d^d\mathbf{x}\left[\frac{K}{2}|\nabla\psi|^2+\frac{t}{2}|\psi|^2+\left(u-\frac{\gamma^2\sigma^2}{2}\right)|\psi|^4+v|\psi|^6\right].$$

(b)

Obtain the phase diagram for $\beta\mathcal{H}_{\text{eff}}[\psi]$ using a saddle point approximation. Find the limiting value of σ^* above which the phase transition becomes discontinuous.

As long as the quartic term is positive, in the saddle point approximation there is a continuous phase transition at $t=0$, separating a disordered phase for $t>0$, and a superfluid phase for $t<0$. The fourth order term becomes negative for $\sigma>\sigma^*=\sqrt{2u}/\gamma$, and the phase transition is then discontinuous.

(c)

The discontinuous transition is accompanied by a jump in the magnitude of ψ. How does this jump vanish as $\sigma\to\sigma^*$?

The saddle point solution minimizes the above energy, leading to

$$t\bar{\psi}+4\tilde{u}\bar{\psi}^3+6v\bar{\psi}^5=0$$

where $\tilde{u}=u-\gamma^2\sigma^2/2\propto(\sigma^*-\sigma)$. At the first order boundary, the resulting energy must equal to that of the disordered phase with $\bar{\psi}=0$, resulting in a second equation

$$\frac{t}{2}\bar{\psi}^2+\tilde{u}\bar{\psi}^4+v\bar{\psi}^6=0$$

Eliminating t between the above two equations gives

$$\bar{\psi}^2=-\frac{\tilde{u}}{2v}\propto(\sigma-\sigma^*)$$

i.e. the discontinuity in $\bar{\psi}$ along the boundary vanishes as $\sqrt{\sigma-\sigma^*}$.

d)

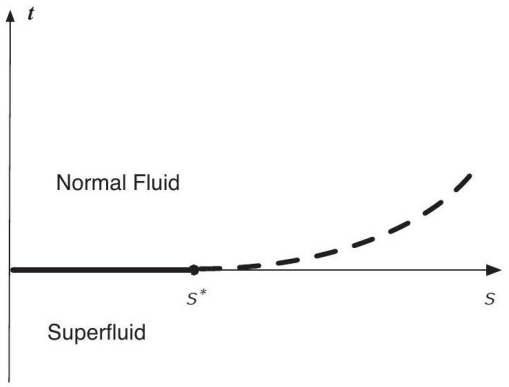
Show that the discontinuous transition is accompanied by a jump in He^3 concentration.
From the initial Gaussian Hamiltonian for $c(\mathbf{x})$, it is easy to see that

$$\langle c(\mathbf{x})\rangle = \gamma\sigma^2|\psi|^2$$

Hence a discontinuity in ψ is necessarily accompanied by a discontinuity in the density $c(\mathbf{x})$. (Note that the ensemble for He^3 is grand canonical, thus allowing this change in density.)

e)

Sketch the phase boundary in the (t,σ) coordinates, and indicate how its two segments join at σ^*.



Using the above value of $\bar{\Psi}^2$ in one of the equations determining the transition point, one finds

$$\bar{t} = -4\left(u - \frac{\sigma^2\gamma^2}{2}\right)\bar{\Psi}^2 - 6v\bar{\Psi}^4 = \frac{\gamma^4}{8v}\left(\sigma^2 - \sigma^{*2}\right)^2,$$

i.e. the discontinuous line joins the continuous portion quadratically, as illustrated in the figure

f)

Going back to the original joint probability for the fields $c(\mathbf{x})$ and $\Psi(\mathbf{x})$, show that $\left\langle c(\mathbf{x}) - \gamma\sigma^2|\Psi(\mathbf{x})|^2\right\rangle = 0$.
By grouping the quadratic forms involving $c(\mathbf{x})$, the joint probability can be written as

$$e^{-\beta\mathcal{H}} = e^{-\int d^d\mathbf{x}\left[\frac{K}{2}|\nabla\Psi|^2 + \frac{t}{2}|\Psi|^2 + \left(u - \frac{\sigma^2\gamma^2}{2}\right)|\Psi|^4 + v|\Psi|^6 + \frac{\left(c(\mathbf{x}) - \gamma\sigma^2|\Psi(\mathbf{x})|^2\right)^2}{2\sigma^2}\right]}.$$

We can change variables to $c'(\mathbf{x}) = c(\mathbf{x}) - \gamma\sigma^2|\Psi(\mathbf{x})|^2$, whose average is clearly zero by symmetry, and hence

$$\langle c(\mathbf{x})\rangle = \gamma\sigma^2\left\langle|\Psi(\mathbf{x})|^2\right\rangle$$

g)

Show that $\langle c(\mathbf{x})c(\mathbf{y})\rangle = \gamma^2\sigma^4\left\langle|\Psi(\mathbf{x})|^2|\Psi(\mathbf{y})|^2\right\rangle$, for $\mathbf{x}\neq\mathbf{y}$.
Since the field $c'(\mathbf{x})$ is not coupled to any other field at a different location in space, $\langle c'(\mathbf{x})c'(\mathbf{y})\rangle = 0$, and $\left\langle c'(\mathbf{x})\left|\Psi(\mathbf{y})^2\right|\right\rangle = 0$. Hence,

$$\langle c(\mathbf{x})c(\mathbf{y})\rangle = \left\langle\left(c'(\mathbf{x}) + \gamma\sigma^2|\Psi(\mathbf{x})|^2\right)\left(c'(\mathbf{y}) + \gamma\sigma^2|\Psi(\mathbf{y})|^2\right)\right\rangle = \gamma^2\sigma^4\left\langle|\Psi(\mathbf{x})|^2|\Psi(\mathbf{y})|^2\right\rangle$$

(h)

Qualitatively discuss how $\langle c(\mathbf{x})c(0)\rangle$ decays with $x = |\mathbf{x}|$ in the disordered phase. - In the disordered phase $\langle \Psi(\mathbf{x})\Psi(0)\rangle$ decays exponentially, as $e^{-x/\xi}$. From the result of the previous part, we expect

$$\langle c(\mathbf{x})c(0)\rangle \sim \gamma^2\sigma^4 \exp\left(-\frac{2x}{\xi}\right).$$

(i) Qualitatively discuss how $\langle c(\mathbf{x})c(0)\rangle$ decays to its asymptotic value in the ordered phase. - In the ordered phase, $\langle \Psi(\mathbf{x})\Psi(0)\rangle \sim 1/x^{d-2}$ due to the Goldstone mode. Hence in $d = 3$ dimensions,

$$\langle c(\mathbf{x})c(0)\rangle \sim 1/x^2$$

Kardar.fld-2.5 Crumpled surfaces

The configurations of a crumpled sheet of paper can be described by a vector field $\vec{r}(\mathbf{x})$, denoting the position in three dimensional space, $\vec{r} = (r_1, r_2, r_3)$, of the point at location $\mathbf{x} = (x_1, x_2)$ on the flat sheet. The energy of each configuration is assumed to be invariant under translations and rotations of the sheet of paper.

(a) Show that the two lowest order (in derivatives) terms in the quadratic part of a Landau-Ginzburg Hamiltonian for this system are:

$$\beta\mathcal{H}_0[\vec{r}] = \sum_{\alpha=1,2}\int d^2\mathbf{x}\left[\frac{t}{2}\partial_\alpha\vec{r}\cdot\partial_\alpha\vec{r} + \frac{K}{2}\partial_\alpha^2\vec{r}\cdot\partial_\alpha^2\vec{r}\right].$$

(b) Write down the lowest order terms (there are two) that appear at the quartic level.

(c) Discuss what happens when t changes sign, assuming that quartic terms provide the required stability (and $K > 0$).

Solution to (a)

Since the energy in the sheet is invariant under translations, it cannot depend on the vector $\vec{r}$, but only on its gradients such as $\partial_\alpha\vec{r}$, and $\partial_\alpha\partial_\beta\vec{r}$. To ensure rotational invariance, each component r_i must be contracted (paired and summed over) with another r_i. Similarly to ensure isotropy in $\mathbf{x} = (x_1, x_2)$, each derivative ∂_α must be paired with another one. Taking advantage of contractions is a good way to find invariants. Thus using the summation notation, and ensuring proper contractions, the lowest order terms in the effective Hamiltonian are

$$\beta\mathcal{H}_0[\vec{r}] = \int d^2\mathbf{x}\left[\frac{t}{2}\partial_\alpha r_i\partial_\alpha r_i + \frac{K}{2}\partial_\alpha\partial_\alpha r_i\partial_\beta\partial_\beta r_i\right].$$

Solution to (b)

- The same procedure allows us to construct 4-th order terms in $\vec{r}$: There should be two r_i, two r_j and derivatives that are contracted. The two possible terms are

$$\beta\mathcal{H}'[\vec{r}] = \int d^2\mathbf{x}\,[u\partial_\alpha r_i\partial_\alpha r_i\partial_\beta r_j\partial_\beta r_j + v\partial_\alpha r_i\partial_\beta r_i\partial_\alpha r_j\partial_\beta r_j]$$

Solution to (c)

The above theory has the same structure as the Landau-Ginzburg Hamiltonian, which a more complicated order parameter ($\partial_\alpha r_i$ in place of m_i). As in the Landau-Ginzburg model, when t become negative, the order parameter is no longer zero, but the weight is maximized for a finite value of $\partial_\alpha r_i$. This implies that the sheet of paper gets stretched along a specific direction. This is known as the crumpling (or uncrumpling) transition. The sheet of paper is in a crumpled state for $t > 0$, while for $t < 0$, it opens up in some arbitrary direction.

BrmLunk-sem.30 Susceptibility of antiferromagnet

Find parallel spin susceptibility in zero magnetic field near the Curie temperature for the easy axis antiferromagnet.

Solution

(???)

The expansion of the thermodynamic potential for the antiferromagnet in the vicinity of the Néel temperature can be written as

$$F = F_0 + AL^2 + BL^4 + D(\boldsymbol{HL})^2 + D'H^2L^2 - \frac{\chi_P}{2}H^2 + \frac{\beta}{2}\left(L_x^2 + L_y^2\right) - \frac{\gamma}{2}\left(H_x^2 + H_y^2\right) - \frac{H^2}{8\pi}$$

Here we assume that $A = a\left(T - T_c\right)$ and $\beta > 0$ (easy axis). Then at $H = 0$, we find

$$L_z = \begin{cases} \sqrt{a\left(T_c - T\right)/(2B)}, & T < T_c \\ 0, & T > T_c \end{cases}$$

The magnetization is given as

$$M = -\frac{H}{4\pi} - \frac{\partial F}{\partial H}$$

For $T > T_c$, in the field parallel to the z axis we find

$$M_z = \chi_z H_z, \quad \chi_z = \chi_p$$

For $T < T_c$, we obtain

$$M_z = \chi_z H_z, \quad \chi_z = \chi_p - 2\left(D + D'\right)L^2 = \chi_p - a\left(D + D'\right)\left(T_c - T\right)/B.$$

BrmLunk-sem.31 Fluctuation of specific heat at $T > T_c$

Compute the fluctuation correction to the specific heat above the transition, $T > T_c$.

Solution

(???)

The effective Hamiltonian that describes fluctuations at $T > T_c$ has the form, cf. Eq. (3.42),

$$\mathscr{H}_{\text{eff}} \approx \mathscr{H}_{\text{eff}}^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{p}} \varphi_{\boldsymbol{p}}\varphi_{-\boldsymbol{p}}\left(bp^2 + T - T_c\right).$$

Here we neglect the quartic term in Eq. (3.42). To calculate the correction to the free energy due to fluctuations, we should evaluate the following integral,

$$e^{-\beta\delta F} = \int \prod_{\boldsymbol{p}} d\varphi_{\boldsymbol{p}} e^{-\beta\mathscr{H}_{\text{eff}}^{(2)}}$$

It is a product of the Gaussian integrals. We note that $\varphi_{\boldsymbol{p}} = \varphi_{-\boldsymbol{p}}^{\dagger}$. The result of calculation becomes (within accuracy of some constant),

$$\delta F = \frac{T}{2}\sum_{\boldsymbol{p}} \ln\left(\frac{bp^2 + T - T_c}{T\pi}\right)$$

To calculate the correction to the specific heat, we differentiate with respect to the temperature,

$$\delta C_P = -T\frac{\partial^2 \delta F}{\partial^2 T} \simeq \frac{T_c^2}{2}\sum_p \frac{1}{\left(bp^2 + T - T_c\right)^2} = \frac{T_c^2 V}{2}\frac{S_d}{(2\pi)^d}\int_0^\infty \frac{dpp^{d-1}}{\left(bp^2 + T - T_c\right)^2}$$
$$= -\frac{T_c^2 V}{2\left(T - T_c\right)^2}\frac{S_d}{(2\pi)^d}\frac{(d-2)\pi}{4\sin\left(\frac{\pi d}{2}\right)}\left(\frac{T - T_c}{b}\right)^{d/2}$$

Here S_d is the area of unit sphere in the d-dimensional space. We note that, for $d > 4$, δC_P vanishes as $T \to T_c$. For $d < 4$, δC_P diverges as the temperature approaches T_c.

BrmLunk-sem.32 Variance of fluctuations of order parameter at $T > T_c$

Find the variance for the fluctuations of the order parameter at $T > T_c$.

Solution

(???)

The effective Hamiltonian that describes fluctuations at $T > T_c$ has the form, cf. Eq. (3.42),

$$\mathscr{H}_{\text{eff}} \approx \mathscr{H}_{\text{eff}}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{p}} \varphi_{\boldsymbol{p}} \varphi_{-\boldsymbol{p}} \left(bp^2 + T - T_c \right).$$

Here we neglect the quartic term in Eq. (3.42). To calculate the correction to the free energy due to fluctuations, we should evaluate the following integral,

$$e^{-\beta \delta F} = \int \prod_{\boldsymbol{p}} d\varphi_{\boldsymbol{p}} e^{-\beta \mathscr{H}_{\text{eff}}^{(2)}}$$

It is a product of the Gaussian integrals. We note that $\varphi_{\boldsymbol{p}} = \varphi^{\dagger}_{-\boldsymbol{p}}$. The result of calculation becomes (within accuracy of some constant),

$$\delta F = \frac{T}{2} \sum_{\boldsymbol{p}} \ln \left(\frac{bp^2 + T - T_c}{T\pi} \right)$$

To calculate the correction to the specific heat, we differentiate with respect to the temperature,

$$\begin{aligned} \delta C_P = -T \frac{\partial^2 \delta F}{\partial^2 T} &\simeq \frac{T_c^2}{2} \sum_{p} \frac{1}{\left(bp^2 + T - T_c \right)^2} = \frac{T_c^2 V}{2} \frac{S_d}{(2\pi)^d} \int_0^{\infty} \frac{dp p^{d-1}}{\left(bp^2 + T - T_c \right)^2} \\ &= -\frac{T_c^2 V}{2 \left(T - T_c \right)^2} \frac{S_d}{(2\pi)^d} \frac{(d-2)\pi}{4 \sin\left(\frac{\pi d}{2} \right)} \left(\frac{T - T_c}{b} \right)^{d/2} \end{aligned}$$

Here S_d is the area of unit sphere in the d-dimensional space. We note that, for $d > 4$, δC_P vanishes as $T \to T_c$. For $d < 4$, δC_P diverges as the temperature approaches T_c.

BrmLunk-ex.55

Find the zero-field spin susceptibility $\chi = \lim_{h \to 0} m/h$ in the paramagnetic phase close to T_c.
(remind the setup!)

Solution

(???)

BrmLunk-ex.56

Describe the hysteresis in $m(h)$ at $T < T_c$.
(remind the setup!)

Solution

(???)

BrmLunk-ex.**57**

(remind the setup!)
Find the magnitude of the jump of the specific heat under constant pressure, C_P, at the transition temperature.

Solution

(???)

BrmLunk-ex.**58**

(remind the setup!)
Compute the spin susceptibility $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$ at zero magnetic field above and below T_c.

Solution

(???)

BrmLunk-ex.**59**

(remind the setup!)
Find the spin susceptibility and the correlation length at $T < T_c$.

Solution

(???)

МФТИ.з.24 Радиус флуктуации

Определить корреляционный радиус флуктуации параметра порядка в нулевом внешнем поле вблизи точки фазового перехода II рода.

Solution

Суть решения в том, что

Вблизи точки перехода II рода в отсутствие внешнего поля:

$$\Omega(\theta, \mu, \eta) \approx \Omega_0(\theta, \mu) + \int \left(at\eta^2 + \frac{b}{2}\eta^4 + c\nabla(\eta)^2 \right) d(V)$$

где $t = \theta - \theta_C, a > 0, b > 0$ При $\theta \to \theta_C - 0$ область разбивается на домены, в которых значение параметра порядка различно. Условие разбиения на такие области означает, что градиентный член в разложении $\Omega(\theta, \mu, \eta)$ сравним с остальными:

$$c\nabla(\eta)^2 \approx c\left(\frac{\delta(\eta)}{R_C}\right)^2 \sim a|t|\delta(\eta)^2$$

$$R_C \sim \sqrt{\frac{c}{a|t|}}$$

Получим оценку для $\Delta(\eta)^2$. При $t < 0$:

$$\Omega(\theta, \mu, \eta) = /h = 0/ = \Omega_0(\theta, \mu) + Vat\eta^2 + \frac{Vb}{2}\eta^4$$

$$\frac{\partial^2(\Omega)}{\partial(\eta)^2} = \frac{\partial^2}{\partial(\eta)^2}\left(\Omega_0(\theta, \mu) + \mathrm{Vat}\,\eta^2 + \frac{Vb}{2}\eta^4\right) = 2Vat + 6Vb\eta^2$$

$$\left.\frac{\partial^2(\Omega)}{\partial(\eta)^2}\right|_{\eta=\eta_0} = 2Vat + 6Vb\eta_0^2 = /\eta_0^2 = \frac{a|t|}{b}/ = 2Vat + 6Vb\frac{a|t|}{b} = 2Va(t-3t) = 4Va|t| = \frac{V}{\chi}$$

$$\Delta(\Omega) = \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2(\Omega)}{\partial(\eta)^2}\right|_{\eta=\eta_0} \Delta(\eta)^2 = \frac{\Delta(\eta)^2}{2\chi}V = /\frac{1}{\chi} = 4a|t|/ = 2Va|t|\Delta(\eta)^2$$

По принципу Больцмана:

$$w(\eta) \propto \exp\left(-\frac{\Delta(\Omega)}{\theta}\right) = /\Delta(\Omega) = 2Va|t|\Delta(\eta)^2/ = \exp\left(-\frac{2Va|t|\Delta(\eta)^2}{\theta}\right)$$

$$\overline{\Delta(\eta)^2} = \frac{\theta_C\chi}{V} = /\frac{1}{\chi} = 4a|t|/ = \frac{\theta_C}{4a|t|V}$$

Подставляем $V \sim R_C^3$:

$$\overline{\Delta(\eta)^2} = \frac{\theta_C}{4a|t|V} \sim \frac{\theta_C}{a|t|}\left(\frac{a|t|}{c}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{\theta_C(a|t|)^{\frac{1}{2}}}{c^{\frac{3}{2}}}$$

Лобавка к Ω - потенциалу, обусловленная флуктуациями параметра порядка, равна

$$\Delta(\Omega) = 2Va|t|\overline{\Delta(\eta)^2} \sim 2Va|t|\frac{\theta_C(a|t|)^{\frac{1}{2}}}{c^{\frac{3}{2}}} \sim \frac{V\theta_C(a|t|)^{\frac{3}{2}}}{c^{\frac{3}{2}}}$$

Флуктуационная поправка:

$$\Delta(C) = \left|\theta\frac{\partial^2(\Delta(\Omega))}{\partial(\theta)^2}\right| \sim \theta\frac{\partial^2}{\partial(\theta)^2}\left(\frac{V\theta_C(a|t|)^{\frac{3}{2}}}{c^{\frac{3}{2}}}\right) = V\theta_C\left(\frac{a}{c}\right)^{\frac{3}{2}}\theta\frac{3}{4}\frac{1}{|t|^{\frac{1}{2}}} \sim \left(\frac{a}{c}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V\theta_C^2}{|t|^{\frac{1}{2}}}$$

13.10.4 Problems about Phase Transitions 4: Small Problems

HSE.2024.middle-3/4-exam.**3a/5**

При условии наличия масштабной инвариантности, для случая сильных магнитных полей $h \gg h_t \sim |t|^{\beta+\gamma}$ выразить восприимчивость χ через корреляционную длину. Ответ выразить через показатель δ.
Напоминание: Определение критических индексов:

$$\xi \sim |t|^{-\nu}, \quad \xi \sim h^{-\mu}, \quad \varphi \sim (-t)^{\beta}, \quad \varphi \sim h^{1/\delta}, \quad \chi \sim |t|^{-\gamma}$$

и соотношение между индексами, следующее из масштабной инвариантности $\mu d = 1 + 1/\delta$.

Solution

HSE.2024.middle-3/4-exam.**3b/5**

При условии наличия масштабной инвариантности, для случая сильных магнитных полей $h \gg h_t \sim |t|^{\beta+\gamma}$ выразить намагниченность φ через корреляционную длину. Ответ выразить через показатель δ.
Напоминание: Определение критических индексов:

$$\xi \sim |t|^{-\nu}, \quad \xi \sim h^{-\mu}, \quad \varphi \sim (-t)^{\beta}, \quad \varphi \sim h^{1/\delta}, \quad \chi \sim |t|^{-\gamma}$$

и соотношение между индексами, следующее из масштабной инвариантности $\mu d = 1 + 1/\delta$.

Solution

HSE.2024.middle-3/4-exam.**4a/5**

Найти зависимость обменной энергии одиночного вихря в XY модели от размера системы, если вихрь описывается анзацем $\theta = \operatorname{arctg}\left[\sqrt{y^2+a^2}/\sqrt{x^2+a^2}\right]$.

Напоминание: Обменная энергия в XY модели описывается как $E = (J/2)\int d^2\boldsymbol{r}(\nabla\theta)^2$.

Solution

HSE.2024.middle-3/4-exam.**4b/5**

Найти зависимость обменной энергии одиночного вихря в XY модели от размера системы, если вихрь описывается анзацем $\theta = \ln\sqrt{x^2+y^2+a^2}$.

Напоминание: Обменная энергия в XY модели описывается как $E = (J/2)\int d^2\boldsymbol{r}(\nabla\theta)^2$.

Solution

HSE.2024.middle-3/4-exam.**5a/5**

Свободная энергия (на единицу площади) двумерного кристалла может быть записана в виде разложения Ландау

$$F = \sum_{a=x,y} r_a\varepsilon_a + \frac{1}{2}\sum_{a,b=x,y}\varepsilon_a c_{ab}\varepsilon_b$$

Здесь r_a - натяжение мембраны, $c_{xx} > 0, c_{yy}, c_{xy} = c_{yx} > 0$ - упругие модули. Считая выполненным условие $c_{xx}c_{yy} - c_{xy}^2 > 0$, определить фазовую диаграмму модели на плоскости $\{r_x, r_y\}$ и найти области существования плоской фазы, в которой оба параметра деформации отличны от нуля $\varepsilon_x > 0$ и $\varepsilon_y > 0$.

Solution

HSE.2024.middle-3/4-exam.**5b/5**

Свободная энергия (на единицу площади) двумерного кристалла может быть записана в виде разложения Ландау

$$F = \sum_{a=x,y} r_a\varepsilon_a + \frac{1}{2}\sum_{a,b=x,y}\varepsilon_a c_{ab}\varepsilon_b$$

Здесь r_a - натяжение мембраны, $c_{xx} > 0, c_{yy}, c_{xy} = c_{yx} > 0$ - упругие модули. Считая выполненным условие $c_{xx}c_{yy} - c_{xy}^2 > 0$, определить фазовую диаграмму модели на плоскости $\{r_x, r_y\}$ и найти области существования трубочных фаз, в которых $\varepsilon_x > 0$, а $\varepsilon_y = 0$ и наоборот.

Solution

13.10.5 Problems about Fluctuations of Statistical Fields 1

Kardar.fld-3.1 Spin waves

In the XY model of $n = 2$ magnetism, a unit vector $\vec{s} = (s_x, s_y)$ (with $s_x^2 + s_y^2 = 1$) is placed on each site of a d-dimensional lattice. There is an interaction that tends to keep nearest-neighbors parallel, i.e. a Hamiltonian

$$-\beta\mathcal{H} = K\sum_{<ij>}\vec{s}_i\cdot\vec{s}_j$$

The notation $\langle ij\rangle$ is conventionally used to indicate summing over all nearest-neighbor pairs (i, j).

(a)

Rewrite the partition function $Z = \int\prod_i d\vec{s}_i\exp(-\beta\mathcal{H})$, as an integral over the set of angles $\{\theta_i\}$ between the spins $\{\vec{s}_i\}$ and some arbitrary axis.

The partition function is

$$Z = \int\prod_i d^2\vec{s}_i\exp\left(K\sum_{\langle ij\rangle}\vec{s}_i\cdot\vec{s}_j\right)\delta\left(\vec{s}_i^2 - 1\right)$$

Since $\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j = \cos(\theta_i - \theta_j)$, and $d^2\vec{s}_i = ds_i d\theta_i s_i = d\theta_i$, we obtain

$$Z = \int \prod_i d\theta_i \exp\left(K \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j)\right)$$

(b)

At low temperatures ($K \gg 1$), the angles $\{\theta_i\}$ vary slowly from site to site. In this case expand $-\beta\mathcal{H}$ to get a quadratic form in $\{\theta_i\}$.
Expanding the cosines to quadratic order gives

$$Z = e^{N_b K} \int \prod_i d\theta_i \exp\left(-\frac{K}{2} \sum_{\langle ij \rangle} (\theta_i - \theta_j)^2\right)$$

where N_b is the total number of bonds. Higher order terms in the expansion may be neglected for large K, since the integral is dominated by $|\theta_i - \theta_j| \approx \sqrt{2/K}$.

(c)

For $d = 1$, consider L sites with periodic boundary conditions (i.e. forming a closed chain). Find the normal modes θ_q that diagonalize the quadratic form (by Fourier transformation), and the corresponding eigenvalues $K(q)$. Pay careful attention to whether the modes are real or complex, and to the allowed values of q. - For a chain of L sites, we can change to Fourier modes by setting

$$\theta_j = \sum_q \theta(q) \frac{e^{iqj}}{\sqrt{L}}$$

Since θ_j are real numbers, we must have

$$\theta(-q) = \theta(q)^*$$

and the allowed q values are restricted, for periodic boundary conditions, by the requirement of

$$\theta_{j+L} = \theta_j, \quad \Rightarrow \quad qL = 2\pi n, \quad \text{with} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm\frac{L}{2}$$

Using

$$\theta_j - \theta_{j-1} = \sum_q \theta(q) \frac{e^{iqj}}{\sqrt{L}} \left(1 - e^{-iq}\right)$$

the one dimensional Hamiltonian, $\beta\mathcal{H} = \frac{K}{2} \sum_j (\theta_j - \theta_{j-1})^2$, can be rewritten in terms of Fourier components as

$$\beta\mathcal{H} = \frac{K}{2} \sum_{q,q'} \theta(q)\theta(q') \sum_j \frac{e^{i(q+q')j}}{L} \left(1 - e^{-iq}\right)\left(1 - e^{-iq'}\right).$$

Using the identity $\sum_j e^{i(q+q')j} = L\delta_{q,-q'}$, we obtain

$$\beta\mathcal{H} = K \sum_q |\theta(q)|^2 [1 - \cos(q)].$$

d)

Generalize the results from the previous part to a d-dimensional simple cubic lattice with periodic boundary conditions.
In the case of a d dimensional system, the index j is replaced by a vector

$$j \mapsto \mathbf{j} = (j_1, ..., j_d),$$

which describes the lattice. We can then write

$$\beta\mathcal{H} = \frac{K}{2}\sum_{\mathbf{j}}\sum_{\alpha}\left(\theta_{\mathbf{j}} - \theta_{\mathbf{j}+\mathbf{e}_\alpha}\right)^2,$$

where $\mathbf{e}_\alpha$'s are unit vectors $\{\mathbf{e}_1 = (1,0,\cdots,0),\cdots,\mathbf{e}_d = (0,\cdots,0,1)\}$, generalizing the one dimensional result to

$$\beta\mathcal{H} = \frac{K}{2}\sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}\theta(\mathbf{q})\theta\left(\mathbf{q}'\right)\sum_{\alpha}\sum_{\mathbf{j}}\frac{e^{i\left(\mathbf{q}+\mathbf{q}'\right)\cdot\mathbf{j}}}{L^d}\left(1-e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{e}_\alpha}\right)\left(1-e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{e}_\alpha}\right).$$

Again, summation over $\mathbf{j}$ constrains $\mathbf{q}$ and $-\mathbf{q}'$ to be equal, and

$$\beta\mathcal{H} = K\sum_{\mathbf{q}}|\theta(\mathbf{q})|^2\sum_{\alpha}\left[1-\cos\left(q_\alpha\right)\right].$$

e)

Calculate the contribution of these modes to the free energy and heat capacity. (Evaluate the classical partition function, i.e. do not quantize the modes.)

With $K(\mathbf{q}) \equiv 2K\sum_{\alpha}\left[1-\cos\left(q_\alpha\right)\right]$,

$$Z = \int\prod_{\mathbf{q}}d\theta(\mathbf{q})\exp\left[-\frac{1}{2}K(\mathbf{q})|\theta(\mathbf{q})|^2\right] = \prod_{\mathbf{q}}\sqrt{\frac{2\pi}{K(\mathbf{q})}},$$

and the corresponding free energy is

$$F = -k_BT\ln Z = -k_BT\left[\text{constant} - \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{q}}\ln K(\mathbf{q})\right],$$

or, in the continuum limit (using the fact that the density of states in $\mathbf{q}$ space is $(L/2\pi)^d$),

$$F = -k_BT\left[\text{ constant } - \frac{1}{2}L^d\int\frac{d^dq}{(2\pi)^d}\ln K(\mathbf{q})\right].$$

As $K \sim 1/T$ at $T\to\infty$, we can write

$$F = -k_BT\left[\text{ constant }' + \frac{1}{2}L^d\ln T\right],$$

and the heat capacity per site is given by

$$C = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\cdot\frac{1}{L^d} = \frac{k_B}{2}.$$

This is because there is one degree of freedom (the angle) per site that can store potential energy.

f)

Find an expression for $\langle\vec{s}_0\cdot\vec{s}_{\mathbf{x}}\rangle = \Re\left\langle\exp\left[i\theta_{\mathbf{x}} - i\theta_0\right]\right\rangle$ by adding contributions from different Fourier modes. Convince yourself that for $|\mathbf{x}|\to\infty$, only $\mathbf{q}\to\mathbf{0}$ modes contribute appreciably to this expression, and hence calculate the asymptotic limit.

We have

$$\theta_{\mathbf{x}} - \theta_{\mathbf{0}} = \sum_{\mathbf{q}}\theta(\mathbf{q})\frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}-1}{L^{d/2}}$$

and by completing the square for the argument of the exponential in $\left\langle e^{i\left(\theta_{\mathbf{x}}-\theta_{\mathbf{0}}\right)}\right\rangle$, i.e. for

$$-\frac{1}{2}K(\mathbf{q})|\theta(\mathbf{q})|^2 + i\theta(\mathbf{q})\frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}-1}{L^{d/2}}$$

it follows immediately that

$$\left\langle e^{i\left(\theta_{\mathbf{x}}-\theta_{\mathbf{0}}\right)}\right\rangle = \exp\left\{-\frac{1}{L^d}\sum_{\mathbf{q}}\frac{\left|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}-1\right|^2}{2K(\mathbf{q})}\right\} = \exp\left\{-\int\frac{d^dq}{(2\pi)^d}\frac{1-\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})}{K(\mathbf{q})}\right\}.$$

For x larger than 1, the integrand has a peak of height $\sim x^2/2K$ at $q = 0$ (as it is seen by expanding the cosines for small argument). Furthermore, the integrand has a first node, as q increases, at $q \sim 1/x$. From these considerations, we can obtain the leading behavior for large x:

In $d = 1$, we have to integrate $\sim x^2/2K$ over a length $\sim 1/x$, and thus

$$\left\langle e^{i(\theta_{\mathbf{x}}-\theta_{\mathbf{0}})} \right\rangle \sim \exp\left(-\frac{|x|}{2K}\right)$$

In $d = 2$, we have to integrate $\sim x^2/2K$ over an area $\sim (1/x)^2$. A better approximation, at large x, than merely taking the height of the peak, is given by

$$\begin{aligned}\int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{1-\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})}{K(\mathbf{q})} &\approx \int \frac{dqd\varphi q}{(2\pi)^2} \frac{1-\cos(qx\cos\varphi)}{Kq^2} \\ &= \int \frac{dqd\varphi}{(2\pi)^2}\frac{1}{Kq} - \int \frac{dqd\varphi}{(2\pi)^2}\frac{\cos(qx\cos\varphi)}{Kq}\end{aligned}$$

or, doing the angular integration in the first term,

$$\int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{1-\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})}{K(\mathbf{q})} \approx \int^{1/|x|} \frac{dq}{2\pi}\frac{1}{Kq} + \text{ subleading in } x$$

resulting in

$$\left\langle e^{i(\theta_{\mathbf{x}}-\theta_{\mathbf{0}})} \right\rangle \sim \exp\left(-\frac{\ln|x|}{2\pi K}\right) = |x|^{-\frac{1}{2\pi K}}, \quad \text{as } x \to \infty$$

In $d \geq 3$, we have to integrate $\sim x^2/2K$ over a volume $\sim (1/x)^3$. Thus, as $x \to \infty$, the x dependence of the integral is removed, and

$$\left\langle e^{i(\theta_{\mathbf{x}}-\theta_{\mathbf{0}})} \right\rangle \to \text{ constant}$$

implying that correlations don't disappear at large x.

The results can also be obtained by noting that the fluctuations are important only for small q. Using the expansion of $K(\mathbf{q}) \approx Kq^2/2$, then reduces the problem to calculation of the Coulomb Kernel $\int d^d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}/q^2$, as described in the preceding chapter.

g)

Calculate the transverse susceptibility from $\chi_t \propto \int d^d\mathbf{x} \langle \vec{s}_0 \cdot \vec{s}_{\mathbf{x}} \rangle_c$. How does it depend on the system size L?

We have

$$\left\langle e^{i(\theta_{\mathbf{x}}-\theta_{\mathbf{0}})} \right\rangle = \exp\left\{-\int \frac{d^d q}{(2\pi)^d}\frac{1-\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})}{K(\mathbf{q})}\right\}$$

and, similarly,

$$\left\langle e^{i\theta_{\mathbf{x}}} \right\rangle = \exp\left\{-\int \frac{d^d q}{(2\pi)^d}\frac{1}{2K(\mathbf{q})}\right\}.$$

Hence the connected correlation function

$$\langle \vec{s}_{\mathbf{x}} \cdot \vec{s}_{\mathbf{0}} \rangle_c = \left\langle e^{i(\theta_{\mathbf{x}}-\theta_{\mathbf{0}})} \right\rangle_c = \left\langle e^{i(\theta_{\mathbf{x}}-\theta_{\mathbf{0}})} \right\rangle - \left\langle e^{i\theta_{\mathbf{x}}} \right\rangle \left\langle e^{i\theta_{\mathbf{0}}} \right\rangle$$

is given by

$$\langle \vec{s}_{\mathbf{x}} \cdot \vec{s}_{\mathbf{0}} \rangle_c = e^{-\int \frac{d^d q}{(2\pi)^d}\frac{1}{K(\mathbf{q})}} \left\{\exp\left[\int \frac{d^d q}{(2\pi)^d}\frac{\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})}{K(\mathbf{q})}\right] - 1\right\}$$

In $d \geq 3$, the x dependent integral vanishes at $x \to \infty$. We can thus expand its exponential, for large x, obtaining

$$\langle \vec{s}_{\mathbf{x}} \cdot \vec{s}_{\mathbf{0}} \rangle_c \sim \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d}\frac{\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})}{K(\mathbf{q})} \approx \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d}\frac{\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})}{Kq^2} = \frac{1}{K}C_d(x) \sim \frac{1}{K|x|^{d-2}}.$$

Thus, the transverse susceptibility diverges as

$$\chi_t \propto \int d^d x \, \langle \vec{s}_{\mathbf{x}} \cdot \vec{s}_{\mathbf{0}} \rangle_c \sim \frac{L^2}{K}$$

(h)

In $d = 2$, show that χ_t only diverges for K larger than a critical value $K_c = 1/(4\pi)$. - In $d = 2$, there is no long range order, $\langle \vec{s}_{\mathbf{x}} \rangle = 0$, and

$$\langle \vec{s}_{\mathbf{x}} \cdot \vec{s}_{\mathbf{0}} \rangle_c = \langle \vec{s}_{\mathbf{x}} \cdot \vec{s}_{\mathbf{0}} \rangle \sim |x|^{-1/(2\pi K)}$$

The susceptibility

$$\chi_t \sim \int^L d^2x |x|^{-1/(2\pi K)}$$

thus converges for $1/(2\pi K) > 2$, for K below $K_c = 1/(4\pi)$. For $K > K_c$, the susceptibility diverges as

$$\chi_t \sim L^{2-2K_c/K}$$

Kardar.fld-3.2 Capillary waves

A reasonably flat surface in d-dimensions can be described by its height h, as a function of the remaining $(d-1)$ coordinates $\mathbf{x} = (x_1, ...x_{d-1})$. Convince yourself that the generalized "area" is given by $\mathcal{A} = \int d^{d-1}\mathbf{x}\sqrt{1+(\nabla h)^2}$. With a surface tension σ, the Hamiltonian is simply $\mathcal{H} = \sigma\mathcal{A}$.

(a)

At sufficiently low temperatures, there are only slow variations in h. Expand the energy to quadratic order, and write down the partition function as a functional integral.

For a surface parametrized by the height function

$$x_d = h\left(x_1, ..., x_{d-1}\right),$$

an area element can be calculated as

$$dA = \frac{1}{\cos\alpha} dx_1 \cdots dx_{d-1}$$

where α is the angle between the d^{th} direction and the normal

$$\vec{n} = \frac{1}{\sqrt{1+(\nabla h)^2}} \left(-\frac{\partial h}{\partial x_1}, ..., -\frac{\partial h}{\partial x_{d-1}}, 1 \right)$$

to the surface $\left(n^2 = 1\right)$. Since, $\cos\alpha = n_d = \left[1+(\nabla h)^2\right]^{-1/2} \approx 1 - \frac{1}{2}(\nabla h)^2$, we obtain

$$\mathcal{H} = \sigma\mathcal{A} \approx \sigma \int d^{d-1}x \left\{ 1 + \frac{1}{2}(\nabla h)^2 \right\},$$

and, dropping a multiplicative constant,

$$Z = \int \mathcal{D}h(\mathbf{x}) \exp\left\{ -\beta\frac{\sigma}{2} \int d^{d-1}x (\nabla h)^2 \right\}.$$

(b)

Use Fourier transformation to diagonalize the quadratic Hamiltonian into its normal modes $\{h_{\mathbf{q}}\}$ (capillary waves).

After changing variables to the Fourier modes,

$$h(\mathbf{x}) = \int \frac{d^{d-1}q}{(2\pi)^{d-1}} h(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}$$

the partition function is given by

$$Z = \int \mathcal{D}h(\mathbf{q}) \exp\left\{ -\beta\frac{\sigma}{2} \int \frac{d^{d-1}q}{(2\pi)^{d-1}} q^2 |h(\mathbf{q})|^2 \right\}$$

(c)

What symmetry breaking is responsible for these Goldstone modes?

By selecting a particular height, the ground state breaks the translation symmetry in the d^{th} direction. The transformation $h(\mathbf{x}) \to h(\mathbf{x}) + \xi(\mathbf{x})$ leaves the energy unchanged if $\xi(\mathbf{x})$ is constant. By continuity, we can have an arbitrarily small change in the energy by varying $\xi(\mathbf{x})$ arbitrarily slowly.

d)

Calculate the height-height correlations $\left\langle (h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{x}'))^2 \right\rangle$.

From

$$h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{x}') = \int \frac{d^{d-1}q}{(2\pi)^{d-1}} h(\mathbf{q}) \left(e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} - e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}'} \right)$$

we obtain

$$\left\langle (h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{x}'))^2 \right\rangle = \int \frac{d^{d-1}q}{(2\pi)^{d-1}} \frac{d^{d-1}q'}{(2\pi)^{d-1}} \langle h(\mathbf{q}) h(\mathbf{q}') \rangle \left(e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} - e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}'} \right) \left(e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{x}} - e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{x}'} \right).$$

The height-height correlations thus behave as

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') &\equiv \left\langle (h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{x}'))^2 \right\rangle \\ &= \frac{2}{\beta\sigma} \int \frac{d^{d-1}q}{(2\pi)^{d-1}} \frac{1 - \cos\left[\mathbf{q}\cdot(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\right]}{q^2} = \frac{2}{\beta\sigma} C_{d-1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \end{aligned}$$

e)

Comment on the form of the result

d)

in dimensions $d = 4, 3, 2$, and 1. - We can now discuss the asymptotic behavior of the Coulomb Kernel for large $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$, either using the results from problem 1

(f), or the exact form given in lectures.

In $d \geq 4, G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \to$ constant, and the surface is flat.

In $d = 3, G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \sim \ln|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$, and we come to the surprising conclusion that there are no asymptotically flat surfaces in three dimensions. While this is technically correct, since the logarithm grows slowly, very large surfaces are needed to detect appreciable fluctuations.

In $d = 2, G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \sim |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$. This is easy to comprehend, once we realize that the interface $h(x)$ is similar to the path $x(t)$ of a random walker, and has similar $(x \sim \sqrt{t})$ fluctuations.

In $d = 1, G(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \sim |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^2$. The transverse fluctuation of the 'point' interface are very big, and the approximations break down as discussed next.

f)

By estimating typical values of ∇h, comment on when it is justified to ignore higher order terms in the expansion for $\mathcal{A}$.

We can estimate $(\nabla h)^2$ as

$$\frac{\left\langle (h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{x}'))^2 \right\rangle}{(\mathbf{x} - \mathbf{x}')^2} \propto |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^{1-d}$$

For dimensions $d \geq d_\ell = 1$, the typical size of the gradient decreases upon coarse-graining. The gradient expansion of the area used before is then justified. For dimensions $d \leq d_\ell$, the whole idea of the gradient expansion fails to be sensible.

Kardar.fld-3.3 Gauge fluctuations in superconductors

The Landau-Ginzburg model of superconductivity describes a complex superconducting order parameter $\Psi(\mathbf{x}) = \Psi_1(\mathbf{x}) + i\Psi_2(\mathbf{x})$, and the electromagnetic vector potential $\vec{A}(\mathbf{x})$, which are subject to a Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H} = \int d^3\mathbf{x} \left[\frac{t}{2}|\Psi|^2 + u|\Psi|^4 + \frac{K}{2} D_\mu \Psi D_\mu^* \Psi^* + \frac{L}{2}(\nabla \times A)^2 \right].$$

The gauge-invariant derivative $D_\mu \equiv \partial_\mu - ieA_\mu(\mathbf{x})$, introduces the coupling between the two fields. (In terms of Cooper pair parameters, $e = e^*c/\hbar, K = \hbar^2/2m^*$.)

(a)

Show that the above Hamiltonian is invariant under the local gauge symmetry:

$$\Psi(\mathbf{x}) \mapsto \Psi(x)\exp(i\theta(\mathbf{x})), \quad \text{and} \quad A_\mu(\mathbf{x}) \mapsto A_\mu(\mathbf{x}) + \frac{1}{e}\partial_\mu\theta$$

Under a local gauge transformation, $\beta\mathcal{H} \longmapsto$

$$\int d^3x \left\{ \frac{t}{2}|\Psi|^2 + u|\Psi|^4 + \frac{K}{2}\left[(\partial_\mu - ieA_\mu - i\partial_\mu\theta)\,\Psi e^{i\theta}\right]\left[(\partial_\mu + ieA_\mu + i\partial_\mu\theta)\,\Psi^* e^{-i\theta}\right] \right.$$
$$\left. + \frac{L}{2}\left(\nabla \times \vec{A} + \nabla \times \frac{1}{e}\nabla\theta\right)^2 \right\}.$$

But this is none other than $\beta\mathcal{H}$ again, since

$$(\partial_\mu - ieA_\mu - i\partial_\mu\theta)\,\Psi e^{i\theta} = e^{i\theta}\,(\partial_\mu - ieA_\mu)\,\Psi = e^{i\theta} D_\mu \Psi$$

and

$$\nabla \times \frac{1}{e}\nabla\theta = 0$$

(b)

Show that there is a saddle point solution of the form $\Psi(\mathbf{x}) = \bar{\Psi}$, and $\vec{A}(\mathbf{x}) = 0$, and find $\bar{\Psi}$ for $t > 0$ and $t < 0$.
The saddle point solutions are obtained from

$$\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta\Psi^*} = 0, \quad \Longrightarrow \quad \frac{t}{2}\Psi + 2u\Psi|\Psi|^2 - \frac{K}{2} D_\mu D_\mu \Psi = 0$$

and

$$\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta A_\mu} = 0, \quad \Longrightarrow \quad \frac{K}{2}\left(-ie\Psi D_\mu^*\Psi^* + ie\Psi^* D_\mu \Psi\right) - L\epsilon_{\alpha\beta\mu}\epsilon_{\alpha\gamma\delta}\partial_\beta\partial_\gamma A_\delta = 0$$

The ansatz $\Psi(\mathbf{x}) = \bar{\Psi}, \vec{A} = 0$, clearly solves these equations. The first equation then becomes

$$t\bar{\Psi} + 4u\bar{\Psi}|\bar{\Psi}|^2 = 0$$

yielding (for $u > 0$) $\bar{\Psi} = 0$ for $t > 0$, whereas $|\bar{\Psi}|^2 = -t/4u$ for $t < 0$.

(c)

For $t < 0$, calculate the cost of fluctuations by setting

$$\begin{cases} \Psi(\mathbf{x}) = (\bar{\Psi} + \phi(\mathbf{x}))\exp(i\theta(\mathbf{x})) \\ A_\mu(\mathbf{x}) = a_\mu(\mathbf{x}), \quad (\text{ with } \partial_\mu a_\mu = 0 \text{ in the Coulomb gauge}) \end{cases}$$

and expanding $\beta\mathcal{H}$ to quadratic order in ϕ, θ, and $\vec{a}$.
For simplicity, let us choose $\bar{\Psi}$ to be real. From the Hamiltonian term

$$D_\mu \Psi D_\mu^* \Psi^* = \left[(\partial_\mu - iea_\mu)\,(\bar{\Psi} + \phi)e^{i\theta}\right]\left[(\partial_\mu + iea_\mu)\,(\bar{\Psi} + \phi)e^{-i\theta}\right]$$

we get the following quadratic contribution

$$\bar{\Psi}^2(\nabla\theta)^2 + (\nabla\phi)^2 - 2e\bar{\Psi}^2 a_\mu \partial_\mu \theta + e^2\bar{\Psi}^2|\vec{a}|^2$$

The third term in the above expression integrates to zero (as it can be seen by integrating by parts and invoking the Coulomb gauge condition $\partial_\mu a_\mu = 0$). Thus, the quadratic terms read

$$\beta\mathcal{H}^{(2)} = \int d^3x \left\{ \left(\frac{t}{2} + 6u\bar{\Psi}^2 \right) \phi^2 + \frac{K}{2}(\nabla\phi)^2 + \frac{K}{2}\bar{\Psi}^2(\nabla\theta)^2 + \frac{K}{2}e^2\bar{\Psi}^2|\vec{a}|^2 + \frac{L}{2}(\nabla\times\vec{a})^2 \right\}.$$

d)

Perform a Fourier transformation, and calculate the expectation values of $\langle|\phi(\mathbf{q})|^2\rangle$, $\langle|\theta(\mathbf{q})|^2\rangle$, and $\langle|\vec{a}(\mathbf{q})|^2\rangle$.
In terms of Fourier transforms, we obtain

$$\beta\mathcal{H}^{(2)} = \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \left(\frac{t}{2} + 6u\bar{\Psi}^2 + \frac{K}{2}q^2 \right) |\phi(\mathbf{q})|^2 + \frac{K}{2}\bar{\Psi}^2 q^2 |\theta(\mathbf{q})|^2 + \frac{K}{2}e^2\bar{\Psi}^2|\vec{a}(\mathbf{q})|^2 + \frac{L}{2}(\mathbf{q}\times\vec{a})^2 \right\}.$$

In the Coulomb gauge, $\mathbf{q} \perp \vec{a}(\mathbf{q})$, and so $[\mathbf{q}\times\vec{a}(\mathbf{q})]^2 = q^2|\vec{a}(\mathbf{q})|^2$. This diagonal form then yields immediately (for $t < 0$)

$$\langle|\phi(\mathbf{q})|^2\rangle = \left(t + 12u\bar{\Psi}^2 + Kq^2\right)^{-1} = \frac{1}{Kq^2 - 2t},$$
$$\langle|\theta(\mathbf{q})|^2\rangle = \left(K\bar{\Psi}^2 q^2\right)^{-1} = -\frac{4u}{Ktq^2}$$
$$\langle|\vec{a}(\mathbf{q})|^2\rangle = 2\left(Ke^2\bar{\Psi}^2 + Lq^2\right)^{-1} = \frac{2}{Lq^2 - Ke^2t/4u} \quad (\text{ä has 2 components}).$$

Note that the gauge field, "mass-less" in the original theory, acquires a "mass" $Ke^2t/4u$ through its coupling to the order parameter. This is known as the Higgs mechanism.

Kardar.fld-3.4 Fluctuations around a tricritical point

As shown in a previous problem, the Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H} = \int d^d\mathbf{x} \left[\frac{K}{2}(\nabla m)^2 + \frac{t}{2}m^2 + um^4 + vm^6 \right],$$

with $u = 0$ and $v > 0$ describes a tricritical point.

(a)

Calculate the heat capacity singularity as $t \to 0$ by the saddle point approximation.
As already calculated in a previous problem, the saddle point minimum of the free energy $\vec{m} = \bar{m}\hat{e}_\ell$, can be obtained from

$$\left.\frac{\partial\Psi}{\partial m}\right|_{\bar{m}} = \bar{m}\left(t + 6v\bar{m}^4\right) = 0$$

yielding,

$$\bar{m} = \begin{cases} 0 & \text{for} \quad t > \bar{t} = 0 \\ \left(-\frac{t}{6v}\right)^{1/4} & \text{for} \quad t < 0 \end{cases}.$$

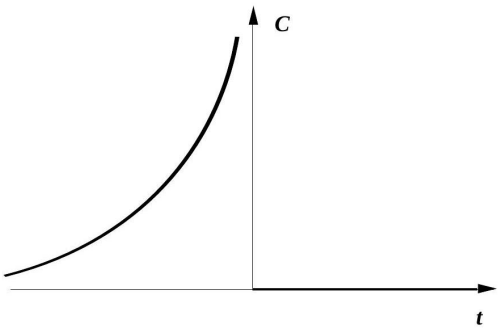
The corresponding free energy density equals to

$$\Psi(\bar{m}) = \frac{t}{2}\bar{m}^2 + v\bar{m}^6 = \begin{cases} 0 & \text{for} \quad t > 0 \\ -\frac{1}{3}\frac{(-t)^{3/2}}{(6v)^{1/2}} & \text{for} \quad t < 0 \end{cases}.$$

Therefore, the singular behavior of the heat capacity is given by

$$C = C_{\text{s.p.}} \sim -T_c \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}\bigg|_{\bar{m}} = \begin{cases} 0 & \text{for} \quad t > 0 \\ \frac{T_c}{4}(-6vt)^{-1/2} & \text{for} \quad t < 0 \end{cases},$$

as sketched in the figure below.



(b)

Include both longitudinal and transverse fluctuations by setting

$$\vec{m}(\mathbf{x}) = (\bar{m} + \phi_\ell(\mathbf{x}))\,\hat{e}_\ell + \sum_{\alpha=2}^{n} \phi_t^\alpha(\mathbf{x})\hat{e}_\alpha$$

and expanding $\beta\mathcal{H}$ to quadratic order in ϕ.
Let us now include both longitudinal and transversal fluctuations by setting

$$\vec{m}(\mathbf{x}) = (\bar{m} + \phi_\ell(\mathbf{x}))\,\hat{e}_\ell + \sum_{\alpha=2}^{n} \phi_t^\alpha(\mathbf{x})\hat{e}_\alpha$$

where $\hat{e}_\ell$ and $\hat{e}_\alpha$ form an orthonormal set of n vectors. Consequently, the free energy $\beta\mathcal{H}$ is a function of ϕ_ℓ and ϕ_t. Since $\bar{m}\hat{e}_\ell$ is a minimum, there are no linear terms in the expansion of $\beta\mathcal{H}$ in ϕ. The contributions of each factor in the free energy to the quadratic term in the expansion are

$$(\nabla\vec{m})^2 \Longrightarrow (\nabla\phi_\ell)^2 + \sum_{\alpha=2}^{n} (\nabla\phi_t^\alpha)^2\,,$$

$$(\vec{m})^2 \Longrightarrow (\phi_\ell)^2 + \sum_{\alpha=2}^{n} (\phi_t^\alpha)^2\,,$$

$$(\vec{m})^6 = \left((\vec{m})^2\right)^3 = \left(\bar{m}^2 + 2\bar{m}\phi_\ell + \phi_\ell^2 + \sum_{\alpha=2}^{n} (\phi_t^\alpha)^2\right)^3 \Longrightarrow 15\bar{m}^4 (\phi_\ell)^2 + 3\bar{m}^4 \sum_{\alpha=2}^{n} (\phi_t^\alpha)^2\,.$$

The expansion of $\beta\mathcal{H}$ to second order now gives

$$\beta\mathcal{H}(\phi_\ell, \phi_t^\alpha) = \beta\mathcal{H}(0,0) + \int d^d\mathbf{x}\Big\{\left[\frac{K}{2}(\nabla\phi_\ell)^2 + \frac{\phi_\ell^2}{2}\left(t + 30v\bar{m}^4\right)\right] + \sum_{\alpha=2}^{n}\left[\frac{K}{2}(\nabla\phi_t^\alpha)^2 + \frac{(\phi_t^\alpha)^2}{2}\left(t + 6v\bar{m}^4\right)\right]\Big\}.$$

We can formally rewrite it as

$$\beta\mathcal{H}(\phi_\ell, \phi_t^\alpha) = \beta\mathcal{H}(0,0) + \beta\mathcal{H}_\ell(\phi_\ell) + \sum_{\alpha=2}^{n} \beta\mathcal{H}_{t_\alpha}(\phi_t^\alpha)$$

where $\beta\mathcal{H}_i(\phi_i)$, with $i = \ell, t_\alpha$, is in general given by

$$\beta\mathcal{H}_i(\phi_i) = \frac{K}{2}\int d^d\mathbf{x}\left[(\nabla\phi_i)^2 + \frac{\phi_i^2}{\xi_i^2}\right]$$

with the inverse correlation lengths

$$\xi_\ell^{-2} = \begin{cases} \frac{t}{K} & \text{for} \quad t > 0 \\ \frac{-4t}{K} & \text{for} \quad t < 0 \end{cases},$$

and

$$\xi_{t_\alpha}^{-2} = \begin{cases} \frac{t}{K} & \text{for} \quad t > 0 \\ 0 & \text{for} \quad t < 0 \end{cases}.$$

As shown in the lectures for the critical point of a magnet, for $t > 0$ there is no difference between longitudinal and transverse components, whereas for $t < 0$, there is no restoring force for the Goldstone modes ϕ_t^α due to the rotational symmetry of the ordered state.

(c)

Calculate the longitudinal and transverse correlation functions.

Since in the harmonic approximation $\beta\mathcal{H}$ turns out to be a sum of the Hamiltonians of the different fluctuating components ϕ_ℓ, ϕ_t^α, these quantities are independent of each other, i.e.

$$\langle \phi_\ell \phi_t^\alpha \rangle = 0, \quad \text{and} \quad \langle \phi_t^\gamma \phi_t^\alpha \rangle = 0 \quad \text{for } \alpha \neq \gamma.$$

To determine the longitudinal and transverse correlation functions, we first express the free energy in terms of Fourier modes, so that the probability of a particular fluctuation configuration is given by

$$\mathcal{P}\left(\{\phi_\ell, \phi_t^\alpha\}\right) \propto \prod_{\mathbf{q},\alpha} \exp\left\{-\frac{K}{2}\left(q^2 + \xi_\ell^{-2}\right)\left|\phi_{\ell,\mathbf{q}}\right|^2\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{K}{2}\left(q^2 + \xi_{t_\alpha}^{-2}\right)\left|\phi_{t,\mathbf{q}}^\alpha\right|^2\right\}.$$

Thus, as it was also shown in the lectures, the correlation function is

$$\langle \phi_\alpha(\mathbf{x})\phi_\beta(0)\rangle = \frac{\delta_{\alpha,\beta}}{VK}\sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}}{\left(q^2 + \xi_\alpha^{-2}\right)} = -\frac{\delta_{\alpha,\beta}}{K} I_d\left(\mathbf{x}, \xi_\alpha\right),$$

therefore,

$$\langle \phi_\ell(\mathbf{x})\phi_\ell(0)\rangle = -\frac{1}{K} I_d\left(\mathbf{x}, \xi_\ell\right)$$

and

$$\left\langle \phi_t^\alpha(\mathbf{x})\phi_t^\beta(0)\right\rangle = -\frac{\delta_{\alpha,\beta}}{K} I_d\left(\mathbf{x}, \xi_{t_\alpha}\right)$$

d)

Compute the first correction to the saddle point free energy from fluctuations.

Let us calculate the first correction to the saddle point free energy from fluctuations. The partition function is

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\beta\mathcal{H}(0,0)} \int \mathcal{D}\phi(\mathbf{x}) \exp\left\{-\frac{K}{2}\int d^d\mathbf{x}\left[(\nabla\phi)^2 + \xi^{-2}\phi^2\right]\right\} \\ &= e^{-\beta\mathcal{H}(0,0)} \int \prod_{\mathbf{q}} d\phi_{\mathbf{q}} \exp\left\{-\frac{K}{2}\sum_{\mathbf{q}}\left(q^2 + \xi^{-2}\right)\phi_{\mathbf{q}}\phi_{\mathbf{q}}^*\right\}, \\ &= \prod_{\mathbf{q}}\left[K\left(q^2 + \xi^{-2}\right)\right]^{-1/2} = \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{q}}\left(Kq^2 + K\xi^{-2}\right)\right\} \end{aligned}$$

and the free energy density equals to

$$\beta f = \frac{\beta\mathcal{H}(0,0)}{V} + \begin{cases} \frac{n}{2}\int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \ln\left(Kq^2 + t\right) & \text{for} \quad t > 0 \\ \frac{1}{2}\int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \ln\left(Kq^2 - 4t\right) + \frac{n-1}{2}\int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \ln\left(Kq^2\right) & \text{for} \quad t < 0 \end{cases}.$$

Note that the first term is the saddle point free energy, and that there are n contributions to the free energy from fluctuations.

e)

Find the fluctuation correction to the heat capacity.
As $C = -T\left(d^2 f/dT^2\right)$, the fluctuation corrections to the heat capacity are given by

$$C - C_{\text{s.p.}} \propto \begin{cases} \frac{n}{2}\int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\left(Kq^2+t\right)^{-2} & \text{for} \quad t>0 \\ \frac{16}{2}\int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\left(Kq^2-4t\right)^{-2} & \text{for} \quad t<0 \end{cases}.$$

These integrals change behavior at $d = 4$. For $d > 4$, the integrals diverge at large $\mathbf{q}$, and are dominated by the upper cutoff $\Delta \simeq 1/a$. That is why fluctuation corrections to the heat capacity add just a constant term on each side of the transition, and the saddle point solution keeps its qualitative form. On the other hand, for $d < 4$, the integrals are proportional to the corresponding correlation length ξ^{4-d}. Due to the divergence of ξ, the fluctuation corrections diverge as

$$C_{fl.} = C - C_{\text{s.p.}} \propto K^{-d/2}|t|^{d/2-2}.$$

f)

By comparing the results from parts (a)and e)for $t < 0$ obtain a Ginzburg criterion, and the upper critical dimension for validity of mean-field theory at a tricritical point.
To obtain a Ginzburg criterion, let us consider $t < 0$. In this region, the saddle point contribution already diverges as $C_{\text{s.p.}} \propto (-vt)^{-1/2}$, so that

$$\frac{C_{fl.}}{C_{s.p.}} \propto (-t)^{\frac{d-3}{2}}\left(\frac{v}{K^d}\right)^{1/2}.$$

Therefore at $t < 0$, the saddle point contribution dominates the behavior of this ratio provided that $d > 3$. For $d < 3$, the mean field result will continue being dominant far enough from the critical point, i.e. if

$$(-t)^{d-3} \gg \left(\frac{K^d}{v}\right), \quad \text{or} \quad |t| \gg \left(\frac{K^d}{v}\right)^{1/(d-3)}.$$

Otherwise, i.e. if

$$|t| < \left(\frac{K^d}{v}\right)^{1/(d-3)}$$

the fluctuation contribution to the heat capacity becomes dominant. The upper critical dimension for the tricritical point is then $d = 3$.

g)

A generalized multicritical point is described by replacing the term vm^6 with $u_{2n}m^{2n}$. Use simple power counting to find the upper critical dimension of this multicritical point. - If instead of the term vm^6 we have a general factor of the form $u_{2n}m^{2n}$, we can easily generalize our results to

$$\bar{m} \propto (-t)^{1/(2n-2)}, \quad \Psi(\bar{m}) \propto (-t)^{n/(n-1)}, \quad C_{s.p.} \propto (-t)^{n/(n-1)-2}.$$

Moreover, the fluctuation correction to the heat capacity for any value of n is the same as before

$$C_{fl.} \propto (-t)^{d/2-2}$$

Hence the upper critical dimension is, in general, determined by the equation

$$\frac{d}{2} - 2 = \frac{n}{n-1} - 2, \quad \text{or} \quad d_u = \frac{2n}{n-1}$$

13.10.6 Problems about Fluctuations of Statistical Fields 2

Kardar.fld-3.5 Coupling to a 'massless' field

Consider an n-component vector field $\vec{m}(\mathbf{x})$ coupled to a scalar field $A(\mathbf{x})$, through the effective Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H} = \int d^d\mathbf{x}\left[\frac{K}{2}(\nabla\vec{m})^2 + \frac{t}{2}\vec{m}^2 + u\left(\vec{m}^2\right)^2 + e^2\vec{m}^2A^2 + \frac{L}{2}(\nabla A)^2\right],$$

with K, L, and u positive.

(a)

Show that there is a saddle point solution of the form $\vec{m}(\mathbf{x}) = \bar{m}\hat{e}_\ell$ and $A(x) = 0$, and find $\bar{m}$ for $t > 0$ and $t < 0$.

The saddle point solution, assuming uniform $\vec{m}(\mathbf{x}) = \bar{m}\hat{e}_\ell$ and $A(x) = \bar{A}$, is

$$\ln Z = -V \min\left[\frac{t}{2}\bar{m}^2 + u\bar{m}^4 + e^2\bar{m}^2\bar{A}^2\right]$$

Since the last term is non-negative, it is minimized for $\bar{A} = 0$, while minimizing with respect to $\bar{m}$ yields

$$\bar{m} = \begin{cases} 0 & \text{for } t > 0 \\ \sqrt{-t/4u} & \text{for } t < 0 \end{cases}.$$

(b)

Sketch the heat capacity $C = \partial^2 \ln Z/\partial t^2$, and discuss its singularity as $t \to 0$ in the saddle point approximation.

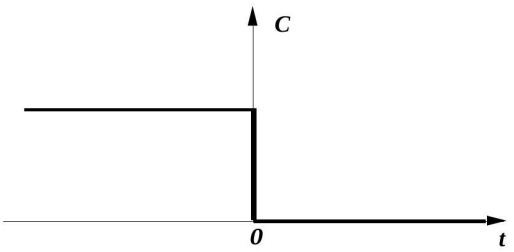
From the saddle point free energy

$$f(t) = -\frac{\ln Z}{V} = \begin{cases} 0 & \text{for } t > 0 \\ -t^2/16u & \text{for } t < 0 \end{cases},$$

we obtain a heat capacity

$$C \propto \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \begin{cases} 0 & \text{for } t > 0 \\ 1/8u & \text{for } t < 0 \end{cases}.$$

The heat capacity has a discontinuity at the transition, corresponding to $\alpha = 0$.



(c)

Include fluctuations by setting

$$\begin{cases} \vec{m}(\mathbf{x}) = (\bar{m} + \phi_\ell(\mathbf{x}))\,\hat{e}_\ell + \phi_t(\mathbf{x})\hat{e}_t \\ A(\mathbf{x}) = a(\mathbf{x}) \end{cases}$$

and expanding $\beta\mathcal{H}$ to quadratic order in ϕ and a.

From $\vec{m}(\mathbf{x}) = (\bar{m} + \phi_\ell(\mathbf{x}))\,\hat{e}_\ell + \phi_t(\mathbf{x})\hat{e}_t$, we obtain

$$\begin{aligned} m^2 &= \bar{m}^2 + 2\bar{m}\phi_\ell + \phi_\ell^2 + \phi_t^2, \\ m^4 &= \bar{m}^4 + 4\bar{m}^3\phi_\ell + 6\bar{m}^2\phi_\ell^2 + 2\bar{m}^2\phi_t^2 + \mathcal{O}\left(\phi^3\right). \end{aligned}$$

After substituting the above (and $A = a$) in $\beta\mathcal{H}$, the linear terms vanish at the minimum, and the second order terms give

$$\begin{aligned} \beta\mathcal{H}_2 = &\int d^d\mathbf{x}\left[\frac{K}{2}\left(\nabla\phi_\ell\right)^2 + \frac{t + 12u\bar{m}^2}{2}\phi_\ell^2\right] + \int d^d\mathbf{x}\left[\frac{K}{2}\left(\nabla\phi_t\right)^2 + \frac{t + 4u\bar{m}^2}{2}\phi_t^2\right] \\ &+ \int d^d\mathbf{x}\left[\frac{L}{2}(\nabla a)^2 + \frac{2e^2\bar{m}^2}{2}a^2\right] + \mathcal{O}\left(\phi^3\right). \end{aligned}$$

d)

Find the correlation lengths ξ_ℓ, and ξ_t, for the longitudinal and transverse components of ϕ, for $t > 0$ and $t < 0$.

The longitudinal and transverse correlation lengths are given by

$$\xi_\ell^{-2} = \frac{t + 12u\bar{m}^2}{K}, \quad \Longrightarrow \quad \xi_\ell = \begin{cases} \sqrt{\frac{K}{t}} & \text{for } t > 0 \\ \sqrt{\frac{-K}{2t}} & \text{for } t < 0 \end{cases},$$

and

$$\xi_t^{-2} = \frac{t + 4u\bar{m}^2}{K}, \quad \Longrightarrow \quad \xi_t = \begin{cases} \sqrt{\frac{K}{t}} & \text{for } t > 0 \\ \infty & \text{for } t < 0 \end{cases}$$

e)

Find the correlation length ξ_a for the fluctuations of the scalar field a, for $t > 0$ and $t < 0$.

The correlation length for the scalar field is

$$\xi_a^{-2} = \frac{2e^2\bar{m}^2}{L}, \quad \Longrightarrow \quad \xi_a = \begin{cases} \infty & \text{for } t > 0 \\ \sqrt{\frac{-2uL}{e^2 t}} & \text{for } t < 0 \end{cases}.$$

f)

Calculate the correlation function $\langle a(\mathbf{x})a(\mathbf{0})\rangle$ for $t > 0$.

Since the gauge field has no correlation length for $t > 0$, we have

$$\langle a(\mathbf{x})a(\mathbf{0})\rangle = \int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \left\langle |a(\mathbf{q})|^2 \right\rangle = \int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \frac{1}{Lq^2} = -\frac{1}{L} C_d(\mathbf{x}).$$

The function $C_d(\mathbf{x})$ satisfies the Coulomb relation $\nabla^2 C_d = \delta^d(\mathbf{x})$. Integrating the above relation over a sphere of radius x in d-dimensions yields

$$S_d x^{d-1} \frac{dC_d}{dx} = 1, \quad C_d(x) = \frac{x^{2-d}}{S_d(2-d)} + c,$$

where $S_d = 2\pi^{d/2}/(d/2-1)$!is the d-dimensional solid angle, and c is a constant of integration. Up to this unknown constant, we thus get

$$\langle a(\mathbf{x})a(\mathbf{0})\rangle = -\frac{x^{2-d}}{LS_d(2-d)}.$$

g)

Compute the correction to the saddle point free energy $\ln Z$, from fluctuations. (You can leave the answer in the form of integrals involving ξ_ℓ, ξ_t, and ξ_a.)

The fluctuation corrections due to the three terms in $\beta\mathcal{H}_2$ are independent, and adding them up (after performing the Gaussian integrals) yields

$$\begin{aligned} -\frac{\ln Z}{V} = {} & \frac{t}{2}\bar{m}^2 + u\bar{m}^4 + \frac{1}{2}\int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \ln\left[K\left(q^2 + \xi_\ell^{-2}\right)\right] \\ & + \frac{1}{2}\int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \ln\left[K\left(q^2 + \xi_t^{-2}\right)\right] + \frac{1}{2}\int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \ln\left[L\left(q^2 + \xi_a^{-2}\right)\right]. \end{aligned}$$

(h)

Find the fluctuation corrections to the heat capacity in (b), again leaving the answer in the form of integrals.

For $t > 0$, the fluctuation corrections to the saddle point come from the 2 components of the field $m \sim \phi$, and the field a, resulting in

$$-\frac{\ln Z(t>0)}{V} = \frac{2}{2}\int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \ln\left(Kq^2 + t\right) + \frac{1}{2}\int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \ln\left(Lq^2\right).$$

For $t<0$, the various terms can be summed to

$$-\frac{\ln Z(t<0)}{V}=-\frac{t^2}{16u}+\frac{1}{2}\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\ln\left(Kq^2-2t\right)$$
$$+\frac{1}{2}\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\ln\left(Kq^2\right)+\frac{1}{2}\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\ln\left(Lq^2-\frac{te^2}{2u}\right).$$

After taking two derivatives with respect to t, we obtain

$$C\propto\frac{1}{V}\frac{\partial^2\ln Z}{\partial t^2}=\begin{cases}\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\frac{1}{(Kq^2+t)^2} & \text{for } t>0\\ \frac{1}{8u}+2\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\frac{1}{Kq^2-2t}+\frac{e^4}{8u^2}\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\frac{1}{\left(Lq^2-\frac{te^2}{2u}\right)^2} & \text{for } t<0\end{cases}.$$

(i) Discuss the behavior of the integrals appearing above schematically, and state their dependence on the correlation length ξ, and cutoff Λ, in different dimensions.

The corrections to the heat capacity depend on the integral

$$I_d(\xi)\equiv\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\frac{1}{\left(q^2+\xi^{-2}\right)^2},$$

which has dimensions of $[q]^{d-4}$. In dimensions $d>4$, the integral is dominated by the upper cut-off Λ, and its leading behavior is proportional to Λ^{d-4}. For $2<d<4$, the integral is convergent as $\Lambda\to\infty$ for finite ξ, and its most singular part scales as ξ^{4-d}, which diverges as $t\to 0$.

(j) What is the critical dimension for the validity of saddle point results, and how is it modified by the coupling to the scalar field?

In dimensions $d\leq 4$, the fluctuation corrections to the saddle point diverge as $\xi\to\infty$. The scalar field fluctuations make an additional contribution, which also diverges for $d\leq 4$, and thus does not modify the upper critical dimension.

Kardar.fld-3.6 Random magnetic fields

Consider the Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H}=\int d^d\mathbf{x}\left[\frac{K}{2}(\nabla m)^2+\frac{t}{2}m^2+um^4-h(\mathbf{x})m(\mathbf{x})\right],$$

where $m(\mathbf{x})$ and $h(\mathbf{x})$ are scalar fields, and $u>0$. The random magnetic field $h(\mathbf{x})$ results from frozen (quenched) impurities that are independently distributed in space. For simplicity $h(\mathbf{x})$ is assumed to be an independent Gaussian variable at each point $\mathbf{x}$, such that

$$\overline{h(\mathbf{x})}=0,\quad\text{and}\quad\overline{h(\mathbf{x})h\left(\mathbf{x}'\right)}=\Delta\delta^d\left(\mathbf{x}-\mathbf{x}'\right)$$

where the over-line indicates (quench) averaging over all values of the random fields. The above equation implies that the Fourier transformed random field $h(\mathbf{q})$ satisfies

$$\overline{h(\mathbf{q})}=0,\quad\text{and}\quad\overline{h(\mathbf{q})h\left(\mathbf{q}'\right)}=\Delta(2\pi)^d\delta^d\left(\mathbf{q}+\mathbf{q}'\right)$$

(a)

Calculate the quench averaged free energy, $\overline{f_{sp}}=\overline{\min\{\Psi(m)\}_m}$, assuming a saddle point solution with uniform magnetization $m(\mathbf{x})=m$. (Note that with this assumption, the random field disappears as a result of averaging and has no effect at this stage.) - Assuming a uniform solution $m(\mathbf{x})=\bar{m}$ to the saddle point of the weight, we obtain

$$\overline{f_{sp}}=-\frac{\overline{\ln Z}}{V}=\min\left[\frac{t}{2}m^2+um^4-m\overline{h(\mathbf{x})}\right]_m.$$

Since the random field averages to zero, the saddle point magnetization is obtained as in the case without random fields as

$$t\bar{m}+4u\bar{m}^3=0,\quad\Rightarrow\quad\bar{m}=\begin{cases}0 & \text{for } t>0\\ \pm\sqrt{-t/4u} & \text{for } t>0\end{cases},\Rightarrow\overline{f_{sp}}=\begin{cases}0 & \text{for } t>0\\ -t^2/16u & \text{for } t>0\end{cases}.$$

(b)

Include fluctuations by setting $m(\mathbf{x}) = \bar{m} + \phi(\mathbf{x})$, and expanding $\beta\mathcal{H}$ to second order in ϕ.
To second order, we find

$$\beta\mathcal{H} = V\overline{f_{sp}} + \int d^d\mathbf{x}\left[\frac{K}{2}(\nabla\phi)^2 + \frac{t+12u\bar{m}^2}{2}\phi^2 - h(\mathbf{x})\phi(\mathbf{x})\right].$$

(c)

Express the energy cost of the above fluctuations in terms of the Fourier modes $\phi(\mathbf{q})$.
In terms of Fourier modes

$$\beta\mathcal{H} = V\overline{f_{sp}} + \frac{K}{2}\int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\left[\left(q^2+\xi^{-2}\right)|\phi(\mathbf{q})|^2 - h(\mathbf{q})\phi(-\mathbf{q})\right],$$

where we have introduced a correlation length ξ such that

$$\frac{K}{\xi^2} = \begin{cases} t & \text{for } t > 0 \\ -2t & \text{for } t > 0 \end{cases}.$$

d)

Calculate the mean $\langle\phi(\mathbf{q})\rangle$, and the variance $\left\langle|\phi(\mathbf{q})|^2\right\rangle_c$, where $\langle\cdots\rangle$ denotes the usual thermal expectation value for a fixed $h(\mathbf{q})$.

For fixed $h(\mathbf{q})$, the probability for fluctuations in amplitudes of the independent Fourier mode is given as a product of Gaussian forms

$$\mathcal{P}[\phi(\mathbf{q})] = \prod_{\mathbf{q}} \exp\left\{-\frac{K\left(q^2+\xi^{-2}\right)}{2}|\phi(\mathbf{q})|^2 - h(\mathbf{q})\phi(-\mathbf{q})\right\}.$$

Hence we can read off the mean and variance of the fluctuations as

$$\langle\phi(\mathbf{q})\rangle = \frac{h(\mathbf{q})}{K\left(q^2+\xi^{-2}\right)}, \quad \text{and} \quad \left\langle|\phi(\mathbf{q})|^2\right\rangle_c = \frac{1}{K\left(q^2+\xi^{-2}\right)}.$$

e)

Use the above results, in conjunction with Eq.(2), to calculate the quench averaged scattering line shape $S(q) = \overline{\langle|\phi(\mathbf{q})|^2\rangle}$.
From the definitions of $S(\mathbf{q})$ and the variance, we get

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) &= \overline{|\langle\phi(\mathbf{q})\rangle|^2} + \overline{\left\langle|\phi(\mathbf{q})|^2\right\rangle_c} = \frac{\overline{|h(\mathbf{q})|^2}}{K^2\left(q^2+\xi^{-2}\right)^2} + \frac{1}{K\left(q^2+\xi^{-2}\right)} \\ &= \frac{\Delta}{K^2\left(q^2+\xi^{-2}\right)^2} + \frac{1}{K\left(q^2+\xi^{-2}\right)} \end{aligned}$$

Note that the result is the sum of a Lorentzian and a squared-Lorentzian. This is a common signature of scattering from random systems.

f)

Perform the Gaussian integrals over $\phi(\mathbf{q})$ to calculate the fluctuation corrections, $\delta f[h(\mathbf{q})]$, to the free energy.

$$\left(\text{Reminder:} \quad \int_{-\infty}^{\infty} d\phi d\phi^* \exp\left(-\frac{K}{2}|\phi|^2 + h^*\phi + h\phi^*\right) = \frac{2\pi}{K}\exp\left(\frac{|h|^2}{2K}\right)\right)$$

Including the Gaussian fluctuations, the partition function is given by

$$Z[h] = e^{-V\overline{f_{sp}}} \prod_{\mathbf{q}\geq 0} \int d\phi(\mathbf{q}) d\phi(\mathbf{q})^* \exp\left[-\frac{K\left(q^2+\xi^{-2}\right)}{2} |\phi(\mathbf{q})|^2 + h(-\mathbf{q})\phi(\mathbf{q}) + h(\mathbf{q})\phi(\mathbf{q})^* \right]$$

where $\phi(\mathbf{q})^* = \phi(-\mathbf{q})$. Hence, for a given configuration of the field h, the fluctuationcorrected free energy is

$$f[h] = -\frac{\ln Z[h]}{V} = \overline{f_{sp}} + \sum_{\mathbf{q}} \left\{ -\frac{1}{2} \ln\left[K\left(q^2+\xi^{-2}\right)\right] + \frac{|h(\mathbf{q})|^2}{2K\left(q^2+\xi^{-2}\right)} \right\}.$$

g)

Use Eq.(2) to calculate the corrections due to the fluctuations in the previous part to the quench averaged free energy $\bar{f}$. (Leave the corrections in the form of two integrals.)

Taking the average of the last result over h gives

$$\bar{f} = \overline{f_{sp}} - \frac{1}{2} \int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \ln\left[K\left(q^2+\xi^{-2}\right)\right] + \frac{\Delta}{2} \int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} \frac{1}{K\left(q^2+\xi^{-2}\right)}$$

(h)

Estimate the singular t dependence of the integrals obtained in the fluctuation corrections to the free energy.

The first integral has dimensions of $[q]^d$, and since the relevant t-dependent momentum is $q_\xi \sim \xi^{-1} \propto \sqrt{t}$, the most singular part of this integral behaves as $t^{d/2}$. The second integral has dimensions of $\left[q^{d-2}\right]$, and by similar reasoning leads to a singular form of $t^{d/2-1}$

(i) Find the upper critical dimension, d_u, for the validity of saddle point critical behavior.

The singular form of the saddle point solution scales as t^2, and we ask if the fluctuation corrections can dominate this singularity. The fluctuation correction that results from random fields (proportional to Δ) is always more important than the standard contribution from thermal fluctuations. The former masks the saddle point singularity if $d/2 - 1 \leq 2$, i.e. for dimensions less that the upper critical dimension of $d_u = 6$.

Kardar.fld-3.7 Long-range interactions

Consider a continuous spin field $\vec{s}(\mathbf{x})$, subject to a long-range ferromagnetic interaction

$$\int d^d\mathbf{x} d^d\mathbf{y} \frac{\vec{s}(\mathbf{x}) \cdot \vec{s}(\mathbf{y})}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|^{d+\sigma}}$$

as well as short-range interactions.

(a)

How is the quadratic term in the Landau-Ginzburg expansion modified by the presence of this long-range interaction? For what values of σ is the long-range interaction dominant? - The Fourier transform of the above interaction gives a quadratic term proportional to $|q|^\sigma$. Such a term is relevant, and dominates the standard q^2 term that arises from shortrange interactions, provided that $\sigma < 2$.

(b)

By estimating the magnitude of thermally excited Goldstone modes (or otherwise), obtain the lower critical dimension d_ℓ below which there is no long-range order.

Goldstone modes are 'massless', and governed by a quadratic term proportional to $|q|^\sigma |\phi(\mathbf{q})|^2$ in the Fourier transformed Hamiltonian. Hence $\left\langle |\phi(\mathbf{q})|^2 \right\rangle \propto |q|^{-\sigma}$, and in real-space

$$\left\langle \phi(\mathbf{x})^2 \right\rangle \propto \int d^d\mathbf{q} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}}{|q|^\sigma}.$$

The above integral diverges with system size for dimensions $d \leq d_\ell = \sigma$. Due to increased stiffness of the Goldstone modes, the lower critical dimension is reduced from 2.

(c)

Find the upper critical dimension d_u, above which saddle point results provide a correct description of the phase transition.

From the above analysis, it is apparent that under a change of scale by a factor of b, the naive dimension of the field is $\zeta = b^{(d-\sigma)/2}$. The quartic term in the Landau Ginzburg equation thus scales as

$$u \to u' = b^{y_u^0} u + \mathcal{O}\left(u^2\right), \quad \text{where} \quad y_u^0 = d - 4 \times \frac{d-\sigma}{2} = 2\sigma - d$$

The upper critical dimension is then identified as $d_u = 2\sigma$, below which the quartic term is relevant, invalidating the results from a Gaussian analysis.

Kardar.fld-3.8 Ginzburg criterion along the magnetic field direction

Consider the Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H} = \int d^d\mathbf{x} \left[\frac{K}{2} (\nabla \vec{m})^2 + \frac{t}{2} \vec{m}^2 + u \left(\vec{m}^2\right)^2 \right],$$

describing an n-component magnetization vector $\vec{m}(\mathbf{x})$, with $u > 0$.

(a)

In the saddle point approximation, the free energy is $f = \min\{\Psi(m)\}_m$. Indicate the resulting phase boundary in the (h, t) plane, and label the phases. (h denotes the magnitude of $\vec{h}$.)

(b)

Sketch the form of $\Psi(m)$ for $t < 0$, on both sides of the phase boundary, and for $t > 0$ at $h = 0$.

(c)

For t and h close to zero, the spontaneous magnetization can be written as $\bar{m} = t^\beta g_m \left(h/t^\Delta\right)$. Identify the exponents β and Δ in the saddle point approximation.

For the remainder of this problem set $t = 0$.

d)

Calculate the transverse and longitudinal susceptibilities at a finite h.

e)

Include fluctuations by setting $\vec{m}(\mathbf{x}) = (\bar{m} + \phi_\ell(\mathbf{x}))\,\hat{e}_\ell + \vec{\phi}_t(\mathbf{x})\hat{e}_t$, and expanding $\beta\mathcal{H}$ to second order in the ϕ s.)$\hat{e}_\ell$ is a unit vector parallel to the average magnetization, and $\hat{e}_t$ is perpendicular to it.)

f)

Calculate the longitudinal and transverse correlation lengths.

g)

Calculate the first correction to the free energy from these fluctuations. (The scaling form is sufficient.)

(h)

Calculate the first correction to magnetization, and to longitudinal susceptibility from the fluctuations. (i) By comparing the saddle point value with the correction due to fluctuations, find the upper critical dimension, d_u, for the validity of the saddle point result.

(j) For $d < d_u$ obtain a Ginzburg criterion by finding the field h_G below which fluctuations are important. (You may ignore the numerical coefficients in h_G, but the dependances on K and u are required.)

13.10.7 Problems about The Scaling Hypothesis

BrmLunk-sem.**33**

(Background??)
Derive the scaling form of the thermodynamic potential and the relations between critical exponents.

Solution

The scaling dimension of thermodynamic potential δF is $\Delta_F = d$. Therefore, one can write,

$$\delta F = t^{d/\Delta_t} f\left(h t^{-\Delta_h/\Delta_t}\right)$$

Using the relation $\varphi = -\frac{\partial F}{\partial h}$, we have $\Delta_\varphi = d - \Delta_h$. Next, using the relation $C_P = T_c \frac{\partial^2 \delta F}{\partial^2 t}$, one can note that (at zero field) $\alpha = 2 - d/\Delta_t$. This leads to the relation $\nu d = 2 - \alpha$. For $t \to 0$, we should have $F \propto t^{d/\Delta t}\left(h t^{-\Delta_h/\Delta_t}\right)^{-\varepsilon}$ since $C_P \propto h^{-\varepsilon}$. Hence we obtain the relation $\alpha\mu = \nu\varepsilon$.

BrmLunk-sem.**34**

(Background??)
Derive RG equations for τ and λ in the case of n-component field φ.

Solution

For the n-component field φ, we have the following effective Hamiltonian,

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}[\varphi] = \frac{1}{2}\int d^d\boldsymbol{r}\left[\tau\varphi^2 + (\nabla\varphi)^2 + \frac{\lambda}{2}\left(\varphi^2\right)^2\right]$$

Our aim is to perform an integral over the modes with the momenta between Λ and $\Lambda' = \Lambda/u$. Splitting on the fast and slow components in the same way as in the lecture, we find the following expression for the effective Hamiltonian,

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\text{eff}}[\varphi] &\approx \mathcal{H}_{\text{eff}}[\underline{\varphi}] + \mathcal{H}^{(0)}_{\text{eff}}[\bar{\varphi}] + \mathcal{H}^{\text{int}}_{\text{eff}} \\
\mathcal{H}_{\text{eff}}[\underline{\varphi}] &= \frac{1}{2}\int d^d\boldsymbol{r}\left[\tau\underline{\varphi}^2 + (\nabla\underline{\varphi})^2 + \frac{\lambda}{2}\left(\underline{\varphi}^2\right)^2\right] \\
\mathcal{H}^{(0)}_{\text{eff}}[\bar{\varphi}] &= \frac{1}{2}\int d^d\boldsymbol{r}\left[\tau\bar{\varphi}^2 + (\nabla\bar{\varphi})^2\right] \\
\mathcal{H}^{\text{int}}_{\text{eff}} &= \frac{\lambda}{4}\int d^d\boldsymbol{r}\left[2\left(\underline{\varphi}^2\right)\left(\bar{\varphi}^2\right) + 4(\underline{\varphi}\bar{\varphi})^2\right]
\end{aligned}$$

We have neglected the terms vanishing due to fast oscillations after integration over the whole space. Also we assume that the fast component $\bar{\varphi}$ is small. So, the term proportional to λ can be omitted in the effective Hamiltonian for $\bar{\varphi}, \mathcal{H}^{(0)}_{\text{eff}}[\bar{\varphi}]$. Now we should take an average over $\mathcal{H}^{(0)}_{\text{eff}}[\bar{\varphi}]$. This produces the correction to $\mathcal{H}_{\text{eff}}[\underline{\varphi}]$. The correction can be written as,

$$e^{-\delta\mathcal{H}_{\text{eff}}[\underline{\varphi}]/T} = \int D[\bar{\varphi}] e^{-\left(\mathcal{H}^{\text{int}}_{\text{eff}} + \mathcal{H}^{(0)}_{\text{eff}}[\bar{\varphi}]\right)/T} \Big/ \int D[\bar{\varphi}] e^{-\mathcal{H}^{(0)}_{\text{eff}}[\bar{\varphi}]/T}$$

Hence, to second order in λ, we find

$$\delta\mathcal{H}_{\text{eff}}\left[\underline{\varphi}\right]=\left\langle\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\text{int}}\right\rangle-\frac{\beta}{2}\left\langle\left\langle\left(\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\text{int}}\right)^{2}\right\rangle\right\rangle.$$

Here $\left\langle\left\langle\left(\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\text{int}}\right)^{2}\right\rangle\right\rangle=\left\langle\left(\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\text{int}}\right)^{2}\right\rangle-\left\langle\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\text{int}}\right\rangle^{2}$. The average of interaction term is given as

$$\left\langle\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\text{int}}\right\rangle=\frac{\lambda(n+2)}{2}\int d^{d}\boldsymbol{r}\underline{\varphi}^{2}G_{\bar{\varphi}}(\mathbf{0})$$

Here $\left\langle\overline{\boldsymbol{\varphi}}_{i}(\boldsymbol{r})\overline{\boldsymbol{\varphi}}_{j}\left(\boldsymbol{r}'\right)\right\rangle=\delta_{ij}G_{\bar{\varphi}}\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'\right)$. The other term can be found as

$$\left\langle\left\langle\left(\mathcal{H}_{\text{eff}}^{\text{int}}\right)^{2}\right\rangle\right\rangle=\frac{\lambda^{2}(n+8)}{2}\int d^{d}\boldsymbol{r}\int d^{d}\boldsymbol{r}'\left(\underline{\varphi}^{2}(\boldsymbol{r})\right)^{2}G_{\bar{\varphi}}^{2}\left(\boldsymbol{r}'\right)$$

Therefore, we reproduce the same expression for $\mathcal{H}_{\text{eff}}\left[\underline{\varphi}\right]+\delta\mathcal{H}_{\text{eff}}\left[\underline{\varphi}\right]$ as for $\mathcal{H}_{\text{eff}}\left[\underline{\varphi}\right]$ but the coupling constants are different,

$$\begin{aligned}\tau\to\tau(l)&=e^{2l}\tau+(n+2)\lambda e^{2l}G_{\bar{\varphi}}(\mathbf{0})\\ \lambda\to\lambda(l)&=e^{(4-d)l}\lambda-(n+8)\beta\lambda^{2}e^{(4-d)l}\int d^{d}\boldsymbol{r}'G_{\bar{\varphi}}^{2}\left(\boldsymbol{r}'\right)\end{aligned}$$

Note here that we have used the same choice of exponent $\rho=(d+2)/2$ as in the Lecture. We remind that $u=e^{l}$. Now we calculate the integrals over the Green's functions,

$$\begin{aligned}G_{\bar{\varphi}}(\mathbf{0})&=\int\frac{d^{d}\boldsymbol{k}}{(2\pi)^{d}}G_{\bar{\varphi}}(\boldsymbol{k})=\frac{S_{d}T}{(2\pi)^{d}}\int_{\Lambda/u}^{\Lambda}\frac{k^{d-1}dk}{k^{2}+\tau}\approx\frac{S_{d}}{(2\pi)^{d}}\frac{T\Lambda^{d}}{\Lambda^{2}+\tau}l\\ \int d^{d}\boldsymbol{r}'G_{\bar{\varphi}}^{2}\left(\boldsymbol{r}'\right)&=\int\frac{d^{d}\boldsymbol{k}}{(2\pi)^{d}}G_{\bar{\varphi}}^{2}(\boldsymbol{k})=\frac{S_{d}T^{2}}{(2\pi)^{d}}\int_{\Lambda/u}^{\Lambda}\frac{k^{d-1}dk}{\left(k^{2}+\tau\right)^{2}}\approx\frac{S_{d}}{(2\pi)^{d}}\frac{T^{2}\Lambda^{d}}{\left(\Lambda^{2}+\tau\right)^{2}}l\end{aligned}$$

Then we substitute this expression into the previous equation. Also we will introduce new notations, $\tilde{\tau}=\tau/\Lambda^{2}$ and $\tilde{\lambda}=\lambda T\Lambda^{d-4}S_{d}/(2\pi)^{d}$. Then, expanding to lowest order in l, we find,

$$\tilde{\tau}(l)=\tilde{\tau}+\left(2\tilde{\tau}+\frac{(n+2)\tilde{\lambda}}{1+\tilde{\tau}}\right)l,\quad\tilde{\lambda}(l)=\tilde{\lambda}+\left((4-d)\tilde{\lambda}-\frac{(n+8)\tilde{\lambda}^{2}}{(1+\tilde{\tau})^{2}}\right)l$$

These relations can be represented in the form of the renormalization group equations,

$$\frac{d\tilde{\tau}}{dl}=2\tilde{\tau}+\frac{(n+2)\tilde{\lambda}}{1+\tilde{\tau}},\quad\frac{d\tilde{\lambda}}{dl}=(4-d)-\frac{(n+8)\tilde{\lambda}^{2}}{(1+\tilde{\tau})^{2}}$$

Kardar.fld-4.1 Scaling in fluids

Near the liquid-gas critical point, the free energy is assumed to take the scaling form $F/N=t^{2-\alpha}g\left(\delta\rho/t^{\beta}\right)$, where $t=\left|T-T_{c}\right|/T_{c}$ is the reduced temperature, and $\delta\rho=\rho-\rho_{c}$ measures deviations from the critical point density. The leading singular behavior of any thermodynamic parameter $Q(t,\delta\rho)$ is of the form t^{x} on approaching the critical point along the isochore $\rho=\rho_{c}$; or $\delta\rho^{y}$ for a path along the isotherm $T=T_{c}$. Find the exponents x and y for the following quantities:

Any homogeneous thermodynamic quantity $Q(t,\delta\rho)$ can be written in the scaling form

$$Q(t,\delta\rho)=t^{x_{Q}}g_{Q}\left(\frac{\delta\rho}{t^{\beta}}\right)$$

Thus, the leading singular behavior of Q is of the form $t^{x_{Q}}$ if $\delta\rho=0$, i.e. along the critical isochore. In order for any Q to be independent of t along the critical isotherm as $t\to0$, the scaling function for a large enough argument should be of the form

$$\lim_{x\to\infty}g_{Q}(x)=x^{x_{Q}/\beta}$$

so that

$$Q(0,\delta\rho)\propto(\delta\rho)^{y_{Q}},\quad\text{with}\quad y_{Q}=\frac{x_{Q}}{\beta}$$

(a)

The internal energy per particle $\langle H\rangle/N$, and the entropy per particle $s = S/N$.
Let us assume that the free energy per particle is

$$f = \frac{F}{N} = t^{2-\alpha} g\left(\frac{\delta\rho}{t^\beta}\right)$$

and that $T < T_c$, so that $\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{T_c}\frac{\partial}{\partial t}$. The entropy is then given by

$$s = -\left.\frac{\partial f}{\partial T}\right|_V = \frac{1}{T_c}\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_\rho = \frac{t^{1-\alpha}}{T_c} g_S\left(\frac{\delta\rho}{t^\beta}\right)$$

so that $x_S = 1-\alpha$, and $y_S = (1-\alpha)/\beta$. For the internal energy, we have

$$f = \frac{\langle\mathcal{H}\rangle}{N} - Ts, \quad \text{or} \quad \frac{\langle\mathcal{H}\rangle}{N} \sim T_c s(1+t) \sim t^{1-\alpha} g_{\mathcal{H}}\left(\frac{\delta\rho}{t^\beta}\right)$$

therefore, $x_{\mathcal{H}} = 1-\alpha$ and $y_{\mathcal{H}} = (1-\alpha)/\beta$.

(b)

The heat capacities $C_V = T\partial s/\,\partial T|_V$, and $C_P = T\partial s/\,\partial T|_P$.
The heat capacity at constant volume

$$C_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V = -\left.\frac{\partial s}{\partial t}\right|_\rho = \frac{t^{-\alpha}}{T_c} g_{C_V}\left(\frac{\delta\rho}{t^\beta}\right),$$

so that $x_{C_V} = -\alpha$ and $y_{C_V} = -\alpha/\beta$.
To calculate the heat capacity at constant pressure, we need to determine first the relation $\delta\rho(t)$ at constant P. For that purpose we will use the thermodynamic identity

$$\left.\frac{\partial\delta\rho}{\partial t}\right|_P = -\frac{\left.\frac{\partial P}{\partial t}\right|_\rho}{\left.\frac{\partial P}{\partial\delta\rho}\right|_t}$$

The pressure P is determined as

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \rho^2\frac{\partial f}{\partial\delta\rho} \sim \rho_c^2 t^{2-\alpha-\beta} g_P\left(\frac{\delta\rho}{t^\beta}\right),$$

which for $\delta\rho \ll t^\beta$ goes like

$$P \propto t^{2-\alpha-\beta}\left(1 + A\frac{\delta\rho}{t^\beta}\right), \quad \text{and consequently} \quad \begin{cases} \left.\frac{\partial P}{\partial t}\right|_\rho \propto t^{1-\alpha-\beta} \\ \left.\frac{\partial P}{\partial\delta\rho}\right|_t \propto t^{2-\alpha-2\beta} \end{cases}.$$

In the other extreme of $\delta\rho \gg t^\beta$,

$$P \propto \delta\rho^{(2-\alpha-\beta)/\beta}\left(1 + B\frac{t}{\delta\rho^{1/\beta}}\right), \quad \text{and} \quad \begin{cases} \left.\frac{\partial P}{\partial t}\right|_\rho \propto \delta\rho^{(1-\alpha-\beta)/\beta} \\ \left.\frac{\partial P}{\partial\delta\rho}\right|_t \propto \delta\rho^{(2-\alpha-2\beta)/\beta} \end{cases},$$

where we have again required that P does not depend on $\delta\rho$ when $\delta\rho \to 0$, and on t if $t \to 0$.
From the previous results, we can now determine

$$\left.\frac{\partial\delta\rho}{\partial t}\right|_P \propto \begin{cases} t^{\beta-1} & \Longrightarrow \delta\rho \propto t^\beta \\ \delta\rho^{(\beta-1)/\beta} & \Longrightarrow t \propto \delta\rho^{1/\beta} \end{cases}.$$

From any of these relationships follows that $\delta\rho \propto t^\beta$, and consequently the entropy is $s \propto t^{1-\alpha}$. The heat capacity at constant pressure is then given by

$$C_P \propto t^{-\alpha}, \quad \text{with} \quad x_{C_P} = -\alpha \quad \text{and} \quad y_{C_P} = -\frac{\alpha}{\beta}.$$

(c)

The isothermal compressibility $\kappa_T = \partial\rho/\,\partial P|_T\,/\rho$, and the thermal expansion coefficient $\alpha = \partial V/\,\partial T|_P\,/V$. Check that your results for parts

(b)

and

(c)

are consistent with the thermodynamic identity $C_P - C_V = TV\alpha^2/\kappa_T$.
The isothermal compressibility and the thermal expansion coefficient can be computed using some of the relations obtained previously

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial P}\bigg|_T = \frac{1}{\rho_c}\frac{\partial P}{\partial\rho}\bigg|_T^{-1} = \frac{1}{\rho_c^3}t^{\alpha+2\beta-2}g_\kappa\left(\frac{\delta\rho}{t^\beta}\right)$$

with $x_\kappa = \alpha + 2\beta - 2$, and $y_\kappa = (\alpha + 2\beta - 2)/\beta$. And

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\bigg|_P = \frac{1}{\rho T_c}\frac{\partial\rho}{\partial t}\bigg|_P \propto t^{\beta-1}$$

with $x_\alpha = \beta - 1$, and $y_\alpha = (\beta - 1)/\beta$. So clearly, these results are consistent with the thermodynamic identity,

$$(C_P - C_V)(t, 0) \propto t^{-\alpha}, \quad \text{or} \quad (C_P - C_V)(0, \delta\rho) \propto \delta\rho^{-\alpha/\beta}$$

and

$$\frac{\alpha^2}{\kappa_T}(t, 0) \propto t^{-\alpha}, \quad \text{or} \quad \frac{\alpha^2}{\kappa_T}(0, \delta\rho) \propto \delta\rho^{-\alpha/\beta}.$$

d)

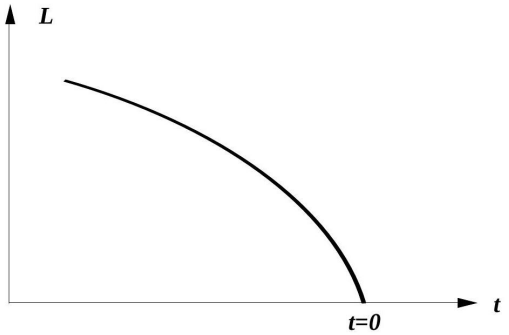
Sketch the behavior of the latent heat per particle L, on the coexistence curve for $T < T_c$, and find its singularity as a function of t.
The latent heat

$$L = T(s_+ - s_-)$$

is defined at the coexistence line, and as we have seen before

$$Ts_\pm = t^{1-\alpha}g_s\left(\frac{\delta\rho_\pm}{t^\beta}\right)$$

The density difference between the two coexisting phases is the order parameter, and vanishes as t^β, as do each of the two deviations $\delta\rho_+ = \rho_c - 1/v_+$and $\delta\rho_- = \rho_c - 1/v_-$ of the gas and liquid densities from the critical critical value. (More precisely, as seen in (b), $\delta\rho|_{P=\text{ constant}} \propto t^\beta$.) The argument of g in the above expression is thus evaluated at



a finite value, and since the latent heat goes to zero on approaching the critical point, we get

$$L \propto t^{1-\alpha}, \quad \text{with} \quad x_L = 1 - \alpha$$

Kardar.fld-4.2 The Ising model

The differential recursion relations for temperature T, and magnetic field h, of the Ising model in $d = 1 + \epsilon$ dimensions are

$$\begin{cases} \frac{dT}{d\ell} = -\epsilon T + \frac{T^2}{2} \\ \frac{dh}{d\ell} = dh \end{cases}$$

(a)

Sketch the renormalization group flows in the (T, h) plane (for $\epsilon > 0$), marking the fixed points along the $h = 0$ axis.

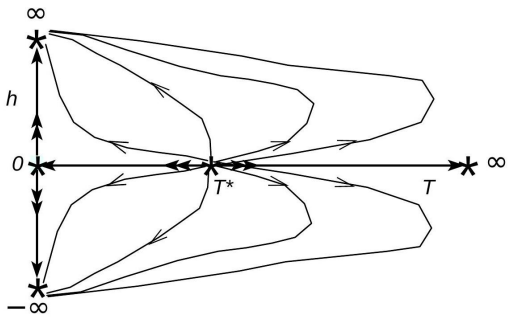
The fixed points of the flow occur along the $h = 0$ axis, which is mapped to itself under RG. On this axis, there are three fixed points: (i) $T^* = 0$, is the stable sink for the low temperature phase. (ii) $T^* \to \infty$, is the stable sink for the high temperature phase. (iii) There is a critical fixed point at $(T^* = 2\epsilon, h^* = 0)$, which is unstable. All fixed points are unstable in the field direction.

(b)

Calculate the eigenvalues y_t and y_h, at the critical fixed point, to order of ϵ.

Linearizing $T = T^* + \delta T$, around the critical fixed point yields

$$\begin{cases} \frac{d\delta T}{d\ell} = -\epsilon \delta T + T^* \delta T = \epsilon \delta T \\ \frac{dh}{d\ell} = (1+\epsilon)h \end{cases} , \Longrightarrow \begin{cases} y_t = +\epsilon \\ y_h = 1 + \epsilon \end{cases}$$



(c)

Starting from the relation governing the change of the correlation length ξ under renormalization, show that $\xi(t, h) = t^{-\nu} g_\xi \left(h/|t|^\Delta \right)$ (where $t = T/T_c - 1$), and find the exponents ν and Δ.

Under rescaling by a factor of b, the correlation length is reduced by b, resulting in the homogeneity relation

$$\xi(t, h) = b\xi \left(b^{y_t} t, b^{y_h} h \right)$$

Upon selecting a rescaling factor such that $b^{y_t} t \sim 1$, we obtain

$$\xi(t, h) = t^{-\nu} g_\xi \left(h/|t|^\Delta \right)$$

with

$$\nu = \frac{1}{y_t} = \frac{1}{\epsilon}, \quad \text{and} \quad \Delta = \frac{y_h}{y_t} = \frac{1}{\epsilon} + 1$$

d)

Use a hyperscaling relation to find the singular part of the free energy $f_{\text{sing.}}(t, h)$, and hence the heat capacity exponent α.

According to hyperscaling

$$f_{\text{sing.}}(t, h) \propto \xi(t, h)^{-d} = t^{d/y_t} g_f \left(h/|t|^\Delta \right).$$

Taking two derivatives with respect to t leads to the heat capacity, whose singularity for $h = 0$ is described by the exponent

$$\alpha = 2 - d\nu = 2 - \frac{1+\epsilon}{\epsilon} = -\frac{1}{\epsilon} + 1.$$

e)

Find the exponents β and γ for the singular behaviors of the magnetization and susceptibility, respectively. The magnetization is obtained from the free energy by

$$m = -\left.\frac{\partial f}{\partial h}\right|_{h=0} \sim |t|^{\beta}, \quad \text{with} \quad \beta = \frac{d-y_h}{y_t} = 0$$

(There will be corrections to β at higher orders in ϵ.) The susceptibility is obtained from a derivative of the magnetization, or

$$\chi = -\left.\frac{\partial^2 f}{\partial h^2}\right|_{h=0} \sim |t|^{-\gamma}, \quad \text{with} \quad \gamma = \frac{2y_h - d}{y_t} = \frac{1+\epsilon}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} + 1$$

f)

Starting the relation between susceptibility and correlations of local magnetizations, calculate the exponent η for the critical correlations $\left(\langle m(\mathbf{0})m(\mathbf{x})\rangle \sim |\mathbf{x}|^{-(d-2+\eta)}\right)$.
The magnetic susceptibility is related to the connected correlation function via

$$\chi = \int d^d\mathbf{x}\langle m(\mathbf{0})m(\mathbf{x})\rangle_c$$

Close to criticality, the correlations decay as a power law $\langle m(\mathbf{0})m(\mathbf{x})\rangle \sim |\mathbf{x}|^{-(d-2+\eta)}$, which is cut off at the correlation length ξ, resulting in

$$\chi \sim \xi^{(2-\eta)} \sim |t|^{-(2-\eta)\nu}$$

From the corresponding exponent identity, we find

$$\gamma = (2-\eta)\nu, \quad \Longrightarrow \quad \eta = 2 - y_t\gamma = 2 - 2y_h + d = 2 - d = 1 - \epsilon$$

g)

How does the correlation length diverge as $T \to 0$ (along $h = 0$) for $d = 1$?
For $d = 1$, the recursion relation for temperature can be rearranged and integrated, i.e.

$$\frac{1}{T^2}\frac{dT}{d\ell} = \frac{1}{2}, \quad \Longrightarrow \quad d\left(-\frac{2}{T}\right) = d\ell$$

We can integrate the above expression from a low temperature with correlation length $\xi(T)$ to a high temperature where $1/T \approx 0$, and at which the correlation length is of the order of the lattice spacing, to get

$$-\frac{2}{T} = \ln\left(\frac{\xi}{a}\right) \quad \Longrightarrow \quad \xi(T) = a\exp\left(\frac{2}{T}\right)$$

Kardar.fld-4.3 The nonlinear σ model describes n component unit spins

As we shall demonstrate later, in $d = 2$ dimensions, the recursion relations for temperature T, and magnetic field h, are

$$\begin{cases} \frac{dT}{d\ell} = \frac{(n-2)}{2\pi}T^2 \\ \frac{dh}{d\ell} = 2h \end{cases}$$

(a)

How does the correlation length diverge as $T \to 0$?
We can solve for $d\ell$ in the above two recursion relations, and integrate to obtain ℓ as

$$\begin{cases} d\ell &= \frac{2\pi}{(n-2)}\frac{dT}{T^2}, & \ell &= \frac{2\pi}{(n-2)}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T(\ell)}\right) \\ d\ell &= \frac{dh}{2h}, & \ell &= \frac{1}{2}\ln\left(\frac{h(\ell)}{h}\right) \end{cases}, \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} T(\ell)^{-1} = T^{-1} - \frac{(n-2)\ell}{2\pi} \\ h(\ell) = he^{2\ell} \end{cases}.$$

The correlation length is then obtained from $\left(b = e^{\ell}\right)$

$$\xi(T,h) = e^{\ell}\xi[T(\ell), h(\ell)]$$

Starting from T and h close to zero, renormalize until a value of $T(\ell^*) \sim 1$, which occurs for $\ell^* = 2\pi/[(n-2)T]$, leading to

$$\xi(T,h) = \exp\left[\frac{2\pi}{(n-2)T}\right] g_1\left(h\exp\left[\frac{4\pi}{(n-2)T}\right]\right).$$

(b)

Write down the singular form of the free energy as $T, h \to 0$.
Since $d = 2$, the singular part of the free energy scales as ξ^{-2}, i.e.

$$f_{\text{sing}}(T,h) \propto \xi^{-2} = \exp\left[-\frac{4\pi}{(n-2)T}\right] g_2\left(h\exp\left[\frac{4\pi}{(n-2)T}\right]\right).$$

(c)

How does the susceptibility χ, diverge as $T \to 0$ for $h = 0$?
The susceptibility is obtained from the second derivative of the free energy as

$$\chi = \left.\frac{\partial^2 f}{\partial h^2}\right|_{h=0} \sim \exp\left[\frac{4\pi}{(n-2)T}\right]$$

Kardar.fld-4.4 Coupled scalars

Consider the Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H} = \int d^d\mathbf{x}\left[\frac{t}{2}m^2 + \frac{K}{2}(\nabla m)^2 - hm + \frac{L}{2}\left(\nabla^2\phi\right)^2 + v\nabla m.\nabla\phi\right]$$

coupling two one component fields m and ϕ.

(a) Write $\beta\mathcal{H}$ in terms of the Fourier transforms $m(\mathbf{q})$ and $\phi(\mathbf{q})$.

(b) Construct a renormalization group transformation as in the text, by rescaling distances such that $\mathbf{q}' = b\mathbf{q}$; and the fields such that $m'(\mathbf{q}') = \tilde{m}(\mathbf{q})/z$ and $\phi'(\mathbf{q}') = \tilde{\phi}(\mathbf{q})/y$. Do not evaluate the integrals that just contribute a constant additive term.

(c) There is a fixed point such that $K' = K$ and $L' = L$. Find y_t, y_h and y_v at this fixed point.

d)The singular part of the free energy has a scaling from $f(t,h,v) = t^{2-\alpha}g\left(h/t^{\Delta}, v/t^{\omega}\right)$ for t, h, v close to zero. Find α, Δ, and ω.

e)There is another fixed point such that $t' = t$ and $L' = L$. What are the relevant operators at this fixed point, and how do they scale?

(a)

Since all terms are quadratic, and $\int d^d\mathbf{x}A(\mathbf{x})B(\mathbf{x}) = \int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}A(\mathbf{q})B(-\mathbf{q})$, we can immediately write down

$$\beta\mathcal{H} = \int_0^{\Lambda}\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\left[\frac{t+Kq^2}{2}|m(\mathbf{q})|^2 + \frac{Lq^4}{2}|\phi(\mathbf{q})|^2 + vq^2 m(\mathbf{q})\phi(-\mathbf{q})\right] - hm(\mathbf{q}=0).$$

(b)

For an RG transformation, we subdivide the modes in Fourier space into two parts: One set with $\Lambda/b < |\mathbf{q}| \leq \Lambda$ which we integrate over, and a second set with $0 < |\mathbf{q}| \leq \Lambda/b$ which we keep. Since for this Gaussian Hamiltonian the two sets of modes are not coupled, the integration in trivial, and apart from a constant $V\delta f_b$, we obtain the same Hamiltonian for the retained modes ($\tilde{m}(\mathbf{q})$ and $\tilde{\phi}(\mathbf{q})$) as in the previous part, except that the integration range is now up to Λ/b. The second step of the RG transformation is to remove this difference by the rescaling $\mathbf{q} = \mathbf{q}'/b$. In the third step of RG, we shall renormalize the fields according to $m'(\mathbf{q}') = \tilde{m}(\mathbf{q}')/z$, and $\phi'(\mathbf{q}) = \tilde{\phi}(\mathbf{q}')/y$, to get the final renormalized Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H}' = V\delta f_b + \int_0^{\Lambda} \frac{d^d\mathbf{q}'}{(2\pi)^d} \left[\frac{z^2 b^{-d} t + K z^2 b^{-d-2} q'^2}{2} |m'(\mathbf{q}')|^2 + \frac{L y^2 b^{-d-4} q'^4}{2} |\phi'(\mathbf{q}')|^2 + v z y b^{-d-2} q'^2 m'(\mathbf{q}') \phi'(-\mathbf{q}') \right] - h z m'(\mathbf{q}'=0) .$$

The resulting recursion relations are

$$\begin{cases} t' &= z^2 b^{-d} t \\ K' &= z^2 b^{-d-2} K \\ L' &= y^2 b^{-d-4} L \\ v' &= z y b^{-d-2} v \\ h' &= z h \end{cases} .$$

(c)

We can choose $z^2 = b^{d+2}$ such that $K' = K$, and $y^2 = b^{d+4}$ such that $L' = L$. The recursion relations then become

$$\begin{cases} t' = b^2 t \\ v' = b v \\ h' = b^{1+d/2} h \end{cases} \implies \begin{cases} y_t = 2 \\ y_v = 1 \\ y_h = 1 + d/2 \end{cases}$$

d)

The RG transformation preserves the partition function, and thus

$$\ln Z(t,h,v) = \ln Z(t',h',v') , \quad \implies \quad V f(t,h,v) = V' f(t',h',v')$$

Since $V' = V/b^d$, we get the homogeneous form

$$f(t,h,v) = b^{-d} f(b^{y_t} t, {}^{y_h} h, {}^{y_v} v) .$$

Setting $b^{y_t} t = 1$ with $b = t^{-1/y_t}$, yields

$$f(t,h,v) = t^{-d/y_t} f\left(1, h/t^{y_h/y_t}, v/t^{y_v/y_t}\right) \equiv t^{2-\alpha} g\left(h/t^{\Delta}, v/t^{\omega}\right)$$

with

$$\begin{cases} \alpha = 2 - \frac{d}{y_t} = 2 - \frac{d}{2} \\ \Delta = \frac{y_h}{y_t} = \frac{1}{2} + \frac{d}{4} \\ \omega = \frac{y_v}{y_t} = \frac{1}{2} \end{cases} .$$

e)

We can choose $z^2 = b^d$ such that $t' = t$, and $y^2 = b^{d+4}$ such that $L' = L$. The recursion relations then become

$$\begin{cases} K' = b^{-2} K \\ v' = v \\ h' = b^{d/2} h \end{cases} \implies \begin{cases} y_K = -2 & \text{(irrelevant)} \\ y_v = 0 & \text{(marginal)} \\ y_h = d/2 & \text{(relevant)} \end{cases}$$

13.10.8 Problems about Perturbative Renormalization Group 1

Kardar.fld-5.1 Longitudinal susceptibility

While there is no reason for the longitudinal susceptibility to diverge at the mean-field level, it in fact does so due to fluctuations in dimensions $d < 4$. This problem is intended to show you the origin of this divergence in perturbation theory. There are actually a number of subtleties in this calculation which you are instructed to ignore at various steps. You may want to think about why they are justified.

Consider the Landau-Ginzburg Hamiltonian:

$$\beta\mathcal{H} = \int d^d\mathbf{x} \left[\frac{K}{2} (\nabla\vec{m})^2 + \frac{t}{2}\vec{m}^2 + u\left(\vec{m}^2\right)^2 \right]$$

describing an n-component magnetization vector $\vec{m}(\mathbf{x})$, in the ordered phase for $t < 0$.

(a)

Let $\vec{m}(\mathbf{x}) = (\bar{m} + \phi_\ell(\mathbf{x}))\,\hat{e}_\ell + \vec{\phi}_t(\mathbf{x})\hat{e}_t$, and expand $\beta\mathcal{H}$ keeping all terms in the expansion. - With $\vec{m}(\mathbf{x}) = (\bar{m} + \phi_\ell(\mathbf{x}))\,\hat{e}_\ell + \vec{\phi}_t(\mathbf{x})\hat{e}_t$, and $\bar{m}$ the minimum of $\beta\mathcal{H}$,

$$\beta\mathcal{H} = V\left(\frac{t}{2}\bar{m}^2 + u\bar{m}^4\right) + \int d^dx \left\{\frac{K}{2}\left[(\nabla\phi_\ell)^2 + \left(\nabla\vec{\phi}_t\right)^2\right] + \left(\frac{t}{2} + 6u\bar{m}^2\right)\phi_\ell^2 + \left(\frac{t}{2} + 2u\bar{m}^2\right)\vec{\phi}_t^2 + 4u\bar{m}\left(\phi_\ell^3 + \phi_\ell\vec{\phi}_t^2\right) + u\left[\phi_\ell^4 + 2\phi_\ell^2\vec{\phi}_t^2 + \left(\vec{\phi}_t^2\right)^2\right]\right\}.$$

Since $\bar{m}^2 = -t/4u$ in the ordered phase ($t < 0$), this expression can be simplified, upon dropping the constant term, as

$$\beta\mathcal{H} = \int d^dx \left\{\frac{K}{2}\left[(\nabla\phi_\ell)^2 + \left(\nabla\vec{\phi}_t\right)^2\right] - t\phi_\ell^2 + 4u\bar{m}\left(\phi_\ell^3 + \phi_\ell\overrightarrow{\phi_t^2}\right) + u\left[\phi_\ell^4 + 2\phi_\ell^2\overrightarrow{\phi_t^2} + \left(\overrightarrow{\phi_t^2}\right)^2\right]\right\}.$$

(b)

Regard the quadratic terms in ϕ_ℓ and $\vec{\phi}_t$ as an unperturbed Hamiltonian $\beta\mathcal{H}_0$, and the lowest order term coupling ϕ_ℓ and $\vec{\phi}_t$ as a perturbation U; i.e.

$$U = 4u\bar{m}\int d^d\mathbf{x}\phi_\ell(\mathbf{x})\vec{\phi}_t(\mathbf{x})^2$$

Write U in Fourier space in terms of $\phi_\ell(\mathbf{q})$ and $\vec{\phi}_t(\mathbf{q})$. - We shall focus on the cubic term as a perturbation

$$U = 4u\bar{m}\int d^dx\phi_\ell(\mathbf{x})\vec{\phi}_t(\mathbf{x})^2$$

which can be written in Fourier space as

$$U = 4u\bar{m}\int \frac{d^dq}{(2\pi)^d}\frac{d^dq'}{(2\pi)^d}\phi_\ell\left(-\mathbf{q}-\mathbf{q}'\right)\vec{\phi}_t(\mathbf{q})\cdot\vec{\phi}_t\left(\mathbf{q}'\right)$$

(c)

Calculate the Gaussian (bare) expectation values $\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell\left(\mathbf{q}'\right)\rangle_0$ and $\langle\phi_{t,\alpha}(\mathbf{q})\phi_{t,\beta}\left(\mathbf{q}'\right)\rangle_0$, and the corresponding momentum dependent susceptibilities $\chi_\ell(\mathbf{q})_0$ and $\chi_t(\mathbf{q})_0$.

From the quadratic part of the Hamiltonian,

$$\beta\mathcal{H}_0 = \int d^dx\frac{1}{2}\left\{K\left[(\nabla\phi_\ell)^2 + \left(\nabla\vec{\phi}_t\right)^2\right] - 2t\phi_\ell^2\right\}$$

we read off the expectation values

$$\begin{cases}\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell\left(\mathbf{q}'\right)\rangle_0 = \frac{(2\pi)^d\delta^d\left(\mathbf{q}+\mathbf{q}'\right)}{Kq^2-2t}\\ \langle\phi_{t,\alpha}(\mathbf{q})\phi_{t,\beta}\left(\mathbf{q}'\right)\rangle_0 = \frac{(2\pi)^d\delta^d\left(\mathbf{q}+\mathbf{q}'\right)\delta_{\alpha_\beta}}{Kq^2}\end{cases}$$

and the corresponding susceptibilities

$$\begin{cases}\chi_\ell(\mathbf{q})_0 = \frac{1}{Kq^2-2t}\\ \chi_t(\mathbf{q})_0 = \frac{1}{Kq^2}\end{cases}$$

d)

Calculate $\left\langle\vec{\phi}_t\left(\mathbf{q}_1\right)\cdot\vec{\phi}_t\left(\mathbf{q}_2\right)\vec{\phi}_t\left(\mathbf{q}_1'\right)\cdot\vec{\phi}_t\left(\mathbf{q}_2'\right)\right\rangle_0$ using Wick's theorem. (Don't forget that $\vec{\phi}_t$ is an $(n-1)$ component vector.)

Using Wick's theorem,

$$\left\langle \vec{\phi}_t(\mathbf{q}_1)\cdot\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_2)\,\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_1')\cdot\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_2')\right\rangle_0 \equiv \langle \phi_{t,\alpha}(\mathbf{q}_1)\,\phi_{t,\alpha}(\mathbf{q}_2)\,\phi_{t,\beta}(\mathbf{q}_1')\,\phi_{t,\beta}(\mathbf{q}_2')\rangle_0$$
$$= \langle \phi_{t,\alpha}(\mathbf{q}_1)\,\phi_{t,\alpha}(\mathbf{q}_2)\rangle_0\langle \phi_{t,\beta}(\mathbf{q}_1')\,\phi_{t,\beta}(\mathbf{q}_2')\rangle_0 + \langle \phi_{t,\alpha}(\mathbf{q}_1)\,\phi_{t,\beta}(\mathbf{q}_1')\rangle_0\langle \phi_{t,\alpha}(\mathbf{q}_2)\,\phi_{t,\beta}(\mathbf{q}_2')\rangle_0$$
$$+ \langle \phi_{t,\alpha}(\mathbf{q}_1)\,\phi_{t,\beta}(\mathbf{q}_2')\rangle_0\langle \phi_{t,\alpha}(\mathbf{q}_2)\,\phi_{t,\beta}(\mathbf{q}_1')\rangle_0 .$$

Then, from part (c),

$$\left\langle \vec{\phi}_t(\mathbf{q}_1)\cdot\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_2)\,\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_1')\cdot\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_2')\right\rangle_0 = \frac{(2\pi)^{2d}}{K^2}\left\{(n-1)^2\frac{\delta^d(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2)\,\delta^d(\mathbf{q}_1'+\mathbf{q}_2')}{q_1^2 q_1'^2}\right.$$
$$\left.+(n-1)\frac{\delta^d(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_1')\,\delta^d(\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_2')}{q_1^2 q_2^2}+(n-1)\frac{\delta^d(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2')\,\delta^d(\mathbf{q}_1'+\mathbf{q}_2)}{q_1^2 q_2^2}\right\}$$

since $\delta_{\alpha\alpha}\delta_{\beta\beta}=(n-1)^2$, and $\delta_{\alpha\beta}\delta_{\alpha\beta}=(n-1)$.

e)

Write down the expression for $\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\rangle$ to second-order in the perturbation U.
Note that since U is odd in ϕ_ℓ, only two terms at the second order are non-zero.
Including the perturbation U in the calculation of the correlation function, we have

$$\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\rangle = \frac{\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\,e^{-U}\rangle_0}{\langle e^{-U}\rangle_0} = \frac{\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\left(1-U+U^2/2+\cdots\right)\rangle_0}{\langle(1-U+U^2/2+\cdots)\rangle_0}.$$

Since U is odd in ϕ_ℓ, $\langle U\rangle_0=\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\,U\rangle_0=0$. Thus, after expanding the denominator to second order,

$$\frac{1}{1+\langle U^2/2\rangle_0+\cdots} = 1-\left\langle\frac{U^2}{2}\right\rangle_0+\mathcal{O}\left(U^3\right)$$

we obtain

$$\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\rangle = \langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\rangle_0+\frac{1}{2}\left(\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\,U^2\rangle_0-\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\rangle_0\langle U^2\rangle_0\right).$$

f)

Using the form of U in Fourier space, write the correction term as a product of two 4 -point expectation values similar to those of part (d). Note that only connected terms for the longitudinal 4-point function should be included.

Substituting for U its expression in terms of Fourier transforms from part (b), the fluctuation correction to the correlation function reads

$$G_F(\mathbf{q},\mathbf{q}') \equiv \langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\rangle-\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\rangle_0$$
$$=\frac{1}{2}(4u\bar{m})^2\int\frac{d^dq_1}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_2}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_1'}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_2'}{(2\pi)^d}\left\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\,\phi_\ell(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2)\,\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_1)\cdot\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_2)\right.$$
$$\left.\times\phi_\ell(-\mathbf{q}_1'-\mathbf{q}_2')\,\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_1')\cdot\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_2')\right\rangle_0-\frac{1}{2}\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\rangle_0\langle U^2\rangle_0,$$

i.e. $G_F(\mathbf{q},\mathbf{q}')$ is calculated as the connected part of

$$\frac{1}{2}(4u\bar{m})^2\int\frac{d^dq_1}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_2}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_1'}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_2'}{(2\pi)^d}\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\,\phi_\ell(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2)\,\phi_\ell(-\mathbf{q}_1'-\mathbf{q}_2')\rangle_0$$
$$\times\left\langle\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_1)\cdot\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_2)\,\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_1')\cdot\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_2')\right\rangle_0,$$

where we have used the fact that the unperturbed averages of products of longitudinal and transverse fields factorize. Hence

$$G_F(\mathbf{q},\mathbf{q}') = \frac{1}{2}(4u\bar{m})^2\int\frac{d^dq_1}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_2}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_1'}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_2'}{(2\pi)^d}\left\langle\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_1)\cdot\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_2)\,\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_1')\cdot\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_2')\right\rangle_0$$
$$\times\left\{\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2)\rangle_0\langle\phi_\ell(\mathbf{q}')\,\phi_\ell(-\mathbf{q}_1'-\mathbf{q}_2')\rangle_0\right.$$
$$\left.+\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(-\mathbf{q}_1'-\mathbf{q}_2')\rangle_0\langle\phi_\ell(\mathbf{q}')\,\phi_\ell(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2)\rangle_0\right\}$$
$$=2\times\frac{1}{2}(4u\bar{m})^2\int\frac{d^dq_1}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_2}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_1'}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_2'}{(2\pi)^d}\left\langle\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_1)\cdot\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_2)\,\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_1')\cdot\vec{\phi}_t(\mathbf{q}_2')\right\rangle_0$$
$$\times\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2)\rangle_0\langle\phi_\ell(\mathbf{q}')\,\phi_\ell(-\mathbf{q}_1'-\mathbf{q}_2')\rangle_0.$$

Using the results of parts

(c)

and

d)

for the two and four points correlation functions, and since $u^2\bar{m}^2 = -ut/4$, we obtain

$$G_F(\mathbf{q},\mathbf{q}') = 4u(-t)\int \frac{d^dq_1}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_2}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_1'}{(2\pi)^d}\frac{d^dq_2'}{(2\pi)^d}\frac{(2\pi)^{2d}}{K^2}\left\{(n-1)^2\frac{\delta^d(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2)\,\delta^d(\mathbf{q}_1'+\mathbf{q}_2')}{q_1^2q_1'^2}\right.$$
$$\left.+(n-1)\frac{\delta^d(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_1')\,\delta^d(\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_2')+\delta^d(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2')\,\delta^d(\mathbf{q}_1'+\mathbf{q}_2)}{q_1^2q_2^2}\right\}$$
$$\times\frac{(2\pi)^d\delta^d(\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2)}{Kq^2-2t}\frac{(2\pi)^d\delta^d(\mathbf{q}'-\mathbf{q}_1'-\mathbf{q}_2')}{Kq^2-2t},$$

which, after doing some of the integrals, reduces to

$$G_F(\mathbf{q},\mathbf{q}') = \frac{4u(-t)}{K^2}\left\{(n-1)^2\frac{\delta^d(\mathbf{q})\delta^d(\mathbf{q}')}{4t^2}\left(\int\frac{d^dq_1}{q_1^2}\right)^2\right.$$
$$\left.+2(n-1)\frac{\delta^d(\mathbf{q}+\mathbf{q}')}{(Kq^2-2t)^2}\int\frac{d^dq_1}{q_1^2(\mathbf{q}+\mathbf{q}_1)^2}\right\}.$$

g)

Ignore the disconnected term obtained in

d)

(i.e. the part proportional to $(n-1)^2$), and write down the expression for $\chi_\ell(\mathbf{q})$ in second order perturbation theory. - From the dependence of the first term (proportional to $\delta^d(\mathbf{q})\delta^d(\mathbf{q}')$), we deduce that this term is actually a correction to the unperturbed value of the magnetization, i.e.

$$\bar{m}\to\bar{m}\left[1-\frac{2(n-1)u}{Kt}\left(\int\frac{d^dq_1}{q_1^2}\right)\right]$$

and does not contribute to the correlation function at non-zero separation. The spatially varying part of the connected correlation function is thus

$$\langle\phi_\ell(\mathbf{q})\phi_\ell(\mathbf{q}')\rangle = \frac{(2\pi)^d\delta^d(\mathbf{q}+\mathbf{q}')}{Kq^2-2t}+\frac{8u(-t)}{K^2}(n-1)\frac{\delta^d(\mathbf{q}+\mathbf{q}')}{(Kq^2-2t)^2}\int\frac{d^dq_1}{q_1^2(\mathbf{q}+\mathbf{q}_1)^2},$$

leading to

$$\chi_\ell(\mathbf{q}) = \frac{1}{Kq^2-2t}+\frac{8u(-t)}{K^2}\frac{(n-1)}{(Kq^2-2t)^2}\int\frac{d^dq_1}{(2\pi)^d}\frac{1}{q_1^2(\mathbf{q}+\mathbf{q}_1)^2}$$

(h)

Show that for $d<4$, the correction term diverges as q^{d-4} for $q\to 0$, implying an infinite longitudinal susceptibility.

In $d>4$, the above integral converges and is dominated by the large q cutoff Λ. In $d<4$, on the other hand, the integral clearly diverges as $q\to 0$, and is thus dominated by small q_1 values. Changing the variable of integration to $\mathbf{q}_1' = \mathbf{q}_1/q$, the fluctuation correction to the susceptibility reads

$$\chi_\ell(\mathbf{q})_F \sim q^{d-4}\int_0^{\Lambda/q}\frac{d^dq_1'}{(2\pi)^d}\frac{1}{q_1'^2(\hat{\mathbf{q}}+\mathbf{q}_1')^2} = q^{d-4}\int_0^{\infty}\frac{d^dq_1'}{(2\pi)^d}\frac{1}{q_1'^2(\hat{\mathbf{q}}+\mathbf{q}_1')^2}+\mathcal{O}\left(q^0\right),$$

which diverges as q^{d-4} for $q \to 0$.
NOTE: For a translationally invariant system,

$$\langle \phi(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}') \rangle = \varphi(\mathbf{x} - \mathbf{x}'),$$

which implies

$$\begin{aligned}
\langle \phi(\mathbf{q}) \phi(\mathbf{q}') \rangle &= \int d^d x d^d x' e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x} + i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{x}'} \langle \phi(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}') \rangle \\
&= \int d^d (x - x') \, d^d x' e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{x}') + i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{x}'} \varphi(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \\
&= (2\pi)^d \delta^d(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \psi(\mathbf{q}).
\end{aligned}$$

Consider the Hamiltonian

$$-\beta\mathcal{H}' = -\beta\mathcal{H} + \int d^d x h(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x}) = -\beta\mathcal{H} + \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} h(\mathbf{q}) \phi(-\mathbf{q}),$$

where $-\beta\mathcal{H}$ is a translationally invariant functional of ϕ (a one-component field for simplicity), independent of $h(\mathbf{x})$. We have

$$m(\mathbf{x} = \mathbf{0}) = \langle \phi(\mathbf{0}) \rangle = \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \langle \phi(\mathbf{q}) \rangle$$

and, taking a derivative,

$$\frac{\partial m}{\partial h(\mathbf{q})} = \int \frac{d^d q'}{(2\pi)^d} \langle \phi(\mathbf{q}') \phi(\mathbf{q}) \rangle$$

At $h = 0$, the system is translationally invariant, and

$$\left. \frac{\partial m}{\partial h(\mathbf{q})} \right|_{h=0} = \psi(\mathbf{q})$$

Also, for a uniform external magnetic field, the system is translationally invariant, and

$$-\beta\mathcal{H}' = -\beta\mathcal{H} + h \int d^d x \phi(\mathbf{x}) = -\beta\mathcal{H} + h\phi(\mathbf{q} = \mathbf{0}),$$

yielding

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} = \int \frac{d^d q'}{(2\pi)^d} \langle \phi(\mathbf{q}') \phi(\mathbf{q} = \mathbf{0}) \rangle = \psi(\mathbf{0})$$

Kardar.fld-5.2 Crystal anisotropy

Consider a ferromagnet with a tetragonal crystal structure. Coupling of the spins to the underlying lattice may destroy their full rotational symmetry. The resulting anisotropies can be described by modifying the Landau-Ginzburg Hamiltonian to

$$\beta\mathcal{H} = \int d^d \mathbf{x} \left[\frac{K}{2} (\nabla \vec{m})^2 + \frac{t}{2} \vec{m}^2 + u \left(\vec{m}^2 \right)^2 + \frac{r}{2} m_1^2 + v m_1^2 \vec{m}^2 \right],$$

where $\vec{m} \equiv (m_1, \cdots, m_n)$, and $\vec{m}^2 = \sum_{i=1}^{n} m_i^2 (d = n = 3$ for magnets in three dimensions). Here $u > 0$, and to simplify calculations we shall set $v = 0$ throughout.
g) Treating $\mathcal{U}$ as a perturbation, calculate the first order correction to $\langle m_1(\mathbf{q}) m_1(\mathbf{q}') \rangle$. (You can leave your answers in the form of some integrals.)

(h) Treating $\mathcal{U}$ as a perturbation, calculate the first order correction to $\langle m_2(\mathbf{q}) m_2(\mathbf{q}') \rangle$.

(i) Using the above answer, identify the inverse susceptibility χ_{22}^{-1}, and then find the transition point, t_c, from its vanishing to first order in u.

(a)

For a fixed magnitude $|\vec{m}|$; what directions in the n component magnetization space are selected for $r > 0$, and for $r < 0$? -
$r > 0$ discourages ordering along direction 1, and leads to order along the remaining $(n - 1)$ directions.
$r < 0$ encourages ordering along direction 1.

(b)

Using the saddle point approximation, calculate the free energies ($\ln Z$) for phases uniformly magnetized parallel and perpendicular to direction 1.

In the saddle point approximation for $\vec{m}(\mathbf{x}) = m\hat{e}_1$, we have

$$\ln Z_{sp} = -V \min \left[\frac{t+r}{2} m^2 + u m^4 \right]_m$$

where $V = \int d^d\mathbf{x}$, is the system volume. The minimum is obtained for

$$(t+r)\bar{m} + 4u\bar{m}^3 = 0, \quad \Longrightarrow \quad \bar{m} = \begin{cases} 0 & \text{for } t+r > 0 \\ \sqrt{-(t+r)/4u} & \text{for } t+r < 0 \end{cases}$$

For $t + r < 0$, the free energy is given by

$$f_{sp} = -\frac{\ln Z_{sp}}{V} = -\frac{(t+r)^2}{16u}.$$

When the magnetization is perpendicular to direction 1, i.e. for $\vec{m}(\mathbf{x}) = m\hat{e}_i$ for $i \neq 1$, the corresponding expressions are

$$\ln Z_{sp} = -V \min \left[\frac{t}{2} m^2 + u m^4 \right]_m, \quad t\bar{m} + 4u\bar{m}^3 = 0, \quad \bar{m} = \begin{cases} 0 & \text{for } t > 0 \\ \sqrt{-t/4u} & \text{for } t < 0 \end{cases},$$

and the free energy for $t < 0$ is

$$f_{sp} = -\frac{t^2}{16u}$$

(c)

Sketch the phase diagram in the (t, r) plane, and indicate the phases (type of order), and the nature of the phase transitions (continuous or discontinuous).

The saddle point phase diagram is sketched in the figure.

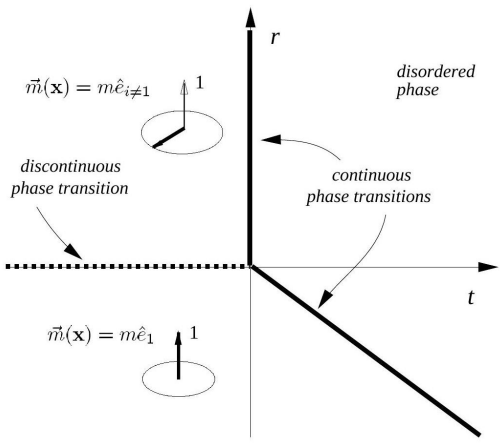
d)

Are there Goldstone modes in the ordered phases?

There are no Goldstone modes in the phase with magnetization aligned along direction 1, as the broken symmetry in this case is discrete. However, there are $(n-2)$ Goldstone modes in the phase where magnetization is perpendicular to direction 1.

e)

For $u = 0$, and positive t and r, calculate the unperturbed averages $\langle m_1(\mathbf{q}) m_1(\mathbf{q}') \rangle_0$ and $\langle m_2(\mathbf{q}) m_2(\mathbf{q}') \rangle_0$, where $m_i(\mathbf{q})$ indicates the Fourier transform of $m_i(\mathbf{x})$.



The Gaussian part of the Hamiltonian can be decomposed into Fourier modes as

$$\beta\mathcal{H}_0 = \int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\left[\frac{K}{2}q^2|\vec{m}(\mathbf{q})|^2 + \frac{t+r}{2}|m_1(\mathbf{q})|^2 + \sum_{i=2}^{n}\frac{t}{2}|m_i(\mathbf{q})|^2\right]$$

From this form we can easily read off the covariances

$$\begin{cases} \langle m_1(\mathbf{q})m_1(\mathbf{q}')\rangle_0 = \frac{(2\pi)^d\delta^d(\mathbf{q}+\mathbf{q}')}{t+r+Kq^2} \\ \langle m_2(\mathbf{q})m_2(\mathbf{q}')\rangle_0 = \frac{(2\pi)^d\delta^d(\mathbf{q}+\mathbf{q}')}{t+Kq^2} \end{cases}$$

f)

Write the fourth order term $\mathcal{U} \equiv u\int d^d\mathbf{x}\left(\vec{m}^2\right)^2$, in terms of the Fourier modes $m_i(\mathbf{q})$. - Substituting $m_i(\mathbf{x}) = \int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})m_i(\mathbf{q})$ in the quartic term, and integrating over $\mathbf{x}$ yields

$$\mathcal{U} = u\int d^d\mathbf{x}\left(\vec{m}^2\right)^2 = u\int\frac{d^dq_1d^dq_2d^dq_3}{(2\pi)^{3d}}\sum_{i,j=1}^{n} m_i(\mathbf{q}_1)\,m_i(\mathbf{q}_2)\,m_j(\mathbf{q}_3)\,m_j(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3)$$

(j) Is the critical behavior different from the isotropic $O(n)$ model in $d < 4$? In RG language, is the parameter r relevant at the $\mathcal{O}(n)$ fixed point? In either case indicate the universality classes expected for the transitions.

(g)

In first order perturbation theory $\langle\mathcal{O}\rangle = \langle\mathcal{O}\rangle_0 - (\langle\mathcal{O}\mathcal{U}\rangle_0 - \langle\mathcal{O}\rangle_0\langle\mathcal{U}\rangle_0)$, and hence

$$\begin{aligned}
&\langle m_1(\mathbf{q})m_1(\mathbf{q}')\rangle = \langle m_1(\mathbf{q})m_1(\mathbf{q}')\rangle_0 - u\int\frac{d^dq_1d^dq_2d^dq_3}{(2\pi)^{3d}}\sum_{i,j=1}^{n} \\
&\left(\langle m_1(\mathbf{q})m_1(\mathbf{q}')\,m_i(\mathbf{q}_1)\,m_i(\mathbf{q}_2)\,m_j(\mathbf{q}_3)\,m_j(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3)\rangle_0^c\right) \\
&= \frac{(2\pi)^d\delta^d(\mathbf{q}+\mathbf{q}')}{t+r+Kq^2}\left\{1 - \frac{u}{t+r+Kq^2}\int\frac{d^d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}\left[\frac{4(n-1)}{t+Kk^2} + \frac{4}{t+r+Kk^2} + \frac{8}{t+r+Kk^2}\right]\right\}
\end{aligned}$$

The last result is obtained by listing all possible contractions, and keeping track of how many involve m_1 versus $m_{i\neq 1}$. The final result can be simplified to

$$\langle m_1(\mathbf{q})m_1(\mathbf{q}')\rangle = \frac{(2\pi)^d\delta^d(\mathbf{q}+\mathbf{q}')}{t+r+Kq^2}\left\{1 - \frac{u}{t+r+Kq^2}\int\frac{d^d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}\left[\frac{n-1}{t+Kk^2} + \frac{3}{t+r+Kk^2}\right]\right\}$$

(h)

Similar analysis yields

$$\begin{aligned}
&\langle m_2(\mathbf{q})m_2(\mathbf{q}')\rangle = \langle m_2(\mathbf{q})m_2(\mathbf{q}')\rangle_0 - u\int\frac{d^dq_1d^dq_2d^dq_3}{(2\pi)^{3d}}\sum_{i,j=1}^{n} \\
&\left(\langle m_2(\mathbf{q})m_2(\mathbf{q}')\,m_i(\mathbf{q}_1)\,m_i(\mathbf{q}_2)\,m_j(\mathbf{q}_3)\,m_j(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3)\rangle_0^c\right) \\
&= \frac{(2\pi)^d\delta^d(\mathbf{q}+\mathbf{q}')}{t+Kq^2}\left\{1 - \frac{u}{t+Kq^2}\int\frac{d^d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}\left[\frac{4(n-1)}{t+Kk^2} + \frac{4}{t+r+Kk^2} + \frac{8}{t+Kk^2}\right]\right\} \\
&= \frac{(2\pi)^d\delta^d(\mathbf{q}+\mathbf{q}')}{t+Kq^2}\left\{1 - \frac{u}{t+Kq^2}\int\frac{d^d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}\left[\frac{n+1}{t+Kk^2} + \frac{1}{t+r+Kk^2}\right]\right\}.
\end{aligned}$$

(i)

Using the fluctuation-response relation, the susceptibility is given by

$$\chi_{22} = \int d^d\mathbf{x}\,\langle m_2(\mathbf{x})m_2(\mathbf{0})\rangle = \int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\,\langle m_2(\mathbf{q})m_2(\mathbf{q}=0)\rangle$$
$$= \frac{1}{t}\left\{1 - \frac{u}{t}\int \frac{d^d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}\left[\frac{n+1}{t+Kk^2} + \frac{1}{t+r+Kk^2}\right]\right\}.$$

Inverting the correction term gives

$$\chi_{22}^{-1} = t + 4u\int \frac{d^d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}\left[\frac{n+1}{t+Kk^2} + \frac{1}{t+r+Kk^2}\right] + O\left(u^2\right).$$

The susceptibility diverges at

$$t_c = -4u\int \frac{d^d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}\left[\frac{n+1}{Kk^2} + \frac{1}{r+Kk^2}\right] + O\left(u^2\right).$$

(j)

The parameter r changes the symmetry of the ordered state, and hence the universality class of the disordering transition. As indicated in the figure, the transition belongs to the $O(n-1)$ universality class for $r > 0$, and to the Ising class for $r < 0$. Any RG transformation must thus find r to be a relevant perturbation to the $O(n)$ fixed point.

Kardar.fld-5.3 Cubic anisotropy-Mean-field treatment

Consider the modified Landau-Ginzburg Hamiltonian

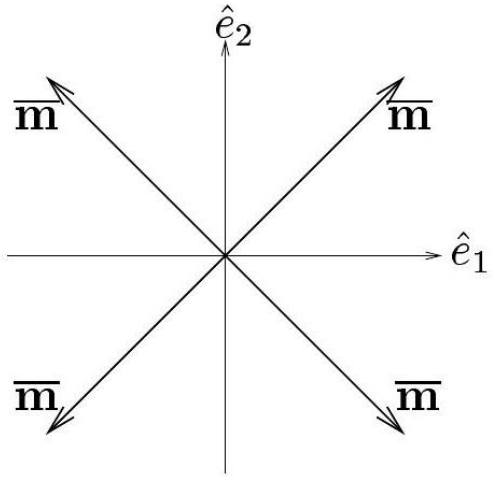
$$\beta\mathcal{H} = \int d^d\mathbf{x}\left[\frac{K}{2}(\nabla\vec{m})^2 + \frac{t}{2}\vec{m}^2 + u\left(\vec{m}^2\right)^2 + v\sum_{i=1}^{n} m_i^4\right],$$

for an n-component vector $\vec{m}(\mathbf{x}) = (m_1, m_2, \cdots, m_n)$. The "cubic anisotropy" term $\sum_{i=1}^{n} m_i^4$, breaks the full rotational symmetry and selects specific directions.

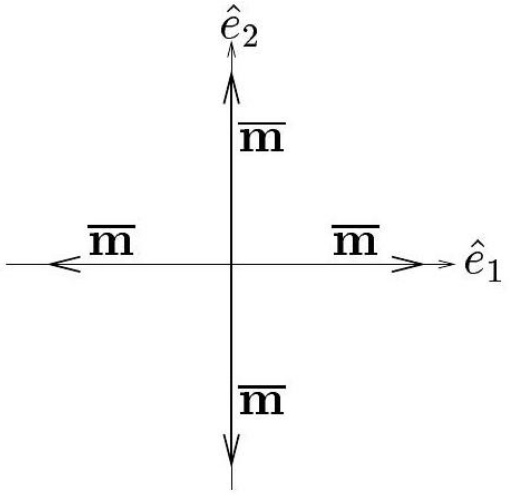
(a)

For a fixed magnitude $|\vec{m}|$; what directions in the n component magnetization space are selected for $v > 0$ and for $v < 0$? What is the degeneracy of easy magnetization axes in each case?

In the figures below, we indicate the possible directions of the magnetization which are selected depending upon the sign of the coefficient v, for the simple case of $n = 2$:



$v > 0$ diagonal order



$v < 0$ cubic axis order This qualitative behavior can be generalized for an n-component vector: For $v > 0$, $\overline{\mathbf{m}}$ lies along the diagonals of a n-dimensional hypercube, which can be labelled as

$$\overline{\mathbf{m}} = \frac{\bar{m}}{\sqrt{n}}(\pm 1, \pm 1, ..., \pm 1)$$

and are consequently 2^n-fold degenerate. Conversely, for $v < 0, \overline{\mathbf{m}}$ can point along any of the cubic axes $\hat{e}_i$, yielding

$$\overline{\mathbf{m}} = \pm \bar{m} \hat{e}_i$$

which is $2n$-fold degenerate.

(b)

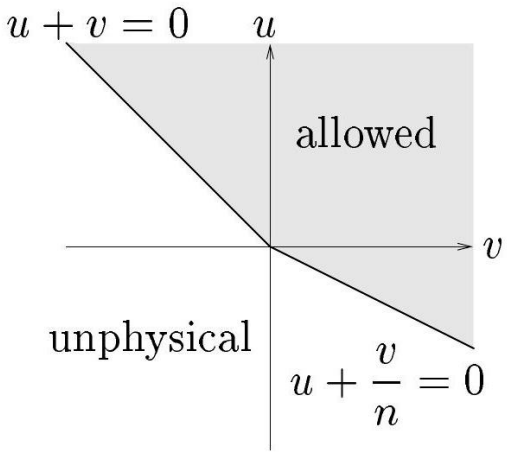
What are the restrictions on u and v for $\beta\mathcal{H}$ to have finite minima? Sketch these regions of stability in the (u, v) plane.
The Landau-Ginzburg Hamiltonian for each of these cases evaluates to

$$\begin{cases} \beta\mathcal{H} = \frac{t}{2}\overline{m}^2 + u\overline{m}^4 + \frac{v}{n}\overline{m}^4, & \text{if} \quad v > 0 \\ \beta\mathcal{H} = \frac{t}{2}\overline{m}^2 + u\overline{m}^4 + v\overline{m}^4, & \text{if} \quad v < 0 \end{cases},$$

implying that there are finite minima provided that

$$\begin{cases} u + \frac{v}{n} > 0, & \text{for} \quad v > 0 \\ u + v > 0, & \text{for} \quad v < 0 \end{cases}$$

Above, we represent schematically the distinct regions in the (u, v) plane.



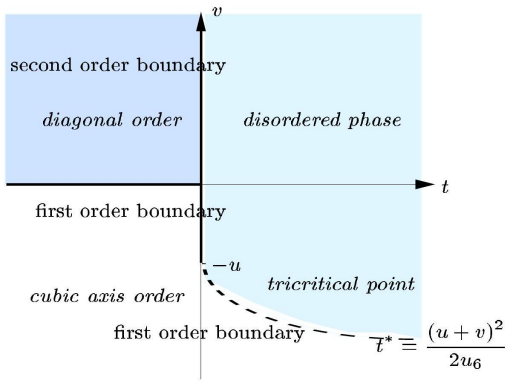
(c)

In general, higher order terms (e.g. $u_6\left(\vec{m}^2\right)^3$ with $u_6>0$) are present and ensure stability in the regions not allowed in part (b); (as in case of the tricritical point discussed in earlier problems). With such terms in mind, sketch the saddle point phase diagram in the (t,v) plane for $u>0$; clearly identifying the phases, and order of the transition lines.

We need to take into account higher order terms to ensure stability in the regions not allowed in part b). There is a tricritical point which can be obtained after simultaneously solving the equations

$$\left.\begin{array}{l} t+4(u+v)m^2+6u_6m^4=0 \\ t+2(u+v)m^2+2u_6m^4=0 \end{array}\right\}, \quad \Longrightarrow \quad t^*=\frac{(u+v)^2}{2u_6}, \quad \bar{m}^2=-\frac{(u+v)^2}{2u_6}.$$

The saddle point phase diagram in the (t,v) plane is then as follows:



d)

Are there any Goldstone modes in the ordered phases?

There are no Goldstone modes in the ordered phases because the broken symmetry is discrete rather than continuous. We can easily calculate the estimated value of the transverse fluctuations in Fourier space as

$$\langle\phi_t(\mathbf{q})\phi_t(-\mathbf{q})\rangle=\frac{(2\pi)^d}{Kq^2+\frac{vt}{u+v}},$$

from which we can see that indeed these modes become massless only when $v=0$, i.e., when we retrieve the $O(n)$ symmetry.

Kardar.fld-5.4. Cubic anisotropy- $\varepsilon-$expansion

(a)

By looking at diagrams in a second order perturbation expansion in both u and v show that the recursion relations for these couplings are

$$\left\{\begin{array}{l} \frac{du}{d\ell}=\varepsilon u-4C\left[(n+8)u^2+6uv\right] \\ \frac{dv}{d\ell}=\varepsilon v-4C\left[12uv+9v^2\right] \end{array}\right.$$

where $C=K_d\Lambda^d/\left(t+K\Lambda^2\right)^2\approx K_4/K^2$, is approximately a constant.

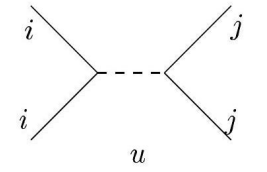
Let us write the Hamiltonian in terms of Fourier modes

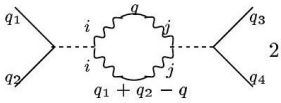
$$\begin{aligned}\beta\mathcal{H}=&\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\frac{t+Kq^2}{2}\vec{m}(\mathbf{q})\cdot\vec{m}(-\mathbf{q})\\&+u\int\frac{d^d\mathbf{q}_1d^d\mathbf{q}_2d^d\mathbf{q}_3}{(2\pi)^{3d}}m_i\left(\mathbf{q}_1\right)m_i\left(\mathbf{q}_2\right)m_j\left(\mathbf{q}_3\right)m_j\left(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3\right)\\&+v\int\frac{d^d\mathbf{q}_1d^d\mathbf{q}_2d^d\mathbf{q}_3}{(2\pi)^{3d}}m_i\left(\mathbf{q}_1\right)m_i\left(\mathbf{q}_2\right)m_i\left(\mathbf{q}_3\right)m_i\left(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3\right),\end{aligned}$$

where, as usual, we assume summation over repeated indices. In analogy to problem set 6, after the three steps of the RG transformation, we obtain the renormalized parameters:

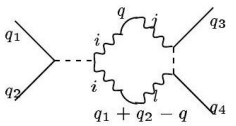
$$\begin{cases} t' = b^{-d} z^2 \tilde{t} \\ K' = b^{-d-2} z^2 \tilde{K} \\ u' = b^{-3d} z^4 \tilde{u} \\ v' = b^{-3d} z^4 \tilde{v} \end{cases}$$

with $\tilde{t}, \tilde{K}, \tilde{u}$, and $\tilde{v}$, are the parameters in the coarse grained Hamiltonian. The dependence of $\tilde{u}$ and $\tilde{v}$, on the original parameters can be obtained by looking at diagrams in a second order perturbation expansion in both u and v. Let us introduce diagrammatic representations of u and v, as



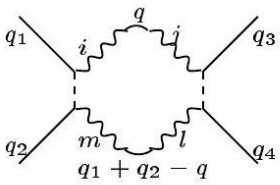


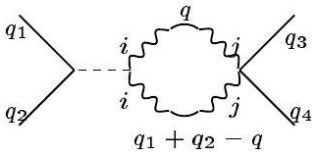
$$2 \times 2 \times 2n \frac{u^2}{2} \frac{K_d \Lambda^d}{(t + K\Lambda^2)^2} \delta l$$



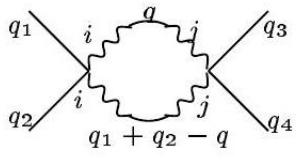
$$2 \times 2 \times 4 \times 2 \frac{u^2}{2} \frac{K_d \Lambda^d}{(t + K\Lambda^2)^2} \delta l$$

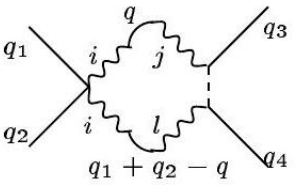
$$2 \times 2 \times 4 \times 2 \frac{u^2}{2} \frac{K_d \Lambda^d}{(t + K\Lambda^2)^2} \delta l$$





$$2 \times 6 \times 2uv \frac{K_d \Lambda^d}{(t + K\Lambda^2)^2} \delta l$$





$$6 \times 6 \times 2 \frac{v^2}{2} \frac{K_d \Lambda^d}{(t + K\Lambda^2)^2} \delta l$$

$6 \times 4 \times 2uv \frac{K_d \Lambda^d}{(t+K\Lambda^2)^2} \delta l$

where, again we have set $b = e^{\delta \ell}$. The new coarse grained parameters are

$$\begin{cases} \tilde{u} = u - 4C\left[(n+8)u^2 + 6uv\right]\delta\ell \\ \tilde{v} = v - 4C\left[9v^2 + 12uv\right]\delta\ell \end{cases}$$

which after introducing the parameter $\epsilon = 4 - d$, rescaling, and renormalizing, yield the recursion relations

$$\begin{cases} \frac{du}{d\ell} = \epsilon u - 4C\left[(n+8)u^2 + 6uv\right] \\ \frac{dv}{d\ell} = \epsilon v - 4C\left[9v^2 + 12uv\right] \end{cases}.$$

(b)

Find all fixed points in the (u, v) plane, and draw the flow patterns for $n < 4$ and $n > 4$. Discuss the relevance of the cubic anisotropy term near the stable fixed point in each case.

From the recursion relations, we can obtain the fixed points (u^*, v^*). For the sake of simplicity, from now on, we will refer to the rescaled quantities $u = 4Cu$, and $v = 4Cv$, in terms of which there are four fixed points located at

$$\begin{cases} u^* = v^* = 0 & \text{Gaussian fixed point} \\ u^* = 0 \quad v^* = \frac{\epsilon}{9} & \text{Ising fixed point} \\ u^* = \frac{\epsilon}{(n+8)} \quad v^* = 0 & \mathcal{O}(\text{n}) \text{ fixed point} \\ u^* = \frac{\epsilon}{3n} \quad v^* = \frac{\epsilon(n-4)}{9n} & \text{Cubic fixed point} \end{cases}.$$

Linearizing the recursion relations in the vicinity of the fixed point gives

$$A = \frac{d}{d\ell}\begin{pmatrix} \delta u \\ \delta v \end{pmatrix}_{u^*, v^*} = \begin{pmatrix} \epsilon - 2(n+8)u^* - 6v^* & -6u^* \\ -12v^* & \epsilon - 12u^* - 18v^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \delta u \\ \delta v \end{pmatrix}.$$

As usual, a positive eigenvalue corresponds to an unstable direction, whereas negative ones correspond to stable directions. For each of the four fixed points, we obtain:

Gaussian fixed point: $\lambda_1 = \lambda_2 = \epsilon$, i.e., this fixed point is doubly unstable for $\epsilon > 0$, as

$$A = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 \\ 0 & \epsilon \end{pmatrix}.$$

1) Ising fixed point: This fixed point has one stable and one unstable direction, as

$$A = \begin{pmatrix} \frac{\epsilon}{3} & 0 \\ -4\frac{\epsilon}{3} & -\epsilon \end{pmatrix}$$

corresponding to $\lambda_1 = \epsilon/3$ and $\lambda_2 = -\epsilon$. Note that for $u = 0$, the system decouples into n noninteracting 1-component Ising spins.

2) $O(n)$ fixed point:

The matrix

$$A = \begin{pmatrix} -\epsilon & -6\frac{\epsilon}{(n+8)} \\ 0 & \frac{(n-4)}{(n+8)}\epsilon \end{pmatrix}$$

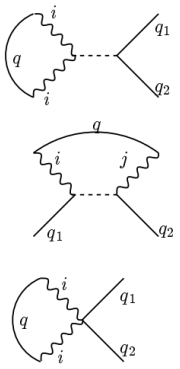
has eigenvalues $\lambda_1 = -\epsilon$, and $\lambda_2 = \epsilon(n-4)/(n+8)$. Hence for $n > 4$ this fixed point has one stable an one unstable direction, while for $n < 4$ both eigendirections are stable. This fixed point thus controls the critical behavior of the system for $n < 4$.

3) Cubic fixed point:

The eigenvalues of

$$A = \begin{pmatrix} -\frac{(n+8)}{3} & -2 \\ -4\frac{(n-4)}{3} & 4-n \end{pmatrix}\frac{\epsilon}{n}$$

are $\lambda_1 = \epsilon(4-n)/3n, \lambda_2 = -\epsilon$. Thus for $n < 4$, this fixed point has one stable and one unstable direction, and for $n > 4$ both eigendirections are stable. This fixed point controls critical behavior of the system for $n > 4$.



$$2nu\frac{K_d\Lambda^d}{(t+K\Lambda^2)}\delta l$$

$$4u\frac{K_d\Lambda^d}{(t+K\Lambda^2)}\delta l$$

$$6v\frac{K_d\Lambda^d}{(t+K\Lambda^2)}\delta l$$

$$\tilde{t} = t+4\frac{K_d\Lambda^d}{(t+K\Lambda^2)}[(n+2)u+3v]$$

$$\frac{dt}{dl} = 2t+4\frac{K_d\Lambda^d}{(t+K\Lambda^2)}[(n+2)u+3v]$$

In the (u, v) plane, $v^* = 0$ for $n < 4$, and the cubic term is irrelevant, i.e., fluctuations restore full rotational symmetry. For $n > 4, v$ is relevant, resulting in the following flows:

(c)

Find the recursion relation for the reduced temperature, t, and calculate the exponent ν at the stable fixed points for $n < 4$ and $n > 4$.

Up to linear order in ϵ, the following diagrams contribute to the determination of $\tilde{t}$:

After linearizing in the vicinity of the stable fixed points, the exponent y_t is given by

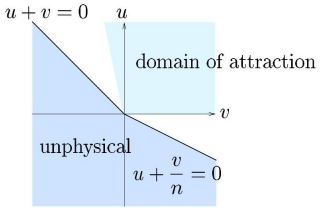
$$y_t = 2 - 4C[(n+2)u^* + 3v^*], \Longrightarrow \nu = \frac{1}{y_t} = \begin{cases} \frac{1}{2} + \frac{(n+2)}{4(n+8)}\epsilon + \mathcal{O}(\epsilon^2) & \text{for} \quad n < 4 \\ \frac{1}{2} + \frac{(n-1)}{6n}\epsilon + \mathcal{O}(\epsilon^2) & \text{for} \quad n > 4 \end{cases}.$$

d)

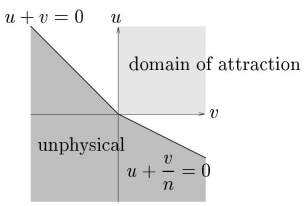
Is the region of stability in the (u, v) plane calculated in part

(b)

of the previous problem enhanced or diminished by inclusion of fluctuations? Since in reality higher order terms will be present, what does this imply about the nature of the phase transition for a small negative v and $n > 4$? - All fixed points are located within the allowed region calculated in 1b). However, not all flows starting in classically stable regions are attracted to stable fixed point. If the RG flows take a point outside the region of stability, then fluctuations decrease the region of stability. The domains of attraction of the fixed points for $n < 4$ and $n > 4$ are indicated in the following figures:



$n < 4$



$n > 4$

Flows which are not originally located within these domains of attraction flow into the unphysical regions. The coupling constants u and v become more negative. This is the signal of a fluctuation induced first order phase transition, by what is known as the Coleman-Weinberg mechanism. Fluctuations are responsible for the change of order of the transition in the regions of the (u, v) plane outside the domain of attraction of the stable fixed points.

e)

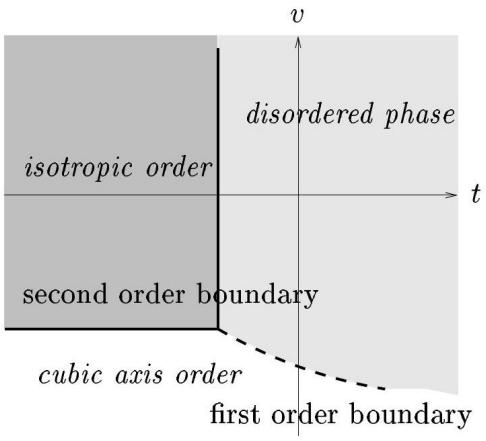
Draw schematic phase diagrams in the (t, v) plane $(u > 0)$ for $n > 4$ and $n < 4$, identifying the ordered phases. Are there Goldstone modes in any of these phases close to the phase transition?

From the recursion relation obtained in 2c) for the parameter t, we obtain the following non-trivial t^*

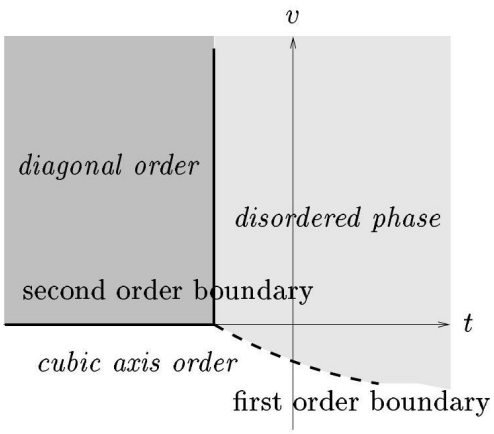
$$t^* = -\frac{1}{2}\left[(n+2)u^* + 3v^*\right] \propto -\epsilon$$

Therefore, the phase diagrams in the (t, v) plane is schematically represented as

As mentioned above, only when $n < 4$ fluctuations restore the full rotational symmetry. The parameter v is renormalized to zero, and there are Goldstone modes at the (u, v) plane, but only near the second order phase transition, where $K\xi_t^{-2} = tv/(u+v) \to 0$. In the ordered phases, the renormalized value of v is finite, albeit small, indicating that there are no Goldstone modes.



$n < 4$



$n > 4$

13.10.9 Problems about Perturbative Renormalization Group 2

Kardar.fld-5.5 Exponents

Two critical exponents at second order are,

$$\begin{cases} \nu = \frac{1}{2} + \frac{(n+2)}{4(n+8)}\epsilon + \frac{(n+2)\left(n^2+23n+60\right)}{8(n+8)^3}\epsilon^2 \\ \eta = \frac{(n+2)}{2(n+8)^2}\epsilon^2 \end{cases}$$

Use scaling relations to obtain ϵ-expansions for two or more of the remaining exponents $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ and Δ. Make a table of the results obtained by setting $\epsilon = 1, 2$ for $n = 1, 2$ and 3; and compare to the best estimates of these exponents that you can find by other sources (series, experiments, etc.).

Kardar.fld-5.6 Anisotropic criticality

A number of materials, such as liquid crystals, are anisotropic and behave differently along distinct directions, which shall be denoted parallel and perpendicular, respectively. Let us assume that the d spatial dimensions are grouped into n parallel directions $\mathbf{x}_\parallel$, and $d-n$ perpendicular directions $\mathbf{x}_\perp$. Consider a one-component field $m\left(\mathbf{x}_\parallel, \mathbf{x}_\perp\right)$ subject to a Landau-Ginzburg Hamiltonian, $\beta\mathcal{H} = \beta\mathcal{H}_0 + U$, with

$$\beta\mathcal{H}_0 = \int d^n\mathbf{x}_\parallel d^{d-n}\mathbf{x}_\perp \left[\frac{K}{2}\left(\nabla_\parallel m\right)^2 + \frac{L}{2}\left(\nabla_\perp^2 m\right)^2 + \frac{t}{2}m^2 - hm\right],$$

and

$$U = u \int d^n \mathbf{x}_{\|} d^{d-n} \mathbf{x}_{\perp} m^4$$

(Note that $\beta\mathcal{H}$ depends on the first gradient in the $\mathbf{x}_{\|}$directions, and on the second gradient in the $\mathbf{x}_{\perp}$ directions.)

(a) Write $\beta\mathcal{H}_0$ in terms of the Fourier transforms $m\left(\mathbf{q}_{\|}, \mathbf{q}_{\perp}\right)$.

(a)

In terms of the Fourier modes $m(\mathbf{q}) = \int d^d \mathbf{x} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} m(\mathbf{x})$,

$$\beta\mathcal{H}_0 = \int \frac{d^n \mathbf{q}_{\|} d^{d-n} \mathbf{q}_{\perp}}{(2\pi)^d} \left(\frac{K q_{\|}^2 + L q_{\perp}^4 + t}{2} \right) |m(\mathbf{q})|^2 - h m(\mathbf{q} = 0).$$

(b) Construct a renormalization group transformation for $\beta\mathcal{H}_0$, by rescaling coordinates such that $\mathbf{q}'_{\|} = b\mathbf{q}_{\|}$and $\mathbf{q}'_{\perp} = c\mathbf{q}_{\perp}$ and the field as $m'\left(\mathbf{q}'\right) = m(\mathbf{q})/z$. Note that parallel and perpendicular directions are scaled differently. Write down the recursion relations for K, L, t, and h in terms of b, c, and z. (The exact shape of the Brillouin zone is immaterial at this stage, and you do not need to evaluate the integral that contributes an additive constant.)

(b)

The unperturbed Hamiltonian describes a set of independent modes labelled by a wavevector $\mathbf{q}$. We can integrate out the modes that correspond to short distance fluctuations, and then rescale the parameters as suggested above to get

$$\left(\beta\mathcal{H}_0\right)' = \delta f_b^0 + \int \frac{d^n \mathbf{q}'_{\|} d^{d-n} \mathbf{q}'_{\perp}}{(2\pi)^d} b^{-n} c^{-(d-n)} \left(\frac{K b^{-2} q_{\|}'^2 + L c^{-4} q'^4_{\perp} + t}{2} \right) z^2 \left|m'\left(\mathbf{q}'\right)\right|^2 - z h m'\left(\mathbf{q}' = 0\right).$$

The renormalized bare Hamiltonian has the same form as $\beta\mathcal{H}_0$, with the renormalized parameters

$$\begin{cases} K' = b^{-(n+2)} c^{-(d-n)} z^2 K \\ L' = b^{-n} c^{-(d-n+4)} z^2 L \\ t' = b^{-n} c^{-(d-n)} z^2 t \\ h' = z h \end{cases}$$

(c)

Choose $c(b)$ and $z(b)$ such that $K' = K$ and $L' = L$. At the resulting fixed point calculate the eigenvalues y_t and y_h for the rescalings of t and h.

The requirements of $K' = K$ and $L' = L$ lead to $z^2 = b^{n+2} c^{d-n}$ and $z^2 = b^n c^{d-n+4}$, respectively. Consistency of these equations requires

$$c = b^{1/2}, \quad \text{and} \quad z = b^{1+\frac{d+n}{4}}.$$

Inserting these results for c and z in the recursion relations for t and h, we find

$$\begin{cases} t' = b^{-n-\frac{d-n}{2}+2+\frac{d+n}{2}} t = b^2 t \\ h' = z h = b^{1+\frac{d+n}{4}} h \end{cases}, \Longrightarrow \begin{cases} y_t = 2 \\ h_h = 1 + \frac{d+n}{4}. \end{cases}$$

d)

Write the relationship between the (singular parts of) free energies $f(t, h)$ and $f'\left(t', h'\right)$ in the original and rescaled problems. Hence write the unperturbed free energy in the homogeneous form $f(t, h) = t^{2-\alpha} g_f\left(h/t^{\Delta}\right)$, and identify the exponents α and Δ.

The RG transformation preserves the partition function Z, and the free energy density is $f \sim \ln Z/V$. Under the rescaling transformation the volume changes to $V' = b^{-n} c^{-(d-n)} V$, and hence

$$f(t,h) = b^{-n-\frac{d-n}{2}} f\left(t', h'\right) = b^{-\frac{d+n}{2}} f\left(b^2 t, b^{1+\frac{d+n}{4}} h\right).$$

We can now rescale to a point at which $b^2 t \sim 1$, at which point

$$f(t,h) = t^{\frac{d+n}{4}} g\left(\frac{h}{t^{\frac{1}{2}+\frac{d+n}{8}}}\right)$$

corresponding to

$$\alpha = 2 - \frac{d+n}{4}, \quad \text{and} \quad \Delta = \frac{1}{2} + \frac{d+n}{8}.$$

e)

How does the unperturbed zero-field susceptibility $\chi(t, h=0)$, diverge as $t \to 0$?
Taking two derivatives of the above free energy with respect to h, we obtain

$$\chi \sim \frac{\partial^2 f}{\partial h^2} \sim t^{\frac{d+n}{4}} \left(t^{\frac{1}{2}+\frac{d+n}{8}}\right)^2 g_\chi \left(\frac{h}{t^{\frac{1}{2}+\frac{d+n}{8}}}\right) \sim t^{-1} \quad (\text{ for } h=0) \quad .$$

The zero-field susceptibility diverges with an exponent $\gamma = 1$ at $t = 0$. (The same result can also be obtained by examining the two point correlation function.)
In the remainder of this problem set $h = 0$, and treat U as a perturbation.

f)

In the unperturbed Hamiltonian calculate the expectation value $\langle m(q) m\left(q'\right)\rangle_0$, and the corresponding susceptibility $\chi_0(q) = \left\langle |m_q|^2 \right\rangle_0$, where q stands for $\left(\mathbf{q}_\parallel, \mathbf{q}_\perp\right)$.
By examining the variance of the unperturbed Gaussian weight, we observe that

$$\langle m(q) m\left(q'\right)\rangle_0 = (2\pi)^d \delta^d\left(q + q'\right) \chi_0(q), \quad \text{with} \quad \chi_0(q) = \frac{1}{t + K q_\parallel^2 + L q_\perp^4}$$

g)

Write the perturbation U, in terms of the normal modes $m(q)$.
After writing each of the four factors of $m(\mathbf{x})$ in U in terms of $m(q)$, and integrating over all $\mathbf{x}$, we obtain

$$U = u \int dq_1 dq_2 dq_3 m\left(q_1\right) m\left(q_2\right) m\left(q_3\right) m\left(-q_1 - q_2 - q_3\right)$$

where $dq \equiv d^n \mathbf{q}_\parallel d^{d-n} \mathbf{q}_\perp / (2\pi)^d$.

(h)

Using RG, or any other method, find the upper critical dimension d_u, for validity of the Gaussian exponents.
Under the rescaling steps outlined in the earlier parts of the problem, the coefficient of the quartic perturbation changes to lowest order as

$$u' = u(bc)^{-3} z^4 = u b^{-3n} b^{-\frac{3}{2}(d-n)} b^{4+(d+n)} \equiv u b^{y_u}, \quad \text{with} \quad y_u = 4 - \frac{d+n}{2}.$$

The upper critical dimension is identified as the point at which $y_u = 0$, and thus

$$d_u = 8 - n$$

(i) Write down the expansion for $\langle m(q) m\left(q'\right)\rangle$, to first order in U, and reduce the correction term to a product of two point expectation values.
Averages in perturbation theory are calculated as $\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \mathcal{O} \rangle_0 - \left(\langle \mathcal{O} U \rangle_0 - \langle \mathcal{O} \rangle_0 \langle U \rangle_0\right) + \cdots$. Using the expression for U in terms of Fourier modes, we find

$$\langle m(q) m\left(q'\right)\rangle = \langle m(q) m\left(q'\right)\rangle_0 - u \int dq_1 dq_2 dq_3 \left\langle m(q) m\left(q'\right) m\left(q_1\right) m\left(q_2\right) m\left(q_3\right) m\left(-q_1 - q_2 - q_3\right)\right\rangle_0^c + O\left(u^2\right),$$

where the superscript ' c ' in the first order correction stands for the cumulant. Using Wick's theorem the average of the six factors of m can be reduced to 12 equivalent pairwise contractions, such that

$$\langle m(q)m\left(q'\right)\rangle = \langle m(q)m\left(q'\right)\rangle_0 - 12u\int dq_1dq_2dq_3\,\langle m(q)m\left(q_1\right)\rangle_0\,\langle m\left(q'\right)m\left(q_2\right)\rangle_0\,\langle m\left(q_3\right)m\left(-q_1-q_2-q_3\right)\rangle_0 + O\left(u^2\right).$$

(j) Write down the expression for $\chi(q)$, in first order perturbation theory, and identify the transition point t_c at order of u. (Do not evaluate any integrals explicitly.) - The two point expectation value has the form $\langle m(q)m\left(q'\right)\rangle = (2\pi)^d\delta^d\left(q+q'\right)\chi(q)$, with

$$\begin{aligned}\chi(q) &= \frac{1}{t+Kq_\parallel^2+Lq_\perp^4} - \frac{12u}{\left(t+Kq_\parallel^2+Lq_\perp^4\right)^2}\int dk\frac{1}{t+Kk_\parallel^2+Lk_\perp^4} + O\left(u^2\right)\\ &= \left[t+Kq_\parallel^2+Lq_\perp^4+12u\int dk\frac{1}{t+Kk_\parallel^2+Lk_\perp^4}+O\left(u^2\right)\right]^{-1}.\end{aligned}$$

The inverse susceptibility $\chi(q=0)$ should diverge at the critical point, $t=t_c$, which is thus identified as

$$t_c = -12u\int\frac{d^nk_\parallel d^{d-n}k_\perp}{(2\pi)^d}\frac{1}{Kk_\parallel^2+Lk_\perp^4}+O\left(u^2\right)$$

Kardar.fld-5.7 Long-range interactions between spins

Long-range interactions between spins can be described by adding a term

$$\int d^d\mathbf{x}\int d^d\mathbf{y}J(|\mathbf{x}-\mathbf{y}|)\vec{m}(\mathbf{x})\cdot\vec{m}(\mathbf{y}),$$

to the usual Landau-Ginzburg Hamiltonian.

(a)

Show that for $J(r)\propto 1/r^{d+\sigma}$, the Hamiltonian can be written as

$$\begin{aligned}\beta\mathcal{H} = \int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\frac{t+K_2q^2+K_\sigma q^\sigma+\cdots}{2}\vec{m}(\mathbf{q})\cdot\vec{m}(-\mathbf{q})\\ + u\int\frac{d^d\mathbf{q}_1d^d\mathbf{q}_2d^d\mathbf{q}_3}{(2\pi)^{3d}}\vec{m}\left(\mathbf{q}_1\right)\cdot\vec{m}\left(\mathbf{q}_2\right)\vec{m}\left(\mathbf{q}_3\right)\cdot\vec{m}\left(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3\right).\end{aligned}$$

After changing variables to $\mathbf{R}=(\mathbf{x}+\mathbf{y})/2, \mathbf{r}=(\mathbf{x}-\mathbf{y})/2$, and writing the coarse-grained spin as a sum of Fourier modes, the long-range interaction term becomes

$$\begin{aligned}\int d^d\mathbf{x}d^d\mathbf{y}\frac{\vec{m}(\mathbf{x})\cdot\vec{m}(\mathbf{y})}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|^{d+\sigma}} &= \int d^d\mathbf{R}d^d\mathbf{r}\frac{1}{r^{d+\sigma}}\int^\Lambda\frac{d^d\mathbf{q}_1d^d\mathbf{q}_2}{(2\pi)^{2d}}\vec{m}\left(\mathbf{q}_1\right)\cdot\vec{m}\left(\mathbf{q}_2\right)\mathrm{e}^{i\mathbf{q}_1\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r})}\mathrm{e}^{i\mathbf{q}_2\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{r})}\\ &= \int^\Lambda\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\vec{m}(\mathbf{q})\cdot\vec{m}(-\mathbf{q})\int d^d\mathbf{r}\frac{1}{|\mathbf{r}|^{d+\sigma}}\mathrm{e}^{2i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = I\int^\Lambda\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}q^\sigma\vec{m}(\mathbf{q})\cdot\vec{m}(-\mathbf{q}).\end{aligned}$$

The final expression is obtained by a rescaling of $\mathbf{r}=\mathbf{x}/|\mathbf{q}|$, and $I=\int d^d\mathbf{x}e^{2ix_1}/|\mathbf{x}|^{d+\sigma}$ is independent of $q=|\mathbf{q}|$. Including the ever-present short-range parts, we can write the full Hamiltonian as

$$\begin{aligned}\beta\mathcal{H} = \int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\frac{t+K_2q^2+K_\sigma q^\sigma+\ldots}{2}\vec{m}(\mathbf{q})\cdot\vec{m}(-\mathbf{q})\\ + u\int\frac{d^d\mathbf{q}_1d^d\mathbf{q}_2d^d\mathbf{q}_3}{(2\pi)^{3d}}\vec{m}\left(\mathbf{q}_1\right)\cdot\vec{m}\left(\mathbf{q}_2\right)\vec{m}\left(\mathbf{q}_3\right)\cdot\vec{m}\left(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3\right)\end{aligned}.$$

(b)

For $u = 0$, construct the recursion relations for (t, K_2, K_σ) and show that K_σ is irrelevant for $\sigma > 2$. What is the fixed Hamiltonian in this case?

For $u = 0$, the Gaussian integral over the outer-most shell will give us an additive constant. Subsequent length $q' = bq$, and spin $m' = m/z$, rescalings lead to the following recursion relations

$$\begin{cases} t' = b^{-d} z^2 t \\ K_2' = b^{-d-2} z^2 K_2 \\ K_\sigma' = b^{-d-\sigma} z^2 K_\sigma \end{cases}$$

If $\sigma > 2$, the fixed point $(t^*, K_2^*, K_\sigma^*) = (0, 0, K_\sigma)$ (obtained by choosing $K_\sigma' = K_\sigma$) has no basin of attraction, as

$$\begin{cases} t' = b^\sigma t \\ K_2' = b^{\sigma-2} K_2 \end{cases}$$

indicate two relevant directions; consequently, this fixed point does not describe the usual critical point of the system. On the other hand, the fixed point $(t^*, K_2^*, K_\sigma^*) = (0, K_2, 0)$, for which $z^2 = b^{d+2}$, leads to

$$\begin{cases} t' = b^2 t \\ K_\sigma' = b^{2-\sigma} K_\sigma \end{cases},$$

i.e., it has one relevant and one irrelevant direction, and is therefore, the fixed point controlling standard critical behavior of the system. In conclusion, if $\sigma > 2, K_\sigma$ is irrelevant, and the fixed Hamiltonian in this case is

$$\beta \mathcal{H}^* = \frac{K_2}{2} \int \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} q^2 \vec{m}(\mathbf{q}) \cdot \vec{m}(-\mathbf{q}).$$

(c)

For $\sigma < 2$ and $u = 0$, show that the spin rescaling factor must be chosen such that $K_\sigma' = K_\sigma$, in which case K_2 is irrelevant. What is the fixed Hamiltonian now?

Conversely, for $\sigma < 2, K_\sigma$ is the only relevant parameter at the fixed point $(t^*, K_2^*, K_\sigma^*) = (0, 0, K_\sigma)$, which is the one controlling the critical behavior in this case. At this point, the spin scaling factor z, is chosen such that $z^2 = b^{d+\sigma}$, and the fixed Hamiltonian is

$$\beta \mathcal{H}^* = \frac{K_\sigma}{2} \int \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} q^\sigma \vec{m}(\mathbf{q}) \cdot \vec{m}(-\mathbf{q}).$$

d)

For $\sigma < 2$, calculate the generalized Gaussian exponents ν, η, and γ from the recursion relations. Show that u is irrelevant, and hence the Gaussian results are valid, for $d > 2\sigma$. - The divergence of the correlation length ξ, is controlled by the exponent $\nu = 1/y_t$. Since $\xi' = \xi_o t'^{-\nu} = b^{-y_t \nu} \xi$, and $\xi' = \xi/b$, the exponent ν is then

$$\nu = 1/\sigma$$

For $\sigma < 2$, the Gaussian correlation function in Fourier space is

$$\chi(q) = (t + K_\sigma q^\sigma)^{-1},$$

and consequently,

$$\chi = \lim_{q \to 0} \chi(q) = t^{-1}, \quad \text{with} \quad \gamma = 1.$$

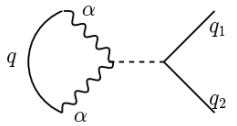
In addition, at the critical point

$$\chi(q) \sim \frac{1}{q^{2-\eta}}, \quad \text{so} \quad \eta = 2 - \sigma.$$

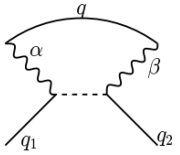
If $u \neq 0$, at first order it will be renormalized to

$$u' = b^{-3d} z^4 u = b^{2\sigma - d} u,$$

indicating that u is irrelevant and the Gaussian results are valid provided that $d > 2\sigma$.



$$u \times 2n \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{1}{(t + K_\sigma q^\sigma)} = 2nu \frac{K_d \Lambda^d}{(t + K_\sigma \Lambda^\sigma)} \delta l$$

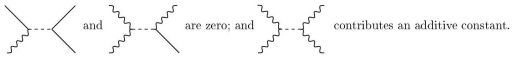


$$u \times 4 \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{1}{(t + K_\sigma q^\sigma)} = 4u \frac{K_d \Lambda^d}{(t + K_\sigma \Lambda^\sigma)} \delta l$$

e)

For $\sigma < 2$, use a perturbation expansion in u to construct the recursion relations for (t, K_σ, u) as in the text.

Let us obtain the recursion relations for (t, K_σ, u). As shown in the text, the first order diagrams



The above two diagrams contribute to the coarse-grained parameter t. Their respective contributions are obtained after considering $b = \mathrm{e}^{\delta l}$, and expanding the exponential to linear order in the infinitesimal δl. The coarse-grained parameter $\tilde{t}$ is then

$$\tilde{t} = t + 2 \frac{(2n+4) u K_d \Lambda^d}{t + K_\sigma \Lambda^\sigma} \delta l + \mathcal{O}\left(u^2\right).$$

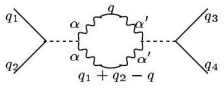
At this order, the other parameters in the coarse grained Hamiltonian remain unchanged $\left(\tilde{u} = u, \tilde{K}_2 = K_2\right)$.

Taking into account the results of section 1.(b)-(c), after the usual steps 2 and 3 of the RG transformation, we obtain the following differential recursion relations for the infinitesimal rescaling factor $b \sim 1 + \delta l$:

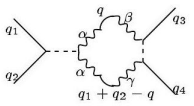
$$\left\{ \begin{array}{l} t' = b^\sigma \tilde{t} \\ K_2' = b^{\sigma-2} K_2 \\ u' = b^{2\sigma-d} u \end{array} \right. \quad \Longrightarrow \quad \left\{ \begin{array}{rl} \frac{dt}{dl} & = \sigma t + 4u \frac{(n+2) K_d \Lambda^d \delta l}{t + K_\sigma \Lambda^\sigma} + \mathcal{O}\left(u^2\right) \\ \frac{dK_2}{dl} & = (\sigma - 2) K_2 + \mathcal{O}\left(u^2\right) \\ \frac{du}{dl} & = (2\sigma - d) u + \mathcal{O}\left(u^2\right) \end{array} \right.$$

For $\sigma < 2$ and $d > 2\sigma$, the Gaussian fixed point, which is the only solution of these equations, has only one relevant direction, describing correctly the phase transition. However, if $d < 2\sigma$, there are two relevant directions, and we have to calculate the recursion relations at the next order to find other non-trivial fixed points.

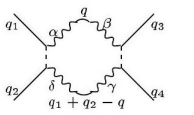
At second order in u, there are several new interactions proportional to $m^2, m^4, m^2 q^2$, which will appear in the coarse grained Hamiltonian. But of all these, we are essentially interested in the second order diagrams which contribute to the renormalization of $\vec{m}^4$. As shown in the text, these are:



$$\frac{u^2}{2} 2 \times 2 \times 2n \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{1}{(t + K_\sigma q^\sigma)(t + K_\sigma |q_1 + q_2 - q|^\sigma)} = 4nu^2 \frac{K_d \Lambda^d}{(t + K_\sigma \Lambda^\sigma)^2} \delta l$$



$$\frac{u^2}{2} 2 \times 2 \times 4 \times 2 \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{1}{(t + K_\sigma q^\sigma)(t + K_\sigma |q_1 + q_2 - q|^\sigma)} = 16u^2 \frac{K_d \Lambda^d}{(t + K_\sigma \Lambda^\sigma)^2} \delta l$$



$$\frac{u^2}{2} 4 \times 4 \times 2 \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{1}{(t + K_\sigma q^\sigma)(t + K_\sigma |q_1 + q_2 - q|^\sigma)} = 16u^2 \frac{K_d \Lambda^d}{(t + K_\sigma \Lambda^\sigma)^2} \delta l$$

so that the new coarse grained parameters are

$$\left\{ \begin{array}{rl} \tilde{t} & = t + 4u \frac{(n+2) K_d \Lambda^d}{t + K_\sigma \Lambda^\sigma} \delta l - u^2 C_t \\ \tilde{K}_2 & = K_2 - u^2 C_{K_2} \\ \tilde{K}_\sigma & = K_\sigma \\ \tilde{u} & = u - 4u^2 \frac{(n+8) K_d \Lambda^d}{(t + K_\sigma \Lambda^\sigma)^2} \delta l \end{array} \right. .$$

Let us introduce the parameter $\epsilon = 2\sigma - d$. After rescaling and renormalizing, we obtain the following recursion relations:

$$\begin{cases} \frac{dt}{dl} = \sigma t + 4u\frac{(n+2)K_d\Lambda^d}{t+K_\sigma\Lambda^\sigma} - u^2 C_t \\ \frac{du}{dl} = \epsilon u - 4u^2\frac{(n+8)K_d\Lambda^d}{(t+K_\sigma\Lambda^\sigma)^2} \end{cases}.$$

f)

For $d < 2\sigma$, calculate the critical exponents ν and η to first order in $\epsilon = d - 2\sigma$.
[See M.E. Fisher, S.-K. Ma and B.G. Nickel, Phys. Rev. Lett. 29, 917 (1972).]
From the recursion relations, we can now obtain the non-trivial fixed point (t^*, u^*), which satisfies $dt/dl = du/dl = 0$, as

$$\begin{cases} u^* = \frac{K_\sigma^2\Lambda^\epsilon}{4(n+8)K_d}\epsilon \approx \frac{K_\sigma^2}{4(n+8)\mathrm{K}_{d=2\sigma}}\epsilon \\ t^* = -\frac{K_\sigma\Lambda^\sigma(n+2)}{\sigma(n+8)}\epsilon \end{cases}$$

where, up to linear order in ϵ, we have set $t = 0$ in the denominators of both dt/dl and du/dl, and performed other similar simplifications.
Linearizing the recursion relations in the vicinity of the non-trivial fixed point gives

$$\frac{d}{dl}\begin{pmatrix} \delta t \\ \delta u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma - \frac{(n+2)}{(n+8)}\epsilon & \ldots \\ \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right) & -\epsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \delta t \\ \delta u \end{pmatrix}.$$

Hence the eigenvalues can be read directly from the diagonal elements of the matrix. The first one is positive and controls the critical behavior, whereas the second is negative and consequently irrelevant for $d < 2\sigma$. The new exponent ν is then

$$\nu = \frac{1}{y_t} = \left(\sigma - \frac{(n+2)}{(n+8)}\epsilon\right)^{-1} = \frac{1}{\sigma} + \frac{(n+2)}{(n+8)\sigma^2}\epsilon + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right),$$

and the exponent η remains the same as before, $\eta = 2 - \sigma + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right)$, since the parameter K_σ has not been renormalized at linear order in ϵ. In fact, it can be shown that the RG procedure only generates analytic corrections, and hence the coefficient of the non-analytic term K_σ is unrenormalized to all orders, resulting in $\eta = 2 - \sigma$, exactly.

g)

What is the critical behavior if $J(r) \propto \exp(-r/a)$? Explain!
A short-range interaction term of the form $J(r) \propto \exp(-r/a)$ will modify the actual value of the critical temperature T_c, and other non-universal quantities, but it will not change the value of the critical exponents, since its Fourier transform is analytic:

$$\int d^d\mathbf{x}d^d\mathbf{y}\vec{m}(\mathbf{x})\cdot\vec{m}(\mathbf{y})\mathrm{e}^{-\frac{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}{a}} = \int^\Lambda \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\vec{m}(\mathbf{q})\cdot\vec{m}(-\mathbf{q})\int d^d\mathbf{r}\mathrm{e}^{-\frac{r}{a}}\mathrm{e}^{2i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$
$$= \int^\Lambda \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}C(q)\vec{m}(\mathbf{q})\cdot\vec{m}(-\mathbf{q}),$$

where

$$C(q) = 2\pi a^d\int_0^\infty dx x^{d-1}\mathrm{e}^{-x}J_o(aqx) = a^d\sum_{n=0}^\infty c_n(qa)^{2n}.$$

13.10.10 Problems about Special 2D Spin Models 1

Kardar.fld-7.1 Continuous spins

In the standard $\mathcal{O}(n)$ model, n component unit vectors are placed on the sites of a lattice. The nearest neighbor spins are then connected by a bond $J\vec{s}_i\cdot\vec{s}_j$. In fact, if we are only interested in universal properties, any generalized interaction $f\left(\vec{s}_i\cdot\vec{s}_j\right)$ leads to the same critical behavior. By analogy with the Ising model, a suitable choice is

$$\exp\left[f\left(\vec{s}_i\cdot\vec{s}_j\right)\right] = 1 + (nt)\vec{s}_i\cdot\vec{s}_j$$

resulting in the so called loop model.

(a)

Construct a high temperature expansion of the loop model (for the partition function Z) in the parameter t, on a two-dimensional hexagonal (honeycomb) lattice.

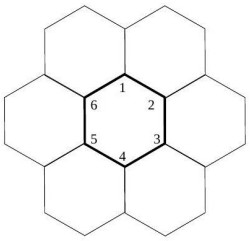
The partition function for the loop model has the form

$$Z = \int \{\mathcal{D}\mathbf{s}_i\} \prod_{\langle ij \rangle} [1 + (nt)\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j]$$

that we can expand in powers of the parameter t. If the total number of nearest neighbor bonds on the lattice is N_B, the above product generates 2^{N_B} possible terms. Each term may be represented by a graph on the lattice, in which a bond joining spins i and j is included if the factor $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$ appears in the term considered. Moreover, each included bond carries a factor of nt. As in the Ising model, the integral over the variables $\{\mathbf{s}_i\}$ leaves only graphs with an even number of bonds emanating from each site, because

$$\int d\mathbf{s} s_\alpha = \int d\mathbf{s} s_\alpha s_\beta s_\gamma = \cdots = 0.$$

In a honeycomb lattice, as plotted below, there are only 1, 2, or 3 bonds emerging from each site. Thus the only contributing graphs are those with two bonds at each site, which, as any bond can only appear once, are closed self-avoiding loops.



While the honeycomb lattice has the advantage of not allowing intersections of loops at a site, the universal results are equally applicable to other lattices.

We shall rescale all integrals over spin by the n-dimensional solid angle, such that $\int d\mathbf{s} = 1$. Since $s_\alpha s_\alpha = 1$, it immediately follows that

$$\int d\mathbf{s} s_\alpha s_\beta = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{n}$$

resulting in

$$\int d\mathbf{s}' \left(s_\alpha s'_\alpha\right) \left(s'_\beta s''_\beta\right) = \frac{1}{n} s_\alpha s''_\alpha.$$

A sequence of such integrals forces the components of the spins around any loop to be the same, and there is a factor n when integrating over the last spin in the loop, for instance

$$\int \{\mathcal{D}\mathbf{s}_i\} \left(s_{1\alpha} s_{2\alpha}\right) \left(s_{2\beta} s_{3\beta}\right) \left(s_{3\gamma} s_{4\gamma}\right) \left(s_{4\delta} s_{5\delta}\right) \left(s_{5\eta} s_{6\eta}\right) \left(s_{6\nu} s_{1\nu}\right) = \frac{\delta_{\alpha\beta}\delta_{\beta\gamma}\delta_{\gamma\delta}\delta_{\delta\eta}\delta_{\eta\nu}\delta_{\alpha\nu}}{n^6} = \frac{n}{n^6}.$$

Since each bond carrier a factor of nt, each loop finally contributes a factor $n \times t^\ell$, where ℓ is the number of bonds in the loop. The partition function may then be written as

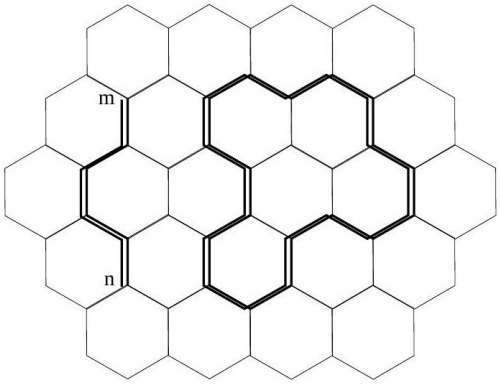
$$Z = \sum_{\text{self-avoiding loops}} n^{N_\ell} t^{N_b}$$

where the sum runs over distinct disconnected or self-avoiding loops collections with a bond fugacity t, and N_ℓ, N_b are the number of loops, and the number of bonds in the graph, respectively. Note that, as we are only interested in the critical behavior of the model, any global analytic prefactor is unimportant.

(b)

Show that the limit $n \to 0$ describes the configurations of a single self-avoiding polymer on the lattice.

While $Z = 1$, at exactly $n = 0$, one may obtain non-trivial information by considering the limit $n \to 0$. The leading term $\left(\mathcal{O}\left(n^1\right)\right)$ when $n \to 0$ picks out just those configurations with a single self-avoiding loop, i.e. $N_\ell = 1$.



The correlation function can also be calculated graphically from

$$G_{\alpha\beta}(n-m) = \langle s_{n\alpha} s_{m\beta} \rangle = \frac{1}{Z} \int \{\mathcal{D}\mathbf{s}_i\}\, s_{n\alpha} s_{m\beta} \prod_{\langle ij \rangle} \left[1 + (nt)\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j\right].$$

After disregarding any global prefactor, and taking the limit $n \to 0$, the only surviving graph consists of a single line going from n to m, and the index of all the spins along the line is fixed to be the same. All other possible graphs disappear in the limit $n \to 0$. Therefore, we are left with a sum over self-avoiding walks that go from n to m, each carrying a factor t^ℓ, where ℓ indicates the length of the walk. If we denote by $W_\ell(R)$ the number of self-avoiding walks of length ℓ whose end-to-end distance is R, we can write that

$$\sum_\ell W_\ell(R) t^\ell = \lim_{n \to 0} G(R).$$

As in the case of phantom random walks, we expect that for small t, small paths dominate the behavior of the correlation function. As t increases, larger paths dominate the sum, and, ultimately, we will find a singularity at a particular t_c, at which arbitrarily long paths become possible.

Although we presented the mapping of self-avoiding walks to the $n \to 0$ limit of the $\mathcal{O}(n)$ model for a honeycomb lattice, the critical behavior should be universal, and therefore independent of this lattice choice. What is more, various scaling properties of self-avoiding walks can be deduced from the $\mathcal{O}(n)$ model with $n \to 0$. Let us, for instance, characterize the mean square end-to-end distance of a self-avoiding walk, defined as

$$\left\langle R^2 \right\rangle = \frac{1}{W_\ell} \sum_R R^2 W_\ell(R)$$

where $W_\ell = \sum_R W_\ell(R)$ is the total number of self-avoiding walks of length ℓ.

The singular part of the correlation function decays with separation R as $G \propto |R|^{-(d-2+\eta)}$, up to the correlation length ξ, which diverges as $\xi \propto (t_c - t)^{-\nu}$. Hence,

$$\sum_R R^2 G(R) \propto \xi^{d+2-(d-2+\eta)} = (t_c - t)^{-\nu(4-\eta)} = (t_c - t)^{-\gamma-2\nu}.$$

We noted above that $G(t, R)$ is the generating function of $W_\ell(R)$, in the sense that $\sum_\ell W_\ell(R) t^\ell = G(t, R)$. Similarly $\sum_\ell W_\ell t^\ell$ is the generating function of W_ℓ, and is related to the susceptibility χ, by

$$\sum_\ell W_\ell t^\ell = \sum_R G(R) = \chi \propto (t_c - t)^{-\gamma}.$$

To obtain the singular behavior of W_ℓ from its generating function, we perform a Taylor expansion of $(t_c - t)^{-\gamma}$, as

$$\sum_\ell W_\ell t^l = t_c^{-\gamma} \left(1 - \frac{t}{t_c}\right)^{-\gamma} = t_c^{-\gamma} \sum_\ell \frac{\Gamma(1-\gamma)}{\Gamma(1+\ell)\Gamma(1-\gamma-\ell)} \left(\frac{t}{t_c}\right)^\ell,$$

which results in

$$W_\ell = \frac{\Gamma(1-\gamma)}{\Gamma(1+\ell)\Gamma(1-\gamma-\ell)} t_c^{-\ell-\gamma}.$$

After using that $\Gamma(p)\Gamma(1-p) = \pi/\sin p\pi$, considering $\ell \to \infty$, and the asymptotic expression of the gamma function, we obtain

$$W_\ell \propto \frac{\Gamma(\gamma+\ell)}{\Gamma(1+\ell)} t_c^{-\ell} \propto \ell^{\gamma-1} t_c^{-\ell}$$

and, similarly one can estimate $\sum_R R^2 W_\ell(R)$ from $\sum_R R^2 G(R)$, yielding

$$\left\langle R^2 \right\rangle \propto \frac{\ell^{2\nu+\gamma-1} t_c^{-\ell}}{\ell^{\gamma-1} t_c^{-\ell}} = \ell^{2\nu}.$$

Setting $n = 0$ in the results of the ϵ-expansion for the $\mathcal{O}(n)$ model, for instance, gives the exponent $\nu = 1/2 + \epsilon/16 + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right)$, characterizing the mean square end-to-end distance of a self-avoiding polymer as a function of its length ℓ, rather than $\nu_0 = 1/2$ which describes the scaling of phantom random walks. Because of self-avoidance, the (polymeric) walk is swollen, giving a larger exponent ν. The results of the first order expansion for $\epsilon = 1, 2$, and 3, in $d = 3, 2$, and 1 are $0.56, 0.625$, and 0.69, to be compared to $0.59, 3/4$ (exact), and 1 (exact).

Kardar.fld-7.2 Potts model I

Consider Potts spins $s_i = (1, 2, \cdots, q)$, interacting via the Hamiltonian $-\beta\mathcal{H} = K \sum_{<ij>} \delta_{s_i, s_j}$.

(a)

To treat this problem graphically at high temperatures, the Boltzmann weight for each bond is written as

$$\exp\left(K\delta_{s_i,s_j}\right) = C(K)\left[1 + T(K) g\left(s_i, s_j\right)\right]$$

with $g\left(s, s'\right) = q\delta_{s,s'} - 1$. Find $C(K)$ and $T(K)$.
To determine the two unknowns $C(K)$ and $T(K)$, we can use the expressions

$$\begin{cases} e^K = C[1 + T(q-1)] & \text{if} \quad s_i = s_j \\ 1 = C[1 - T] & \text{if} \quad s_i \neq s_j \end{cases},$$

from which we obtain

$$T(K) = \frac{e^K - 1}{e^K + q - 1}, \quad \text{and} \quad C(K) = \frac{e^K + q - 1}{q}$$

(b)

Show that

$$\sum_{s=1}^{q} g\left(s, s'\right) = 0, \sum_{s=1}^{q} g\left(s_1, s\right) g\left(s, s_2\right) = q g\left(s_1, s_2\right), \text{ and } \sum_{s,s'}^{q} g\left(s, s'\right) g\left(s', s\right) = q^2(q-1)$$

Moreover, it is easy to check that

$$\sum_{s=1}^{q} g\left(s, s'\right) = q - 1 - (q-1) = 0$$

$$\sum_{s=1}^{q} g\left(s_1, s\right) g\left(s, s_2\right) = \sum_{s=1}^{q} \left[q^2 \delta_{s_1 s}\delta_{s_2 s} - q\left(\delta_{s_1 s} + \delta_{s_2 s}\right) + 1\right] = q\left(q\delta_{s_1 s_2} - 1\right) = q g\left(s_1, s_2\right),$$

$$\sum_{s,s'=1}^{q} g\left(s, s'\right) g\left(s, s'\right) = \sum_{s,s'=1}^{q} \left[q^2 \delta_{ss'}\delta_{ss'} - 2q\delta_{ss'} + 1\right] = q^3 - 2q^2 + q^2 = q^2(q-1).$$

(c)

Use the above results to calculate the free energy, and the correlation function $\langle g(s_m, s_n)\rangle$ for a one-dimensional chain.

The factor $T(K)$ will be our high temperature expansion parameter. Each bond contributes a factor $\mathrm{Tg}(s_i, s_j)$ and, since $\sum_s g(s, s') = 0$, there can not be only one bond per any site. As in the Ising case considered in lectures, each bond can only be considered once, and the only graphs that survive have no dangling bonds. As a result, for a onedimensional chain, with for instance open boundary conditions, it is impossible to draw any acceptable graph, and we obtain

$$Z = \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij\rangle} C(K)\left[1 + T(K) g(s_i, s_j)\right] = C(K)^{N-1} q^N = q\left(e^K + q - 1\right)^{N-1}.$$

Ignoring the boundary effects, i.e., that there are $N-1$ bonds in the chain, the free energy per site is obtained as

$$-\frac{\beta F}{N} = \ln\left(e^K + q - 1\right)$$

With the same method, we can also calculate the correlation function $\langle g(s_n s_m)\rangle$. To get a nonzero contribution, we have to consider a graph that directly connects these two sites. Assuming that $n > m$, this gives

$$\begin{aligned}
\langle g(s_n s_m)\rangle &= \frac{C(K)^N}{Z} \sum_{\{s_i\}} g(s_n s_m) \prod_{\langle ij\rangle} \left[1 + T(K) g(s_i, s_j)\right] \\
&= \frac{C(K)^N}{Z} T(K)^{n-m} \sum_{\{s_i\}} g(s_n s_m)\, g(s_m, s_{m+1}) \cdots g(s_{n-1}, s_n) \\
&= \frac{C(K)^N}{Z} T(K)^{n-m} q^{n-m+1} (q-1) q^{N-(n-m)-1} = T^{n-m}(q-1)
\end{aligned}$$

where we have used the relationships obtained in (b).

d)

Calculate the partition function on the square lattice to order of T^4. Also calculate the first term in the low-temperature expansion of this problem.

The first term in the high temperature series for a square lattice comes from a square of 4 bonds. There are a total of N such squares. Therefore,

$$Z = \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij\rangle} C(K)\left[1 + T(K) g(s_i, s_j)\right] = C(K)^{2N} q^N \left[1 + N T(K)^4 (q-1) + \cdots\right]$$

Note that any closed loop involving ℓ bonds without intersections contributes $T^\ell q^\ell (q-1)$.

On the other hand, at low temperatures, the energy is minimized by the spins all being in one of the q possible states. The lowest energy excitation is a single spin in a different state, resulting in an energy cost of $K \times 4$ with a degeneracy factor $N \times (q-1)$, resulting in

$$Z = q e^{2NK}\left[1 + N(q-1) e^{-4K} + \cdots\right]$$

e)

By comparing the first terms in low- and high-temperature series, find a duality rule for Potts models. Don't worry about higher order graphs, they will work out!Assuming a single transition temperature, find the value of $K_c(q)$.

Comparing these expansions, we find the following duality condition for the Potts model

$$e^{-\tilde{K}} = T(K) = \frac{e^K - 1}{e^K + q - 1}.$$

This duality rule maps the low temperature expansion to a high temperature series, or vice versa. It also maps pairs of points, $\tilde{K} \Leftrightarrow K$, since we can rewrite the above relationship in a symmetric way

$$\left(e^{\tilde{K}} - 1\right)\left(e^K - 1\right) = q$$

and consequently, if there is a single singular point K_c, it must be self-dual point,

$$K_c = \tilde{K}_c, \quad \Longrightarrow \quad K_c = \ln(\sqrt{q} + 1)$$

f)

How do the higher order terms in the high-temperature series for the Potts model differ from those of the Ising model? What is the fundamental difference that sets apart the graphs for $q = 2$? (This is ultimately the reason why only the Ising model is solvable.) - As mentioned in lectures, the Potts model with $q = 2$ can be mapped to the Ising model by noticing that $\delta_{ss'} = (1 + ss')/2$. However, higher order terms in the high-temperature series of the Potts model involve, in general, graphs with three or more bonds emanating from each site. These configurations do not correspond to a random walk, not even a constrained one as introduced in class for the 2 d Ising model on a square lattice. The quantity

$$\sum_{s_1=1}^{q} g(s_1, s_2)\, g(s_1, s_3)\, g(s_1, s_4) = q^3 \delta_{s_2 s_3} \delta_{s_2 s_4} - q^2 \left(\delta_{s_2 s_3} + \delta_{s_2 s_4} + \delta_{s_3 s_4}\right) + 2q,$$

is always zero when $q = 2$ (as can be easily checked for any possible state of the spins s_2, s_3 and s_4), but is in general different from zero for $q > 2$. This is the fundamental difference that ultimately sets apart the case $q = 2$. Note that the corresponding diagrams in the low temperature expansion involve adjacent regions in 3 (or more) distinct states.

Kardar.7.3 Potts model II and Percolation

An alternative expansion is obtained by starting with

$$\exp\left[K\delta(s_i, s_j)\right] = 1 + v(K)\delta(s_i, s_j)$$

where $v(K) = e^K - 1$. In this case, the sum over spins does not remove any graphs, and all choices of distributing bonds at random on the lattice are acceptable.

(a)

Including a magnetic field $h \sum_i \delta_{s_i,1}$, show that the partition function takes the form

$$Z(q, K, h) = \sum_{\text{all graphs}} \prod_{\text{clusters c in graph}} \left[v^{n_b^c} \times \left(q - 1 + e^{hn_s^c}\right)\right],$$

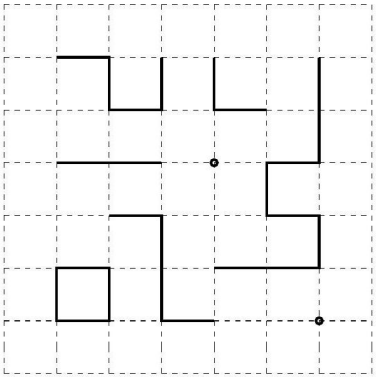
where n_b^c and n_s^c are the numbers of bonds and sites in cluster c. This is known as the random cluster expansion. - Including a symmetry breaking field along direction 1, the partition function

$$Z = \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} \left[1 + v(K)\delta(s_i, s_j)\right] \prod_i e^{h\delta_{s_i,1}}$$

can be expanded in powers of $v(K)$ as follows. As usual, if there is a total number N_B of nearest neighbor bonds on the lattice, the product over bonds generates 2^{N_B} possible terms. Each term may be represented by a graph on the lattice, in which a bond joining sites i and j is included if the factor $v\delta(s_i, s_j)$ appears in the term considered. Each included bond carries a factor $v(K)$, as well as a delta function enforcing the equality of the spins on the sites which it connects. In general, these bonds form clusters of different sizes and shapes, and within each cluster, the delta functions force the spins at each vertex to be the same. The sum $\sum_{\{s_i\}}$ therefore gives a factor of $(q - 1) + e^{hn_s^c}$ for each cluster c, where n_s^c is the number of point in the cluster. The partition function may then be written as

$$Z(q, v, h) = \sum_{\text{all graphs}} \prod_{\text{clusters in graph}} \left[v(K)^{n_b^c} \left(q - 1 + e^{hn_c^s}\right)\right],$$

where n_b^c is the number of bonds in cluster c, and the sum runs over all distinct cluster collections. Note that an isolated site is also included in this definition of a cluster. While the Potts model was originally defined for integer q, using this expansion, we can evaluate Z for all values of q.



(b)

Show that the limit $q \to 1$ describes a percolation problem, in which bonds are randomly distributed on the lattice with probability $p = v/(v+1)$. What is the percolation threshold on the square lattice?

In the problem of bond percolation, bonds are independently distributed on the lattice, with a probability p of being present. The weight for a given configuration of occupied and absent bonds bonds is therefore

$$W(\text{ graph }) = (1-p)^{zN} \prod_{\text{clusters in graph}} \left(\frac{p}{1-p}\right)^{n_b^c}$$

The prefactor of $(1-p)^{zN}$ is merely the weight of the configuration with no bonds. The above weights clearly become identical to those appearing in the random cluster expansion of the Potts model for $q = 1$ (and $h = 0$). Clearly, we have to set $p = v/(v+1)$, and neglect an overall factor of $(1+v)^N$, which is analytic in v, and does not affect any singular behavior. The partition function itself is trivial in this limit as $Z(1, v, h) = (1+v)^{zN} e^{hN}$. On the other hand, we can obtain information on the number of clusters by considering the limit of $q \to 1$ from

$$\left.\frac{\partial \ln Z(q,v)}{\partial q}\right|_{q=1} = \sum_{\text{all graphs}} [\text{ probablility of graph }] \sum_{\text{clusters in graph}} e^{-hn_c^s}$$

Various properties of interest to percolation can then be calculated from the above generating function. This mapping enables us to extract the scaling laws at the percolation point, which is a continuous geometrical phase transition. The analog of the critical temperature is played by the percolation threshold p_c, which we can calculate using the expression obtained in problem 2 as $p_c = 1/2$ (after noting that $v^* = 1$).

An alternative way of obtaining this threshold is to find a duality rule for the percolation problem itself: One can similarly think of the problem in terms of empty bonds with a corresponding probability q. As p plays the role of temperature, there is a mapping of low p to high q or vice versa, and such that $q = 1 - p$. The self-dual point is then obtained by setting $p^* = 1 - p^*$, resulting in $p^* = 1/2$.

(c)

Show that in the limit $q \to 0$, only a single connected cluster contributes to leading order. The enumeration of all such clusters is known as listing branched lattice animals. - The partition function $Z(q, v, h)$ goes to zero at $q = 0$, but again information about geometrical lattice structure can be obtain by taking the limit $q \to 0$ in an appropriate fashion. In particular, if we set $v = q^a x$, then

$$Z\left(q, v = xq^a, h = 0\right) = \sum_{\text{all graphs}} x^{N_b} q^{N_c + aN_b},$$

where N_b and N_c are the total number of bonds and clusters. The leading dependence on q as $q \to 0$ comes from graphs with the lowest number of $N_c + aN_b$, and depends on the value of a. For $0 < a < 1$, these are the spanning trees, which connect all sites of the lattice (hence $N_c = 1$) and that enclose no loops (hence $N_b = N - 1$). Such spanning trees have a power of $x^{a(N-1)} q^{aN-a+1}$, and all other graphs have higher powers of q. For $a = 0$ one can add bonds to the spanning cluster (creating loops) without changing the power, as long as all sites remain connected in a single cluster. These have a relation to a problem referred to as branched lattice animals.

Kardar.fld-7.4 Ising model in a field

Consider the partition function for the Ising model ($\sigma_i = \pm 1$) on a square lattice, in a magnetic field h; i.e.

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left[K \sum_{<ij>} \sigma_i \sigma_j + h \sum_i \sigma_i\right].$$

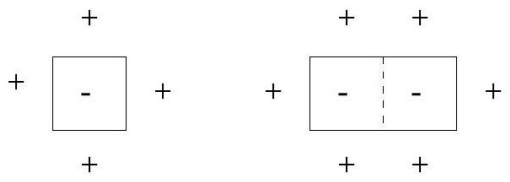
(a)

Find the general behavior of the terms in a low-temperature expansion for Z.

At low temperatures, almost all the spins are oriented in the same direction; low energy excitations correspond to islands of flipped spins. The general behavior of the terms in a low-temperature expansion of the partition function is then of the form

$$e^{-2KL}e^{-2hA}$$

where L is the perimeter of the island, or the number of unsatisfied bonds, and A is the area of the island, or the number of flipped spins.



(b)

Think of a model whose high-temperature series reproduces the generic behavior found in (a); and hence obtain the Hamiltonian, and interactions of the dual model.

To reproduce terms that are proportional to the area, we may consider plaquette-like interactions of the form

$$\tilde{h} \sum_{\text{plaquettes}} \sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$$

where σ is a spin variable defined on each bond of the lattice. Thus, we can define a (lattice gauge) model whose Hamiltonian is given by

$$-\beta\mathcal{H} = \tilde{K} \sum_{\text{bonds}} \sigma + \tilde{h} \sum_{\text{plaquettes}} \sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4$$

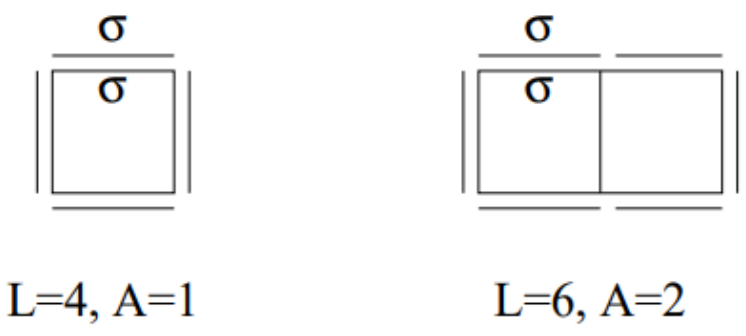
and, as usual, rewrite

$$e^{\tilde{K}\sigma} = \operatorname{ch}\tilde{K}(1 + \operatorname{th}\tilde{K})\sigma$$
$$e^{\tilde{h}\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} = \operatorname{ch}\tilde{h}(1 + \operatorname{th}\tilde{h})\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4.$$

The high temperature series of the partition function will be then of the form,

$$Z \propto \sum_{\text{bonds}} \sum_{\text{plaquettes}} (\operatorname{th}\tilde{K})^{N_b}(\operatorname{th}\tilde{h})^{N_p}$$

where N_b and N_p, are the number of bonds and plaquettes involved in each term of the expansion. Nevertheless, we will only have non-zero contributions when the bond variables σ, appear an even number of times, either in a plaquette or as a bond. For example, the lowest order contributions contain 1 plaquette (so that $A = 1$), and 4 extra bonds ($L = 4$), or 2 plaquettes ($A = 2$), and 6 bonds ($L = 6$), etc.



In general, we obtain terms of the form

$$(\mathrm{th}\,\tilde{K})^L(\mathrm{th}\,\tilde{h})^A$$

with L and A, the perimeter and the area of the graph considered. Hence, as in the Ising model, we can write the duality relations

$$e^{-2K} = \mathrm{th}\,\tilde{K}, \quad \text{and} \quad e^{-2h} = \mathrm{th}\,\tilde{h}.$$

Kardar.fld-7.6 Anisotropic random walks

Consider the ensemble of all random walks on a square lattice starting at the origin $(0,0)$. Each walk has a weight of $t_x^{\ell_x} \times t_y^{\ell_y}$, where ℓ_x and ℓ_y are the number of steps taken along the x and y directions respectively.

(a)

Calculate the total weight $W(x,y)$, of all walks terminating at (x,y). Show that W is well defined only for $\bar{t} = (t_x + t_y)/2 < t_c = 1/4$.

- Defining $\langle 0,0|W(\ell)|x,y\rangle$ to be the weight of all walks of ℓ steps terminating at (x,y), we can follow the steps in sec.VI.F of the lecture notes. In the anisotropic case, Eq.(VI.47) (applied ℓ times) is trivially recast into

$$\begin{aligned}\left\langle x,y\left|T^\ell\right|q_x,q_y\right\rangle &= \sum_{x',y'}\left\langle x,y\left|T^\ell\right|x',y'\right\rangle\langle x',y'|q_x,q_y\rangle \\ &= \left(2t_x\cos q_x + 2t_y\cos q_y\right)^\ell\langle x,y|q_x,q_y\rangle\end{aligned}$$

where $\langle x,y|q_x,q_y\rangle = e^{iq_xx+iq_yy}/\sqrt{N}$. Since $W(x,y) = \sum_\ell \langle 0,0|W(\ell)|x,y\rangle$, its Fourier transform is calculated as

$$\begin{aligned}W(q_x,q_y) &= \sum_\ell\sum_{x,y}\left\langle 0,0\left|T^\ell\right|x,y\right\rangle\langle x,y|q_x,q_y\rangle \\ &= \sum_\ell\left(2t_x\cos q_x + 2t_y\cos q_y\right)^\ell = \frac{1}{1-\left(2t_x\cos q_x + 2t_y\cos q_y\right)}.\end{aligned}$$

Finally, Fourier transforming back gives

$$W(x,y) = \int_{-\pi}^{\pi}\frac{d^2q}{(2\pi)^2}W(q_x,q_y)\,e^{-iq_xx-iq_yy} = \int_{-\pi}^{\pi}\frac{d^2q}{(2\pi)^2}\frac{e^{-iq_xx-iq_yy}}{1-\left(2t_x\cos q_x + 2t_y\cos q_y\right)}.$$

Note that the summation of the series is legitimate (for all q 's) only for $2t_x + 2t_y < 1$, i.e. for $\bar{t} = (t_x+t_y)/2 < t_c = 1/4$.

(b)

What is the shape of a curve $W(x,y) =$ constant, for large x and y, and close to the transition?

For x and y large, the main contributions to the above integral come from small q 's. To second order in q_x and q_y, the denominator of the integrand reads

$$1 - 2\left(t_x + t_y\right) + t_xq_x^2 + t_yq_y^2$$

Then, with $q_i' \equiv \sqrt{t_i}q_i$, we have

$$W(x,y) \approx \int_{-\infty}^{\infty}\frac{d^2q'}{(2\pi)^2\sqrt{t_xt_y}}\frac{e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{v}}}{1-2\left(t_x+t_y\right)+\mathbf{q}^2}$$

where we have extended the limits of integration to infinity, and $\mathbf{v} = \left(\frac{x}{\sqrt{t_x}}, \frac{y}{\sqrt{t_y}}\right)$. As the denominator is rotationally invariant, the integral depends only on the magnitude of the vector $\mathbf{v}$. In other words, $W(x,y)$ is constant along ellipses

$$\frac{x^2}{t_x} + \frac{y^2}{t_y} = \text{ constant.}$$

(c)

How does the average number of steps, $\langle \ell \rangle = \langle \ell_x + \ell_y \rangle$, diverge as $\bar{t}$ approaches t_c?
The weight of all walks of length ℓ, irrespective of their end point location, is

$$\sum_{x,y} \langle 0,0|W(\ell)|x,y\rangle = \left\langle 0,0 \left| T^\ell \right| q_x = 0, q_y = 0 \right\rangle = (2t_x + 2t_y)^\ell = (4\bar{t})^\ell$$

Therefore,

$$\langle \ell \rangle = \frac{\sum\limits_\ell \ell (4\bar{t})^\ell}{\sum\limits_\ell (4\bar{t})^\ell} = 4\bar{t} \frac{\partial}{\partial (4\bar{t})} \ln \left[\sum_\ell (4\bar{t})^\ell \right] = 4\bar{t} \frac{\partial}{\partial (4\bar{t})} \ln \frac{1}{1-4\bar{t}} = \frac{4\bar{t}}{1-4\bar{t}}$$

i.e.

$$\langle \ell \rangle = \frac{\bar{t}}{t_c - \bar{t}},$$

diverges linearly close to the singular value of $\bar{t}$.

Kardar.fld-7.7 Anisotropic Ising model

Consider the anisotropic Ising model on a square lattice with a Hamiltonian

$$-\beta \mathcal{H} = \sum_{x,y} \left(K_x \sigma_{x,y} \sigma_{x+1,y} + K_y \sigma_{x,y} \sigma_{x,y+1} \right)$$

i.e. with bonds of different strengths along the x and y directions.

(a)

By following the method presented in the text, calculate the free energy for this model. You do not have to write down every step of the derivation. Just sketch the steps that need to be modified due to anisotropy; and calculate the final answer for $\ln Z/N$.
The Hamiltonian

$$-\beta \mathcal{H} = \sum_{x,y} \left(K_x \sigma_{x,y} \sigma_{x+1,y} + K_y \sigma_{x,y} \sigma_{x,y+1} \right)$$

leads to

$$Z = \sum \left(2 \operatorname{ch} K_x \operatorname{ch} K_y \right)^N t_x^{\ell_x} t_y^{\ell_y}$$

where $t_i = \operatorname{th} K_i$, and the sum runs over all closed graphs. By extension of the isotropic case,

$$f = \frac{\ln Z}{N} = \ln \left(2 \operatorname{ch} K_x \operatorname{ch} K_y \right) + \sum_{\ell_x, \ell_y} \frac{t_x^{\ell_x} t_y^{\ell_y}}{\ell_x + \ell_y} \langle 0 \left| W^* \left(\ell_x, \ell_y \right) \right| 0 \rangle$$

where

$$\langle 0 \left| W^* \left(\ell_x, \ell_y \right) \right| 0 \rangle = \frac{1}{2} {\sum}' (-1)^{\text{number of crossings}},$$

and the primed sum runs over all directed (ℓ_x, ℓ_y)-steps walks from $(0,0)$ to $(0,0)$ with no U-turns. As in the isotropic case, this is evaluated by taking the trace of powers of the $4N \times 4N$ matrix described by Eq.(VI.66), which is block diagonalized by Fourier transformation. However, unlike the isotropic case, in which each element is multiplied by t, here they are multiplied by t_x and t_y, respectively, resulting in

$$f = \ln \left(2 \operatorname{ch} K_x \operatorname{ch} K_y \right) + \frac{1}{2} \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \operatorname{Tr} \ln \left[1 - \mathrm{T}(\mathbf{q})^* \right]$$

where

$$\begin{aligned} \operatorname{Tr} \ln \left[1 - \mathrm{T}(\mathbf{q})^* \right] &= \ln \det \left[1 - T(\mathbf{q})^* \right] \\ &= \ln \left[\left(1 + t_x^2 \right) \left(1 + t_y^2 \right) - 2t_x \left(1 - t_y^2 \right) \cos q_x - 2t_y \left(1 - t_x^2 \right) \cos q_y \right] \\ &= \ln \left[\frac{\operatorname{ch} 2K_x \operatorname{ch} 2K_y - \operatorname{sh} 2K_x \cos q_x - \operatorname{sh} 2K_y \cos q_y}{\operatorname{ch}^2 K_x \operatorname{ch}^2 K_y} \right] \end{aligned}$$

resulting in

$$f = \ln 2 + \frac{1}{2}\int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \ln\left(\operatorname{ch} 2K_x \operatorname{ch} 2K_y - \operatorname{sh} 2K_x \cos q_x - \operatorname{sh} 2K_y \cos q_y\right).$$

(b)

Find the critical boundary in the (K_x, K_y) plane from the singularity of the free energy. Show that it coincides with the condition $K_x = \tilde{K}_y$, where $\tilde{K}$ indicates the standard dual interaction to K.

The argument of the logarithm is minimal at $q_x = q_y = 0$, and equal to

$$\begin{aligned}&\operatorname{ch} 2K_x \operatorname{ch} 2K_y - \operatorname{sh} 2K_x - \operatorname{sh} 2K_y \\ &= \frac{1}{2}\left(e^{K_x}\sqrt{\operatorname{ch} 2K_y - 1} - e^{-K_x}\sqrt{\operatorname{ch} 2K_y + 1}\right)^2.\end{aligned}$$

Therefore, the critical line is given by

$$e^{2K_x} = \sqrt{\frac{\operatorname{ch} 2K_y + 1}{\operatorname{ch} 2K_y - 1}} = \coth K_y.$$

Note that this condition can be rewritten as

$$\operatorname{sh} 2K_x = \frac{1}{2}\left(\coth K_y - \operatorname{th} K_y\right) = \frac{1}{\operatorname{sh} 2K_y},$$

i.e. the critical boundary can be described as $K_x = \tilde{K}_y$, where the dual interactions, $\tilde{K}$ and K, are related by $\operatorname{sh} 2K \operatorname{sh} 2\tilde{K} = 1$.

(c)

Find the singular part of $\ln Z/N$, and comment on how anisotropy affects critical behavior in the exponent and amplitude ratios.

The singular part of $\ln Z/N$ for the anisotropic case can be written as

$$f_S = \frac{1}{2}\int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \ln\left[\left(e^{K_x}\sqrt{\operatorname{ch} 2K_y - 1} - e^{-K_x}\sqrt{\operatorname{ch} 2K_y + 1}\right)^2 + \sum_{i=x,y} \frac{q_i^2}{2} \operatorname{sh} 2K_i\right].$$

In order to rewrite this expression in a form closer to that of the singular part of the free energy in the isotropic case, let

$$q_i = \sqrt{\frac{2}{\operatorname{sh} 2K_i}}\, q_i'$$

and

$$\delta t = e^{K_x}\sqrt{\operatorname{ch} 2K_y - 1} - e^{-K_x}\sqrt{\operatorname{ch} 2K_y + 1}$$

)δt goes linearly through zero as (K_x, K_y) follows a curve which intersects the critical boundary). Then

$$f_S = \frac{1}{\sqrt{\operatorname{sh} 2K_x \operatorname{sh} 2K_y}} \int \frac{d^2q'}{(2\pi)^2} \ln\left(\delta t^2 + q^2\right)$$

Thus, upon approaching the critical boundary ($\operatorname{sh} 2K_x \operatorname{sh} 2K_y = 1$), the singular part of the anisotropic free energy coincides more and more precisely with the isotropic one, and the exponents and amplitude ratios are unchanged by the anisotropy. (The amplitude itself does vary along the critical line.)

13.10.11 Problems about Special 2D Spin Models 2

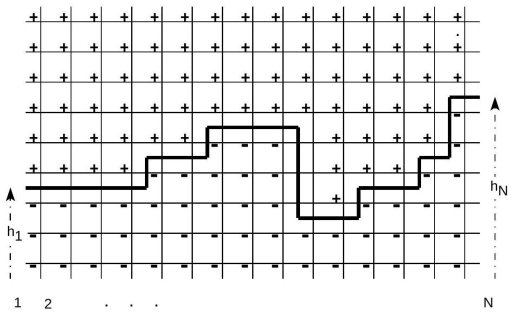
Kardar.fld-7.8 Müller-Hartmann and Zittartz estimate

Consider so-called Müller-Hartmann and Zittartz estimate of the interfacial energy of the $d = 2$ Ising model on a square lattice.

(a)

Consider an interface on the square lattice with periodic boundary conditions in one direction. Ignoring islands and overhangs, the configurations can be labeled by heights h_n for $1 \leq n \leq L$. Show that for an anisotropic Ising model of interactions (K_x, K_Y), the energy of an interface along the x-direction is

$$-\beta\mathcal{H} = -2K_y L - 2K_x \sum_n |h_{n+1} - h_n|$$



For each unsatisfied (+-) bond, the energy is increased by $2K_i$ from the ground state energy, with $i = x$ if the unsatisfied bond is vertical, and $i = y$ if the latter is horizontal. Ignoring islands and overhangs, the number of horizontal bond of the interface is L, while the number of vertical bonds is $\sum_n |h_{n+1} - h_n|$, yielding

$$-\beta\mathcal{H} = -2K_y L - 2K_x \sum_{n=1}^{L} |h_{n+1} - h_n|$$

(b)

Write down a column-to-column transfer matrix $\langle h|T|h'\rangle$, and diagonalize it.
We can define

$$\langle h|T|h'\rangle \equiv \exp\left(-2K_y - 2K_x\,|h' - h|\right)$$

or, in matrix form,

$$T = e^{-2K_y}\begin{pmatrix} 1 & e^{-2K_x} & e^{-4K_x} & \cdots & e^{-HK_x} & e^{-HK_x} & e^{-2\left(\frac{H}{2}-1\right)K_x} & \cdots & e^{-2K_x} \\ e^{-2K_x} & 1 & e^{-2K_x} & \cdots & e^{-2\left(\frac{H}{2}-1\right)K_x} & e^{-2\left(\frac{H}{2}+1\right)K_x} & e^{-HK_x} & \cdots & e^{-4K_x} \\ \cdots & & & & & & & & \end{pmatrix}$$

where H is the vertical size of the lattice. In the $H \to \infty$ limit, T is easily diagonalized since each line can be obtained from the previous line by a single column shift. The eigenvectors of such matrices are composed by the complex roots of unity (this is equivalent to the statement that a translationally invariant system is diagonal in Fourier modes). To the eigenvector

$$\left(e^{i\frac{2\pi}{k}}, e^{i\frac{2\pi}{k}\cdot 2}, e^{i\frac{2\pi}{k}\cdot 3}, \cdots, e^{i\frac{2\pi}{k}\cdot(H+1)}\right)$$

is associated the eigenvalue

$$\lambda_k = e^{-2K_y}\sum_{n=1}^{H+1} T_{1n} e^{i\frac{2\pi}{k}\cdot(n-1)}.$$

Note that there are $H+1$ eigenvectors, corresponding to $k = 1, \cdots, H+1$.

(c)

Obtain the interface free energy using the result in (b), or by any other method.
One way of obtaining the free energy is to evaluate the largest eigenvalue of T. Since all elements of T are positive, the eigenvector $(1, 1, \cdots, 1)$ has the largest eigenvalue

$$\lambda_1 = e^{-2K_y}\sum_{n=1}^{H+1} T_{1n} = e^{-2K_y}\left(1 + 2\sum_{n=1}^{H/2} e^{-2K_x n}\right)$$

$$= e^{-2K_y}\left(2\sum_{n=0}^{H/2} e^{-2K_x n} - 1\right) = e^{-2K_y}\coth K_x,$$

in the $H \to \infty$ limit. Then, $F = -Lk_BT \ln \lambda_1$.
Alternatively, we can directly sum the partition function, as

$$Z = e^{-2K_yL} \sum_{\{h_n\}} \exp\left(-2K_x \sum_{n=1}^{L} |h_{n+1} - h_n|\right) = e^{-2K_yL} \left[\sum_d \exp\left(-2K_x|d|\right)\right]^L$$
$$= \left[e^{-2K_y}\left(2\sum_{d\geq 0} e^{-2K_x d} - 1\right)\right]^L = \left(e^{-2K_y} \coth K_x\right)^L,$$

yielding

$$F = -Lk_BT \left[\ln\left(\coth K_x\right) - 2K_y\right]$$

d)

Find the condition between K_x and K_y for which the interfacial free energy vanishes. Does this correspond to the critical boundary of the original 2 d Ising model as computed in the previous problem?
The interfacial free energy vanishes for

$$\coth K_x = e^{2K_y}$$

which coincides with the condition found in problem 2. This illustrates that long wavelength fluctuations, such as interfaces, are responsible for destroying order at criticality.

Kardar.fld-7.9. Anisotropic Landau theory

Consider an n-component magnetization field $\vec{m}(\mathbf{x})$ in d-dimensions.

(a)

Using the previous problems on anisotropy as a guide, generalize the standard LandauGinzburg Hamiltonian to include the effects of spacial anisotropy.
Requiring different coupling constants in the different spatial directions, along with rotational invariance in spin space, leads to the following leading terms of the Hamiltonian,

$$-\beta\mathcal{H} = \int d^dx \left[\frac{t}{2}\vec{m}(\mathbf{x})^2 + \sum_{i=1}^{d} \frac{K_i}{2} \frac{\partial\vec{m}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial\vec{m}}{\partial x_i} + u\vec{m}(\mathbf{x})^4\right].$$

(b)

Are such anisotropies "relevant?"
Clearly, the apparent anisotropy can be eliminated by the rescaling

$$x_i' = \sqrt{\frac{K}{K_i}} x_i$$

In terms of the primed space variables, the Hamiltonian is isotropic. In particular, the universal features are identical in the anisotropic and isotropic cases, and the anisotropy is thus "irrelevant" (provided all K_i are non-vanishing).

(c)

In La_2CuO_4, the Cu atoms are arranged on the sites of a square lattice in planes, and the planes are then stacked together. Each Cu atom carries a spin which we assume to be classical, and can point along any direction in space. There is a very strong antiferromagnetic interaction in each plane. There is also a very weak inter-plane interaction that prefers to align successive layers. Sketch the low-temperature magnetic phase, and indicate to what universality class the order-disorder transition belongs.
For classical spins, this combination of antiferromagnetic and ferromagnetic couplings is equivalent to a purely ferromagnetic (anisotropic) system, since we can redefine (e.g. in the partition function) all the spins on one of the two sublattices with an opposite sign. Therefore, the critical behavior belongs to the $d = 3, n = 3$ universality class.
Nevertheless, there is a range of temperatures for which the in-plane correlation length is large compared to the lattice spacing, while the inter-plane correlation length is of the order of the lattice spacing. The behavior of the system is then well described by a $d = 2$, $n = 3$ theory.

Kardar.fld-7.10 Energy by duality

Consider the Ising model ($\sigma_i = \pm 1$) on a square lattice with $-\beta\mathcal{H} = K \sum_{<ij>} \sigma_i \sigma_j$

(a)

Starting from the duality expression for the free energy, derive a similar relation for the internal energy $U(K) = \langle H \rangle = -\partial \ln Z / \partial \ln K$.
The low temperature partition function has the form

$$Z(K) = e^{2KN} \sum_{\text{islands}} e^{-2KL}$$

whereas the high temperature expansion looks like

$$Z(K) = \left(2\,\mathrm{ch}^2\, K\right)^N \sum_{\text{loops}} (\mathrm{th}\, K)^L$$

What is more, we found that we can write a duality relation of the form

$$\mathrm{th}\, K = e^{-2\tilde{K}}, \quad \text{or} \quad \mathrm{sh}\, 2K\, \mathrm{sh}\, 2\tilde{K} = 1$$

which we can use to rewrite the partition function as

$$Z(K) = \left(2\,\mathrm{ch}^2\, K\right)^N e^{-2\tilde{K}N} Z(\tilde{K}) = (\mathrm{sh}\, 2K)^N Z(\tilde{K})$$

yielding

$$-\beta F(K) = N \ln(2\,\mathrm{sh}\, 2K) - \beta F(\tilde{K})$$

The internal energy $U(K)$ is then obtained from

$$U(K) = -K \frac{\partial}{\partial K} \ln Z(K) = -NK \frac{2\,\mathrm{ch}\, 2K}{\mathrm{sh}\, 2K} - K \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{K}} \ln Z(\tilde{K}) \right) \frac{\partial \tilde{K}}{\partial K}$$

After taking the logarithm of the relation $\mathrm{sh}\, 2K\, \mathrm{sh}\, 2\tilde{K} = 1$, and differentiating it, we obtain

$$\frac{\partial \tilde{K}}{\partial K} = -\frac{\mathrm{th}\, 2\tilde{K}}{\mathrm{th}\, 2K}$$

and, as a result

$$U(K) = -2NK \coth 2K - \frac{K}{\tilde{K}} U(\tilde{K}) \frac{\mathrm{th}\, 2\tilde{K}}{\mathrm{th}\, 2K}$$

or, equivalently

$$U(K) \frac{\mathrm{th}\, 2K}{K} + U(\tilde{K}) \frac{\mathrm{th}\, 2\tilde{K}}{\tilde{K}} = -2N.$$

(b)

Using (a), calculate the exact value of U at the critical point K_c. - Using the last result, we can calculate the exact value of U at the critical point, $K^* = K = \tilde{K}$,

$$U\left(K^*\right) = -\frac{NK^*}{\mathrm{th}\, 2K^*} = -\frac{N\sqrt{2}}{2} \ln(\sqrt{2}+1),$$

where we have used $K^* = \ln(\sqrt{2}+1)/2$, and $\mathrm{sh}\, 2K^* = 1$.

Kardar.fld-7.11 Clock model duality

Consider spins $s_i = (1, 2, \cdots, q)$ placed on the sites of a square lattice, interacting via the clock model Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H}_C = -\sum_{<i,j>} J\left(\left| (s_i - s_j)_{\bmod q} \right| \right),$$

(a)

Change from the N site variables to the $2N$ bond variables $b_{ij} = s_i - s_j$. Show that the difference in the number of variables can be accounted for by the constraint that around each plaquette (elementary square) the sum of the four bond variables must be zero modulus q.
Around any closed loop, e.g. for the four bonds making up an elementary square,

$$S_p \equiv \sum b_{ij}^p = \sum (s_i - s_j) = 0,$$

as any s_i appears once with a positive and once with a negative sign. We may insist that all bond variables are positive, using $b_{ij} = (s_i - s_j)_{\text{ mod } q}$, in which case the above equality is also valid modulus q.

(b)

The constraints can be implemented by adding "delta-functions"

$$\delta\left[S_p\right]_{\text{ mod } q} = \frac{1}{q} \sum_{n_p=1}^{q} \exp\left[\frac{2\pi i n_p S_p}{q}\right]$$

for each plaquette. Show that after summing over the bond variables, the partition function can be written in terms of the dual variables, as

$$Z = q^{-N} \sum_{\{n_p\}} \prod_{\langle p,p'\rangle} \lambda\left(n_p - n_{p'}\right) \equiv \sum_{\{n_p\}} \exp\left[\sum_{\langle p,p'\rangle} \tilde{J}\left(n_p - n_{p'}\right)\right],$$

where $\lambda(k)$ is the discrete Fourier transform of $e^{J(n)}$. - In terms of the constrained bond variables, the partition function is

$$Z = \sum_{\{b_{ij}\}} \prod_p \delta\left[S_p\right]_{\text{ mod } q} \prod_{<ij>} e^{J(b_{ij})} = \sum_{\{b_{ij}\}} \prod_p \sum_{n_p} \frac{1}{q} \exp\left[\frac{2\pi i n_p}{q} \sum b_{ij}^p\right] \prod_{<ij>} e^{J(b_{ij})}.$$

Now we can do the sum over each bond variable b_{ij} independently. Note, however, that a given b_{ij} appears twice in the constraints appropriate to its adjacent plaquettes, say p and p', and thus contributes

$$\sum_{b_{ij}} \exp\left[\frac{2\pi i b_{ij}}{q}\left(n_p - n_{p'}\right) + J\left(b_{ij}\right)\right] \equiv \lambda\left(n_p - n_{p'}\right) \equiv e^{\tilde{J}\left(n_p - n_{p'}\right)}.$$

The difference in the exponent is again meaningful modulus q, and thus

$$Z = q^{-N} \sum_{\{n_p\}} \prod_{\langle p,p'\rangle} e^{\tilde{J}\left(n_p - n_{p'}\right)} = \sum_{\{n_p\}} \exp\left[\sum_{\langle p,p'\rangle} \tilde{J}\left(n_p - n_{p'}\right)\right].$$

(c)

Calculate the dual interaction parameter of a Potts model, and hence locate the critical point $J_c(q)$.
For the Potts model, the discrete Fourier transform has only two values. If $n_p = n_{p'}$, then

$$\lambda\left(n_p = n_{p'}\right) = e^J + q - 1,$$

and otherwise

$$\lambda\left(n_p \neq n_{p'}\right) = e^J - 1,$$

since the sum of all roots of unity (excluding one itself) is minus one. The ratio of these two cases gives the dual Potts interaction as

$$e^{\tilde{J}} = \frac{e^J + q - 1}{e^J - 1}.$$

Assuming that there is only one critical point (which is correct), it has to be at the self-dual point $j_c(q) = \tilde{J}_c(q)$. This leads to a quadratic equation for $x = e^{J_c(q)}$,

$$x^2 - 2x - (q-1) = 0, \quad \Longrightarrow \quad x = 1 + \sqrt{q-1}, \quad \Longrightarrow \quad J_c(q) = \ln[1 + \sqrt{q-1}].$$

d)

Construct the dual of the anisotropic Potts model, with

$$-\beta\mathcal{H} = \sum_{x,y} \left(J_x \delta_{s_{x,y}, s_{x+1,y}} + J_y \delta_{s_{x,y}, s_{x,y+1}} \right);$$

i.e. with bonds of different strengths along the x and y directions. Find the line of self-dual interactions in the plane (J_x, J_y).
The dual of the anisotropic square lattice is another anisotropic square lattice with

$$\tilde{J}_x = \ln \frac{e^{J_y} + q - 1}{e^{J_y} - 1}, \quad \text{and} \quad \tilde{J}_y = \ln \frac{e^{J_x} + q - 1}{e^{J_x} - 1}.$$

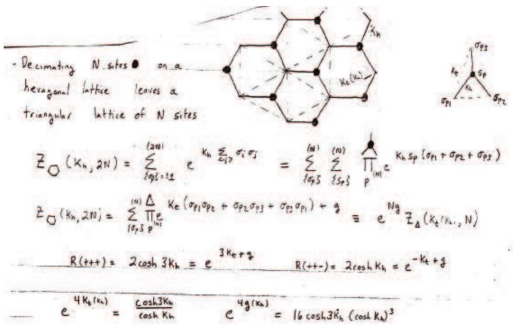
It is easy to check that the $\tilde{\tilde{J}} = J$, and hence $J_y = \tilde{J}_x$ is a line that maps onto itself under duality. It turns out that this is also the critical line of the anisotropic Potts model on the square lattice.

Kardar.fld-7.12 Triangular/hexagonal lattice Ising model

For any planar network of bonds, one can define a geometrical dual by connecting the centers of neighboring plaquettes. Each bond of the dual lattice crosses a bond of the original lattice, allowing for a local mapping. Clearly, the dual of a triangular lattice is a hexagonal (or honeycomb) lattice, and vice versa.

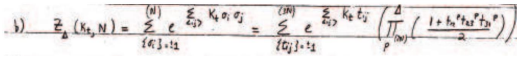
(a)

Consider the Ising models on a hexagonal lattice with nearest neighbor interaction strength K_h. Note that the hexagonal lattice is bipartite, i.e. can be separated into two sublattices. In the partition function, do a partial sum over all spins in one sublattice. Show that the remaining spins form a triangular lattice with nearest neighbor interaction $K_t\,(K_h)$. (This is called the star-triangle transformation.)

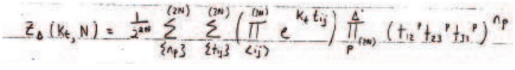


(b)

Show that the dual of a triangular Ising model is a hexagonal Ising model with the usual duality relation $\tilde{K}(K)$.



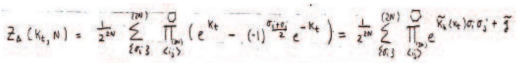
$t_{ij} \equiv \sigma_i \sigma_j$ We can associak a variable $n_p = 0, 1$ with each plyquette



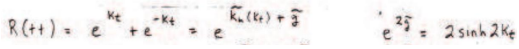
Now associate every bund on the triangular lattice with its propedialser. bisector, or dol. These *du* al bonds form a hexagonal lattice. For each band variable $\tilde{t}_j$ there is a factor $e^{k\tilde{t}_{ij}} \tilde{t}_{ij} n_i + n_j$ where n_i and n_j are associated with the plaguetes that share t_{ij} and from the sites of 16 duel hexagonal lattice.

$$Z_\Delta\,(K_{t_1} N) = \frac{1}{2^{2N}} \sum_{\langle n_i \}}^{(2N\rangle} \sum_{\tilde{t}_{ij}}^{(w)} \prod_{\langle i,j}^{\square} e^{k_i \tilde{t_{ij}}} \tilde{t}_{ij} n_i + n_j$$

$$z_\Delta\,(K_t, N) = \frac{1}{2^{2N}} \sum_{\{n_i\}} \prod_{\langle ij)}^{(20N)} \left(e^{K_t} + (-1)^{n_i + n_j} e^{-K_t} \right) \quad \text{let } \sigma_i \equiv 2n_i - 1$$



$$Z_{\Delta}\left(K_t, N\right) = \frac{e^{3N_j}}{2^{2\omega}} Z_0\left(\tilde{K}_h\left(K_t\right), 2N\right)$$



$$R(+-) = e^{K_t} - e^{-K_t} = e^{-\tilde{K}_h(K_t)+\tilde{q}} \quad e^{2\tilde{K}_h(K_t)} = \coth K_t$$

The duality result is:

$$Z_A\left(K_t, N\right) = \left(\frac{\mathrm{sh}^3\, 2k_t}{2}\right)^{\frac{N}{2}} Z_0\left(\hat{K}_A\left(K_t\right), 2N\right)$$

$\left(\mathrm{sh}\, 2K_t\right)\left(\mathrm{sh}\, 2\tilde{K}_h\left(k_t\right)\right) = 1$
144

(c)

By combining the previous results, obtain the critical couplings K_t^* and K_h^* of triangular and hexagonal lattices.

•
Combining the results of parts a and b
$z_{\square}\left(k_k, 2N\right) = \left(\frac{e^{2g}\, \mathrm{sh}^3\, 2k_t}{2}\right)^{\frac{N}{2}} z_0\left(\tilde{k_h}\left(k_t\left(k_k\right)\right), 2N\right)$
The self dial point occurs when $\tilde{k}_n^*\left(k_t^*\left(k^{**}\right) = k_n^*\right.$ this is eqiuvalent to $e^{2g}\, \mathrm{sh}^3\, 2{k_t}^2 = 2$
..... using results from part a
$\therefore e^{4\partial^*} = 16\, \mathrm{ch}\, 3K_h^*\left(\mathrm{ch}\, K_h^*\right)^3 = 16 \coth^2 K_h^*\, \mathrm{ch}^4\, k_h^*$...
$2 \coth K_h^*\, \mathrm{ch}^2\, {K_h}^*\, \mathrm{sh}^3\, 2{K_t}^* = 1$...
$\frac{4\, \mathrm{ch}^4\, {K_h}^*}{\mathrm{sh}^4\, 2K_h} = 1 \quad \mathrm{sh}^2\, {K_h}^* = \frac{1}{2}$
$\sqrt{3} = \mathrm{sh}\, 2K_h^* = \left(\mathrm{sh}\, 2{K_t}^*\right)^{-1} \quad {K_h}^* = 0.658$
$k_t^* \simeq 0.275$

Kardar.fld-7. 13 Triangular/hexagonal lattice Potts model

The steps of the previous problem can be repeated for a general Potts model.

(a)

Consider Potts spins $(s_i = 1, 2, \cdots, q)$ on a hexagonal lattice with nearest neighbor interaction $K_h \delta_{s_i, s_j}$. Perform the star-triangle decimation to show that the remaining spins form a triangular lattice with nearest neighbor interaction $K_t\left(K_h\right)$, and a three spin interaction $L\left(K_h\right)$. Why is L absent in the Ising model?

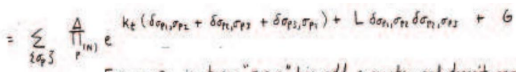
(b)

What is the dual of the Potts model on the triangular lattice?

(a)

$$z_0\left(K_n\right) = \sum_{\{s_i\}=1}^{g} e^{K_k \sum_{i,j}, \delta s_{i,2}, j}$$

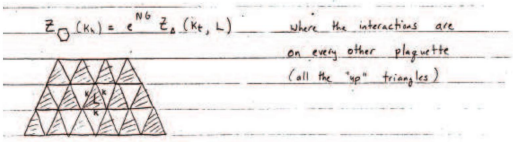
$$Z_0\left(K_m\right) = \sum_{\varepsilon p\}} \sum_{\{sp\}} \hat{\prod}_p^{\lambda} e^{K_m\left(\delta_{sp,\sigma_p} + \delta_{sp,\sigma_{pe}} + \delta_{sp,\tau_{ps}}\right)} =$$



For $z = 2$, a tern" $\sigma_1\sigma_3 O_3$" has odd symmetry and doesn't appear for $h = C$.

For $g > 2$, there are three distinct cases:

$$R(111) = e^{3k_n} + (q-1) = e^{3k_t+L+6}$$
$$R(112) = e^{2k_k} + e^{k_k} + (q-2) = e^{k_t+6} \quad R(123) = 3e^{k_h} + (z-3) = e^6$$
$$e^{k_t} = \frac{e^{2k_n} + e^{k_n} + (q-2)}{3e^{k_n} + (q-3)} \quad e^L = \frac{\left(e^{3k_n} + f - 1\right)\left(3e^{k_h} + g - 3\right)^2}{\left(e^{2k_k} + e^{k_h} + q - 2\right)^3}$$

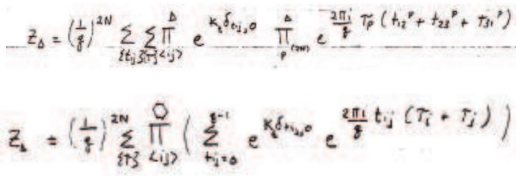


(c)

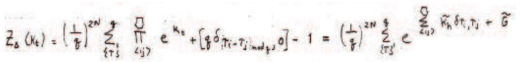
Clearly, the model is not self-dual due to the additional interaction. Nonetheless, obtain the critical value such that $\tilde{K}_t(K_c) = K_c$. Then check that $L(K_c) = 0$, i.e. while the model in general is not self-dual, it is self-dual right at criticality, leading to the exact value of $K_c(q)$!b) Discegarding, for the moment, the three point interaction L, . We can use a duality transformation similar to problem 2...

$z_\Delta(k_t) = \sum_{\{si\}}^{1} \pi_{ij} e^{k_t \delta_{si,s_j}}$

The Potts interaction depends only on the "distence", beturen states. This symmetiy suggest that the appropriate bond variuble is $t_{ij} \equiv s_i - s_j (\mathrm{mod} q)$



let $r_j = g - \tau_j$ for every sther_hexagonal lattice site



$$Z_\Delta(K_t) = \frac{1}{q}\left(e^{K_t} - 1\right)^{3/2}\Bigg]^{2N} Z_D\left(\tilde{K}_k\right) \quad e^{k_k} = \frac{e^{K_t} + t - 1}{e^{K_t} - 1}$$

Kardar.fld-7.14. Cubic lattice

The geometric concept of duality can be extended to general dimensions d. However, the dual of a geometric element of dimension D is an entity of dimension $d - D$. For example, the dual of a bond ($D = 1$) in $d = 3$ is a plaquette ($D = 2$), as demonstrated in this problem.

(a)

Consider a clock model on a cubic lattice of N points. Change to the $3N$ bond variables $b_{ij} = s_i - s_j$. (Note that one must make a convention about the positive directions on the three axes.) Show that there are now $2N$ constraints associated with the plaquettes of this lattice.

It seems that we cannot combine the star triangle and duality transtormation described above because the initial decimation generites a three point interaction L, which has not been included. Wh ig 244 describes the duality transformation for a triangelar lattice with interactions on every other plaguette which (see 3a) appleshere.

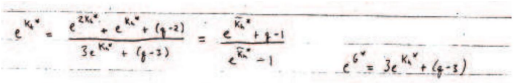


Whe can however guess that at the self dual point $L^x = 0$ in which case.....

(a)

$$Z_0\left(K_n^*\right) = e^{N6^*} Z_\Delta\left(K_t^*, L^* = 0\right) = \left[e^{6^*} q^{-2}\left(e^{K_t^*} - 1\right)^3\right]^N z_0\left(\tilde{K}_n^*\right)$$

$- \cdots .$



(c)

$$e^{L^*} = 1 = e^{-3k_E^*} e^{-6^*}\left(e^{3k_n^*} + q - 1\right) \ldots\ldots\ldots$$

(b)

Implement the constraints through discrete delta-functions by associating an auxiliary variable n_p with each plaquette. It is useful to imagine n_p as defined on a bond of the dual lattice, perpendicular to the plaquette p.

(c)

By summing over the bond variables in Z, obtain the dual Hamiltonian

$$\beta\tilde{\mathcal{H}} = \sum_p \tilde{J}\left(n_{12}^p - n_{23}^p + n_{34}^p - n_{41}^p\right)$$

where the sum is over all plaquettes p of the dual lattice, with $\left\{n_{ij}^p\right\}$ indicating the four bonds around plaquette p.

d)

Note that $\beta\tilde{\mathcal{H}}$ is left invariant if all the six bonds going out of any site are simultaneously increased by the same integer. Thus unlike the original model which only had a global translation symmetry, the dual model has a local, i.e. gauge symmetry.

e)

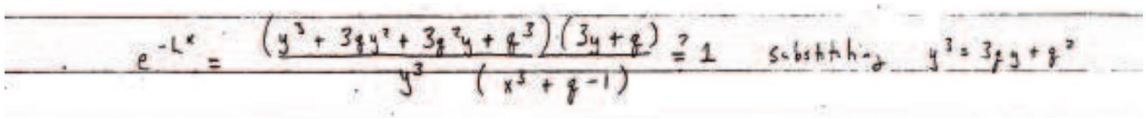
Consider a Potts gauge theory defined on the plaquettes of a four dimensional hypercubic lattice. Find its critical coupling $J_c(q)$. Equations (s), (b), and
(c) must be satished for $K_h{}^* = \tilde{K}_h{}^* \equiv \ln x, K_t{}^*$ For this analysis to be correct.
substituting
(b) into (a):

$$(3(x-1)+q)\left(\frac{x^2-2x+1}{3(x-1)+g}\right)^3 = q^2$$

$(x-1)^3 = q(3(x-1)+q)$
id) $y^3 - 3qy - z^2 = 0$

$$e^{k_n^*} = y + 1 \quad e^{k_t^*} = \frac{y+z}{y}$$

At this point it is worthwhik to check that the solution to d) satisfics (c)



$x^3 + q - 1 \cong 3y^2 + 3(q+1)y + q(q+1)$
$y^3 - 3qy - q^2 = 0$
This problem was first solved in
D. Kim and R.I. Soseph J. Phys. C Vol 7, 1974 (pg L167)
the solution is:

$$y = \begin{cases} 2q^{1/2} \cos\left[\frac{1}{3}\tan^{-1}\left(\frac{4}{8} - i\right)^{1/2}\right], & q \leqslant 4 \\ 2g^{1/2}\,\mathrm{ch}\left[\frac{1}{3}\,\mathrm{th}^{-1}(1 - 4/q)^{1/2}\right], & q \geqslant 4 \end{cases}$$

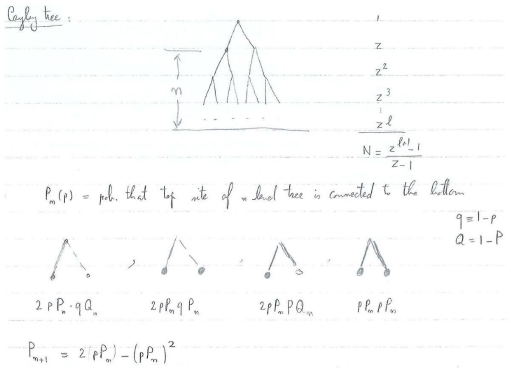
13.10.12 Problems about Special 2D Spin Models 3

Kardar.fld-7.15 Cayley trees (!!??!?!Percolation is here!)

Consider a hierarchical lattice in which each site at one level is connected to z sites at the level below. Thus the n-th level of the tree has z^n sites.

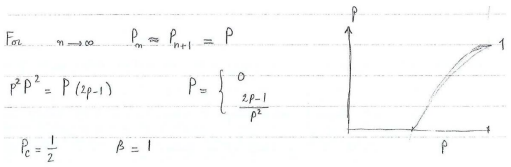
(a)

For $z = 2$, obtain a recursion relation for the probability $P_n(p)$ that the top site of a tree of n levels is connected to some site at the bottom level.



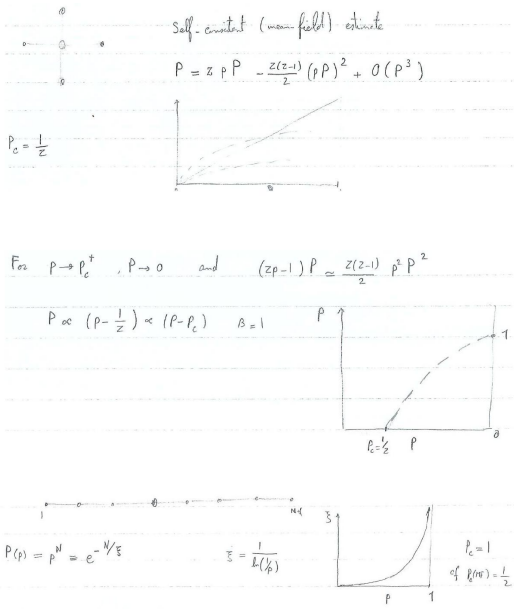
(b)

Find the limiting behavior of $P(p)$ for infinitely many levels, and give the exponent β for this tree.



(c)

In a mean-field approximation, $P(p)$ for a lattice of coordination number z is calculated self-consistently, in a manner similar to the above. Give the mean-field estimates for p_c and the exponent β.



d)

The one-dimensional chain corresponds to $z = 1$. Find the probability that end-points of an open chain of $N + 1$ sites are connected, and hence deduce the correlation length ξ.

Kardar.fld-7.6 Duality in percolation

Duality has a very natural interpretation in percolation: If a bond is occupied, its dual is empty, and vice versa. Thus the occupation probability for dual bonds is $\tilde{p} = 1 - p \equiv q$. Since, by construction, the original and dual elements do not intersect, one or the other percolates through the system.

(a)

The dual of a chain in which N bonds are connected in series, has N bonds connected in parallel. What is the corresponding (non-) percolation probability?

Consider N bonds forming a circle (1d chain with periodic boundary conditions). The dual system has one point inside the circle and one point outside. While on the original chain neighboring points are connected in series with probability p, on the dual lattice, the inside and outside points are connected by N dual bonds in parallel with probability $q = 1 - p$, i.e. a connected path on the original chain blocks a possible dual path. The probability that the original chain is connected is p^N. The probability that the two dual points are not connected is also p^N.

(b)

The bond percolation problem on a square lattice is self-dual. What is its threshold p_c?

The dual to the square lattice is another square lattice whose sites are the centers of the squares of the original lattice. If a bond is not connected on the original lattice, a path exists between the centers of neighboring squares. Thus $\tilde{p} = 1 - p = q$. The self-dual point, which is the bond percolation threshold occurs at $p_c = 1/2$.

(c)

Bond percolation in three dimensions is dual to plaquette percolation. Is it possible to percolate while maintaining solid integrity in $d = 3$?

Yes, there is an intermediate range of values between p_c and $\tilde{p}_c$ in which both bonds and plaquettes percolate.

d)

The triangular and hexagonal lattices are dual to each other. Combined with the startriangle transformation that also maps the two lattices, this leads to exact values of p_c for these lattices. However, this calculation is not trivial, and it is best to follow the steps for calculations of the critical couplings of q-state Potts models in an earlier problem.

Kardar.fld-7.17 Position-space renormalization group (PSRG):

In the Migdal-Kadanoff approximation, a decimation is performed after bonds are moved to connect the remaining sites in a one-dimensional geometry. For a PSRG rescaling factor b on a d-dimensional hypercubic lattice, the retained sites are connected by b^{d-1} strands in parallel, each strand having b bonds in series. This scheme is naturally exact for $d = 1$, and becomes progressively worse in higher dimensions.

(a)

Apply the above scheme to $b = d = 2$, and compare the resulting estimates of p_c and $y_t = 1/\nu$ to the exact values for the square lattice ($p_c = 1/2$ and $y_t = 3/4$).

$$\bar{p} = p^2$$
$$q' = \bar{q}^2 = (1-\bar{p})^2 = \left(1-p^2\right)^2 = 1 - p'$$
$$p' = 1 - \left(1-p^2\right)^2 = 2p^2 - p^4$$
Fixed pouts $p'' = 0 \quad p' = 2p^2 \quad$ talle



$$p^* = 1 \quad \frac{\partial p'}{\partial p} = 4p - 4p^3 = 0$$
$$q' = \left(1-(1-q)^2\right)^2 = \left(2q-q^2\right)^2$$
$$= 4.92$$
$$0 = p^{*^3} - 2p^* + 1 = (p^*-1)\left(p^{*^2} + p^* - 1\right)$$
$$p^* = \frac{1}{2}(-1+\sqrt{5}) \simeq 0.62$$
$$\left.\frac{\partial p'}{\partial p}\right|_{p^*} = 4p^* - 4p^{*3} = 4p^* - 8p^* + 4 = -4p^* + 4 = +22\sqrt{5} + 4 = 6 - 2\sqrt{5} \simeq 105 = b^{y_t}$$
$y_t = 61 \quad$ of $\quad y_t = 3/4$

$$\left.\begin{matrix}) \;\; d, b \\ 0 \end{matrix} = \frac{b}{}\right\} b^{d-1} \text{ thands}$$
$$\bar{p} = p^b$$
$$q' = \bar{q}^{b^{d-1}} = \left(1-p^b\right)^{b_0^{d-1}} \qquad p' = 1 - \left(1-p^b\right)^{b^{d-1}}$$
$$p^* \to 0; \quad p' = 1 - 1 + b^{d-1}p^b \quad p^* = \frac{1}{b^{\frac{d-1}{b-1}}}$$
$$\frac{\partial p'}{\partial p}| = b^d p^{*b-1} = \frac{b^d}{b^{d-1}} = b \quad y_t = 1 \quad \text{vs.} \quad \nu = 1/2 \text{ ind } > 6$$

(b)

Find the limiting values of p_c and y_t for large d. (It can be shown that $\nu = 1/2$ exactly, above an upper critical dimension $d_u = 6$.)

(c)

In an alternative PSRG scheme, first b^{d-1} bonds are connected in parallel, the resulting groups are then joined in series. Repeat the above calculations with this scheme.

$\infty \quad \bar{q} = q^2$

$p' = \bar{p}^2 = \left(1 - q^2\right)^2$

$1 - q' = \left(1 - q^2\right)^2 \quad$ or $\quad q' = 1 - \left(1 - q^2\right)^2 = 2q^2 - q^4$

$*< \quad 9^* = .6^2 \quad < \frac{9}{2} **$
$1 \quad p^* = 0.38 \quad 0$

$\left.\frac{\partial p'}{\partial p}\right|_{p^*} = \left.\frac{\partial q'}{\partial q}\right|_{q^\star} = b^{g_t} \quad$ es $\quad b$

Genenaliged to $(b, d)b$

$$b^{k-1} \Leftrightarrow \equiv\equiv$$

$$\bar{q} = q^{b^{d-1}} \; p' = \bar{p}^b = \left[1 - q^{b^{d-1}}\right]^b$$

$$q' = 1 - \left[1 - q^{b^{d-1}}\right]^b$$

$$= bq^{b^{d-1}} \Rightarrow q^* = \frac{1}{b^{b^{d-1}}} \to 0$$

$$\left.\frac{\partial q'}{\partial q}\right|_{q^k} = b^d q^{\frac{4}{2}b^{-1}-1}$$

Kardar.fld-8.1 Anisotropic nonlinear σ model

Consider unit n-component spins, $\vec{s}(\mathbf{x}) = (s_1, \cdots, s_n)$ with $\sum_\alpha s_\alpha^2 = 1$, subject to a Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H} = \int d^d\mathbf{x} \left[\frac{1}{2T}(\nabla\vec{s})^2 + g s_1^2\right].$$

For $g = 0$, renormalization group equations are obtained through rescaling distances by a factor $b = e^\ell$, and spins by a factor $\zeta = b^{y_s}$ with $y_s = -\frac{(n-1)}{4\pi}T$, and lead to the flow equation

$$\frac{dT}{d\ell} = -\epsilon T + \frac{(n-2)}{2\pi}T^2 + \mathcal{O}\left(T^3\right)$$

where $\epsilon = d - 2$.

(a)

Find the fixed point, and the thermal eigenvalue y_T.
Setting $dT/d\ell$ to zero, the fixed point is obtained as

$$T^* = \frac{2\pi\epsilon}{n-2} + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right)$$

Linearizing the recursion relation gives

$$y_T = -\epsilon + \frac{(n-2)}{\pi}T^* = +\epsilon + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right).$$

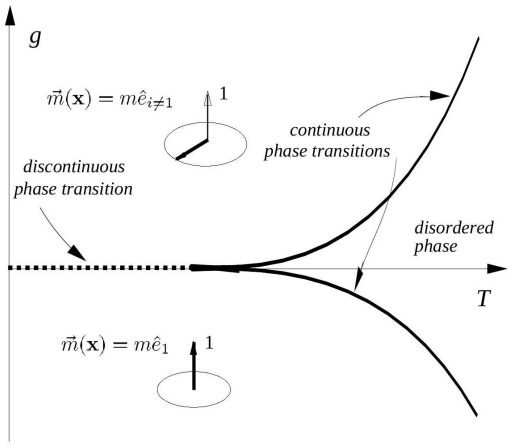
(b)

Write the renormalization group equation for g in the vicinity of the above fixed point, and obtain the corresponding eigenvalue y_g.
Rescalings $x \to b\mathbf{x}'$ and $\vec{s} \to \zeta\vec{s}'$, lead to $g \to g' = b^d\zeta^2 g$, and hence

$$y_g = d + 2y_s = d - \frac{n-1}{2\pi}T^* = 2 + \epsilon - \frac{n-1}{n-2}\epsilon = 2 - \frac{1}{n-2}\epsilon + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right).$$

(c)

Sketch the phase diagram as a function of T and g, indicating the phases, and paying careful attention to the shape of the phase boundary as $g \to 0$.



The term proportional to g removes full rotational symmetry and leads to a bicritical phase diagram as discussed in recitations. The phase for $g < 0$ has order along direction 1, while $g > 0$ favors ordering along any one of the $(n-1)$ directions orthogonal to 1. The phase boundaries as $g \to 0$ behave as $g \propto (\delta T)^{\phi}$, with $\phi = y_g/y_t \approx 2/\epsilon + \mathcal{O}(1)$.

13.10.13 Problems about Special 2D Spin Models 4

Kardar.fld-8.2 Matrix models

In some situations, the order parameter is a matrix rather than a vector. For example, in triangular (Heisenberg) antiferromagnets each triplet of spins aligns at 120°, locally defining a plane. The variations of this plane across the system are described by a 3×3 rotation matrix. We can construct a nonlinear σ model to describe a generalization of this problem as follows. Consider the Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H} = \frac{K}{4}\int d^d\mathbf{x}\mathrm{Tr}\left[\nabla M(\mathbf{x})\cdot\nabla M^T(\mathbf{x})\right]$$

where M is a real, $N \times N$ orthogonal matrix, and 'tr' denotes the trace operation. The condition of orthogonality is that $MM^T = M^TM = I$, where I is the $N \times N$ identity matrix, and M^T is the transposed matrix, $M^T_{ij} = M_{ji}$. The partition function is obtained by summing over all matrix functionals, as

$$Z = \int \mathcal{D}M(\mathbf{x})\delta\left(M(\mathbf{x})M^T(\mathbf{x}) - I\right)e^{-\beta\mathcal{H}[M(\mathbf{x})]}$$

(a)

Rewrite the Hamiltonian and the orthogonality constraint in terms of the matrix elements $M_{ij}(i,j = 1,\cdots,N)$. Describe the ground state of the system.

In terms of the matrix elements, the Hamiltonian reads

$$\beta\mathcal{H} = \frac{K}{4}\int d^dx\sum_{i,j}\nabla M_{ij}\cdot\nabla M_{ij}$$

and the orthogonality condition becomes

$$\sum_k M_{ik}M_{jk} = \delta_{ij}$$

Since $\nabla M_{ij}\cdot\nabla M_{ij} \geq 0$, any constant (spatially uniform) orthogonal matrix realizes a ground state.

(b)

Define the symmetric and anti-symmetric matrices

$$\begin{cases} \sigma = \frac{1}{2}\left(M + M^T\right) = \sigma^T \\ \pi = \frac{1}{2}\left(M - M^T\right) = -\pi^T \end{cases}.$$

Express $\beta\mathcal{H}$ and the orthogonality constraint in terms of the matrices σ and π.

As $M = \sigma + \pi$ and $M^T = \sigma - \pi$,

$$\beta\mathcal{H} = \frac{K}{4}\int d^dx \mathrm{Tr}[\nabla(\sigma+\pi)\cdot\nabla(\sigma-\pi)] = \frac{K}{4}\int d^dx \mathrm{Tr}\left[(\nabla\sigma)^2 - (\nabla\pi)^2\right],$$

where we have used the (easily checked) fact that the trace of the cummutator of matrices $\nabla\sigma$ and $\nabla\pi$ is zero. Similarly, the orthogonality condition is written as

$$\sigma^2 - \pi^2 = I$$

where I is the unit matrix.

(c)

Consider small fluctuations about the ordered state $M(\mathbf{x}) = I$. Show that σ can be expanded in powers of π as

$$\sigma = I - \frac{1}{2}\pi\pi^T + \cdots$$

Use the orthogonality constraint to integrate out σ, and obtain an expression for βH to fourth order in π. Note that there are two distinct types of fourth order terms. Do not include terms generated by the argument of the delta function. As shown for the nonlinear σ model in the text, these terms do not effect the results at lowest order.

Taking the square root of

$$\sigma^2 = I + \pi^2 = I - \pi\pi^T,$$

results in

$$\sigma = I - \frac{1}{2}\pi\pi^T + \mathcal{O}\left(\pi^4\right)$$

(as can easily be checked by calculating the square of $I - \pi\pi^T/2$). We now integrate out σ, to obtain

$$Z = \int \mathcal{D}\pi(\mathbf{x}) \exp\left\{\frac{K}{4}\int d^dx \mathrm{Tr}\left[(\nabla\pi)^2 - \frac{1}{4}\left(\nabla\left(\pi\pi^T\right)\right)^2\right]\right\}$$

where $\mathcal{D}\pi(\mathbf{x}) = \prod_{j>i}\mathcal{D}\pi_{ij}(\mathbf{x})$, and π is a matrix with zeros along the diagonal, and elements below the diagonal given by $\pi_{ij} = -\pi_{ji}$. Note that we have not included the terms generated by the argument of the delta function. Such term, which ensure that the measure of integration over π is symmetric, do not contribute to the renormalization of K at the lowest order. Note also that the fourth order terms are of two distinct types, due to the non-commutativity of π and $\nabla\pi$. Indeed,

$$\begin{aligned}\left[\nabla\left(\pi\pi^T\right)\right]^2 &= \left[\nabla\left(\pi^2\right)\right]^2 = [(\nabla\pi)\pi + \pi\nabla\pi]^2 \\ &= (\nabla\pi)\pi\cdot(\nabla\pi)\pi + (\nabla\pi)\pi^2\cdot\nabla\pi + \pi(\nabla\pi)^2\pi + \pi(\nabla\pi)\pi\cdot\nabla\pi,\end{aligned}$$

and, since the trace is unchanged by cyclic permutations,

$$\mathrm{Tr}\left[\nabla\left(\pi\pi^T\right)\right]^2 = 2\mathrm{Tr}\left[(\pi\nabla\pi)^2 + \pi^2(\nabla\pi)^2\right].$$

d)

For an N-vector order parameter there are $N-1$ Goldstone modes. Show that an orthogonal $N\times N$ order parameter leads to $N(N-1)/2$ such modes.

The anti-symmetry of π imposes $N(N+1)/2$ conditions on the $N\times N$ matrix elements, and thus there are $N^2 - N(N+1)/2 = N(N-1)/2$ independent components (Goldstone modes) for the matrix. Alternatively, the orthogonality of M similarly imposes $N(N+1)/2$ constraints, leading to $N(N-1)/2$ degrees of freedom. [Note that in the analogous calculation for the $\mathcal{O}(n)$ model, there is one condition constraining the magnitude of the spins to unity; and the remaining $n-1$ angular components are Goldstone modes.]

e)

Consider the quadratic piece of $\beta\mathcal{H}$. Show that the two point correlation function in Fourier space is

$$\langle\pi_{ij}(\mathbf{q})\pi_{kl}(\mathbf{q}')\rangle = \frac{(2\pi)^d\delta^d(\mathbf{q}+\mathbf{q}')}{Kq^2}\left[\delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}\right]$$

In terms of the Fourier components $\pi_{ij}(\mathbf{q})$, the quadratic part of the Hamiltonian in

(c)

has the form

$$\beta\mathcal{H}_0 = \frac{K}{2}\sum_{i<j}\int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} q^2 \left|\pi_{ij}(\mathbf{q})\right|^2,$$

leading to the bare expectation values

$$\left\langle \pi_{ij}(\mathbf{q})\pi_{ij}\left(\mathbf{q}'\right)\right\rangle_0 = \frac{(2\pi)^d\delta^d\left(\mathbf{q}+\mathbf{q}'\right)}{Kq^2},$$

and

$$\left\langle \pi_{ij}(\mathbf{q})\pi_{kl}\left(\mathbf{q}'\right)\right\rangle_0 = 0, \text{ if the pairs } (ij) \text{ and } (kl) \text{ are different.}$$

Furthermore, since π is anti-symmetric,

$$\left\langle \pi_{ij}(\mathbf{q})\pi_{ji}\left(\mathbf{q}'\right)\right\rangle_0 = -\left\langle \pi_{ij}(\mathbf{q})\pi_{ij}\left(\mathbf{q}'\right)\right\rangle_0$$

and in particular $\left\langle \pi_{ii}(\mathbf{q})\pi_{jj}\left(\mathbf{q}'\right)\right\rangle_0 = 0$. These results can be summarized by

$$\left\langle \pi_{ij}(\mathbf{q})\pi_{kl}\left(\mathbf{q}'\right)\right\rangle_0 = \frac{(2\pi)^d\delta^d\left(\mathbf{q}+\mathbf{q}'\right)}{Kq^2}\left(\delta_{ik}\delta_{jl}-\delta_{il}\delta_{jk}\right).$$

We shall now construct a renormalization group by removing Fourier modes $M^{>}(\mathbf{q})$, with $\mathbf{q}$ in the shell $\Lambda/b < |\mathbf{q}| < \Lambda$.

f)

Calculate the coarse grained expectation value for $\langle \mathrm{Tr}(\sigma)\rangle_0^>$ at low temperatures after removing these modes. Identify the scaling factor, $M'\left(\mathbf{x}'\right) = M^{<}(\mathbf{x})/\zeta$, that restores $\mathrm{Tr}\left(M'\right) = \mathrm{Tr}\left(\sigma'\right) = N$.

As a result of fluctuations of short wavelength modes, $\mathrm{Tr}\sigma$ is reduced to

$$\begin{aligned}
\langle \mathrm{Tr}\sigma\rangle_0^> &= \left\langle \mathrm{Tr}\left(I+\frac{\pi^2}{2}+\cdots\right)\right\rangle_0^> \approx N+\frac{1}{2}\left\langle \mathrm{Tr}\pi^2\right\rangle_0^> \\
&= N+\frac{1}{2}\left\langle \sum_{i\neq j}\pi_{ij}\pi_{ji}\right\rangle_0^> = N-\frac{1}{2}\left\langle \sum_{i\neq j}\pi_{ij}^2\right\rangle_0^> = N-\frac{1}{2}\left(N^2-N\right)\left\langle \pi_{ij}^2\right\rangle_0^> \\
&= N\left(1-\frac{N-1}{2}\int_{\Lambda/b}^{\Lambda}\frac{d^dq}{(2\pi)^d}\frac{1}{Kq^2}\right) = N\left[1-\frac{N-1}{2K}I_d(b)\right].
\end{aligned}$$

To restore $\mathrm{Tr}M' = \mathrm{Tr}\sigma' = N$, we rescale all components of the matrix by

$$\zeta = 1-\frac{N-1}{2K}I_d(b).$$

NOTE: An orthogonal matrix M is invertible $\left(M^{-1}=M^T\right)$, and therefore diagonalizable. In diagonal form, the transposed matrix is equal to the matrix itself, and so its square is the identity, implying that each eigenvalue is either $+1$ or -1. Thus, if M is chosen to be very close to the identity, all eigenvalues are $+1$, and $\mathrm{Tr}M = N$ (as the trace is independent of the coordinate basis).

g)

Use perturbation theory to calculate the coarse grained coupling constant $\tilde{K}$. Evaluate only the two diagrams that directly renormalize the $\left(\nabla\pi_{ij}\right)^2$ term in $\beta\mathcal{H}$, and show that

$$\tilde{K} = K+\frac{N}{2}\int_{\Lambda/b}^{\Lambda}\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\frac{1}{q^2}$$

Distinguishing between the greater and lesser modes, we write the partition function as

$$Z = \int \mathcal{D}\pi^{<}\mathcal{D}\pi^{>}e^{-\beta\mathcal{H}_0^{<}-\beta\mathcal{H}_0^{>}+U\left[\pi^{<},\pi^{>}\right]} = \int \mathcal{D}\pi^{<}e^{-\delta f_b^0-\beta\mathcal{H}_0^{<}}\left\langle e^U\right\rangle_0^>,$$

where $\mathcal{H}_0$ denotes the quadratic part, and

$$U = -\frac{K}{8}\sum_{i,j,k,l}\int d^dx\left[\left(\nabla\pi_{ij}\right)\pi_{jk}\cdot\left(\nabla\pi_{kl}\right)\pi_{li}+\pi_{ij}\left(\nabla\pi_{jk}\right)\cdot\left(\nabla\pi_{kl}\right)\pi_{li}\right]$$
$$= \frac{K}{8}\sum_{i,j,k,l}\int\frac{d^dq_1d^dq_2d^dq_3}{(2\pi)^{3d}}\left[\left(\mathbf{q}_1\cdot\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_2\cdot\mathbf{q}_3\right)\cdot\right.$$
$$\left.\cdot\pi_{ij}\left(\mathbf{q}_1\right)\pi_{jk}\left(\mathbf{q}_2\right)\pi_{kl}\left(\mathbf{q}_3\right)\pi_{li}\left(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3\right)\right].$$

To first order in U, the following two averages contribute to the renormalization of K:

$$\frac{K}{8}\sum_{i,j,k,l}\int\frac{d^dq_1d^dq_2d^dq_3}{(2\pi)^{3d}}\left\langle\pi^{>}_{jk}\left(\mathbf{q}_2\right)\pi^{>}_{li}\left(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3\right)\right\rangle^{>}_0\left(\mathbf{q}_1\cdot\mathbf{q}_3\right)\pi^{<}_{ij}\left(\mathbf{q}_1\right)\pi^{<}_{kl}\left(\mathbf{q}_3\right)$$
$$=\frac{K}{8}\left(\int_{\Lambda/b}^{\Lambda}\frac{d^dq'}{(2\pi)^d}\frac{1}{Kq^2}\right)\left(\int_0^{\Lambda/b}\frac{d^dq}{(2\pi)^d}q^2\sum_{i,j}\pi^{<}_{ij}(\mathbf{q})\pi^{<}_{ji}(-\mathbf{q})\right),$$

and

$$\text{(ii)}\ \frac{K}{8}\sum_{j,k,l}\int\frac{d^dq_1d^dq_2d^dq_3}{(2\pi)^{3d}}\left\langle\sum_{i\neq j,l}\pi^{>}_{ij}\left(\mathbf{q}_2\right)\pi^{>}_{li}\left(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3\right)\right\rangle^{>}_0\left(\mathbf{q}_2\cdot\mathbf{q}_3\right)\pi^{<}_{jk}\left(\mathbf{q}_2\right)\pi^{<}_{kl}\left(\mathbf{q}_3\right)$$
$$=\frac{K}{8}\left[(N-1)\int_{\Lambda/b}^{\Lambda}\frac{d^dq'}{(2\pi)^d}\frac{1}{Kq'^2}\right]\left(\int_0^{\Lambda/b}\frac{d^dq}{(2\pi)^d}q^2\sum_{j,k}\pi^{<}_{jk}(\mathbf{q})\pi^{<}_{kj}(-\mathbf{q})\right).$$

Adding up the two contributions results in an effective coupling

$$\frac{\tilde{K}}{4}=\frac{K}{4}+\frac{K}{8}N\int_{\Lambda/b}^{\Lambda}\frac{d^dq}{(2\pi)^d}\frac{1}{Kq^2},\qquad\text{i.e.}\qquad\tilde{K}=K+\frac{N}{2}I_d(b).$$

(h)

Using the result from part
(f), show that after matrix rescaling, the RG equation for K' is given by:

$$K'=b^{d-2}\left[K-\frac{N-2}{2}\int_{\Lambda/b}^{\Lambda}\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\frac{1}{q^2}\right]$$

After coarse-graining, renormalizing the fields, and rescaling,

$$K'=b^{d-2}\zeta^2\tilde{K}=b^{d-2}\left[1-\frac{N-1}{K}I_d(b)\right]K\left[1+\frac{N}{2K}I_d(b)\right]$$
$$=b^{d-2}\left[K-\frac{N-2}{2}I_d(b)+\mathcal{O}(1/K)\right]$$

i.e., to lowest non-trivial order,

$$K'=b^{d-2}\left[K-\frac{N-2}{2}\int_{\Lambda/b}^{\Lambda}\frac{d^dq}{(2\pi)^d}\frac{1}{q^2}\right].$$

(i) Obtain the differential RG equation for $T=1/K$, by considering $b=1+\delta\ell$. Sketch the flows for $d<2$ and $d=2$. For $d=2+\epsilon$, compute T_c and the critical exponent ν.
Differential recursion relations are obtained for infinitesimal $b=1+\delta\ell$, as

$$K'=K+\frac{dK}{d\ell}\delta\ell=\left[1+(d-2)\delta\ell\right]\left[K-\frac{N-2}{2}K_d\Lambda^{d-2}\delta\ell\right],$$

leading to

$$\frac{dK}{d\ell} = (d-2)K - \frac{N-2}{2}K_d\Lambda^{d-2}.$$

To obtain the corresponding equation for $T = 1/K$, we divide the above relation by $-K^2$, to get

$$\frac{dT}{d\ell} = (2-d)T + \frac{N-2}{2}K_d\Lambda^{d-2}T^2.$$

For $d < 2$, we have the two usual trivial fixed points: 0 (unstable) and ∞ (stable). The system is mapped unto higher temperatures by coarse-graining. The same applies for the case $d = 2$ and $N > 2$.

For $d > 2$, both 0 and ∞ are stable, and a non-trivial unstable fixed point appears at a finite temperature given by $dT/d\ell = 0$, i.e.

$$T^* = \frac{2(d-2)}{(N-2)K_d\Lambda^{d-2}} = \frac{4\pi\epsilon}{N-2} + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right).$$

In the vicinity of the fixed point, the flows are described by

$$\begin{aligned}\delta T' &= \left[1 + \frac{d}{dT}\left(\frac{dT}{d\ell}\right)\Big|_{T^*}\delta\ell\right]\delta T = \left\{1 + \left[(2-d) + (N-2)K_d\Lambda^{d-2}T^*\right]\delta\ell\right\}\delta T \\ &= (1+\epsilon\delta\ell)\delta T.\end{aligned}$$

Thus, from

$$\delta T' = b^{y_T}\delta T = (1 + y_T\delta\ell)\,\delta T$$

we get $y_T = \epsilon$, and

$$\nu = \frac{1}{\epsilon}$$

(j) Consider a small symmetry breaking term $-h\int d^d\mathbf{x}\mathrm{Tr}(M)$, added to the Hamiltonian. Find the renormalization of h, and identify the corresponding exponent y_h.

As usual, h renormalizes according to

$$\begin{aligned}h' = b^d\zeta h &= (1+d\delta\ell)\left(K - \frac{N-1}{2K}K_d\Lambda^{d-2}\delta\ell\right)h \\ &= \left[1 + \left(d - \frac{N-1}{2K}K_d\Lambda^{d-2}\right)\delta\ell + \mathcal{O}\left(\delta\ell^2\right)\right]h.\end{aligned}$$

From $h' = b^{y_h}h = (1 + y_h\delta\ell)\,h$, we obtain

$$y_h = d - \frac{N-1}{2K^*}K_d\Lambda^{d-2} = d - \frac{N-1}{N-2}(d-2) = 2 - \frac{\epsilon}{N-2} + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right).$$

Combining RG and symmetry arguments, it can be shown that the 3×3 matrix model is perturbatively equivalent to the $N = 4$ vector model at all orders. This would suggest that stacked triangular antiferromagnets provide a realization of the $\mathcal{O}(4)$ universality class; see P. Azaria, B. Delamotte, and T. Jolicoeur, J. Appl. Phys. 69, 6170 (1991). However, non-perturbative (topological aspects) appear to remove this equivalence as discussed in S.V. Isakov, T. Senthil, Y.B. Kim, Phys. Rev. B 72, 174417 (2005).

Kardar.fld-8.3 The roughening transition

In an earlier problem we examined a continuum interface model which in $d = 3$ is described by the Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H}_0 = -\frac{K}{2}\int d^2\mathbf{x}(\nabla h)^2$$

where $h(\mathbf{x})$ is the interface height at location $\mathbf{x}$. For a crystalline facet, the allowed values of h are multiples of the lattice spacing. In the continuum, this tendency for integer h can be mimicked by adding a term

$$-\beta U = y_0\int d^2\mathbf{x}\cos(2\pi h)$$

to the Hamiltonian. Treat $-\beta U$ as a perturbation, and proceed to construct a renormalization group as follows:

(a)

Show that

$$\left\langle \exp\left[i \sum_{\alpha} q_\alpha h\left(\mathbf{x}_\alpha\right)\right]\right\rangle_0 = \exp\left[\frac{1}{K}\sum_{\alpha<\beta} q_\alpha q_\beta C\left(\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_\beta\right)\right]$$

for $\sum_\alpha q_\alpha = 0$, and zero otherwise. ($C(\mathbf{x}) = \ln|\mathbf{x}|/2\pi$ is the Coulomb interaction in two dimensions.)

(b)

Prove that

$$\left\langle |h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{y})|^2 \right\rangle = -\left.\frac{d^2}{dk^2} G_k(\mathbf{x}-\mathbf{y})\right|_{k=0},$$

where $G_k(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = \langle \exp[ik(h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{y}))]\rangle$.

(c)

Use the results in (a)to calculate $G_k(\mathbf{x}-\mathbf{y})$ in perturbation theory to order of y_0^2. (Hint: Set $\cos(2\pi h) = \left(e^{2i\pi h} + e^{-2i\pi h}\right)/2$. The first order terms vanish according to the result in (a), while the second order contribution is identical in structure to that of the Coulomb gas described in this chapter.)

d)

Write the perturbation result in terms of an effective interaction K, and show that perturbation theory fails for K larger than a critical K_c.

e)

Recast the perturbation result in part d)into renormalization group equations for K and y_0, by changing the "lattice spacing" from a to ae^ℓ.

title

The translational invariance of the Hamiltonian constrains $\left\langle \exp\left[i \sum_{\alpha} q_\alpha h\left(\mathbf{x}_\alpha\right)\right]\right\rangle_0$ to vanish unless $\sum_\alpha q_\alpha = 0$, as implied by the following relation

$$\begin{aligned}\exp\left(i\delta\sum_\alpha q_\alpha\right)\left\langle \exp\left[i \sum_{\alpha} q_\alpha h\left(\mathbf{x}_\alpha\right)\right]\right\rangle_0 &= \left\langle \exp\left\{ i \sum_{\alpha} q_\alpha \left[h\left(\mathbf{x}_\alpha\right) + \delta\right]\right\}\right\rangle_0 \\ &= \left\langle \exp\left[i \sum_{\alpha} q_\alpha h\left(\mathbf{x}_\alpha\right)\right]\right\rangle_0 .\end{aligned}$$

The last equality follows from the symmetry $\mathcal{H}[h(\mathbf{x}) + \delta] = \mathcal{H}[h(\mathbf{x})]$. Using general properties of Gaussian averages, we can set

$$\begin{aligned}\left\langle \exp\left[i \sum_{\alpha} q_\alpha h\left(\mathbf{x}_\alpha\right)\right]\right\rangle_0 &= \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} q_\alpha q_\beta \left\langle h\left(\mathbf{x}_\alpha\right) h\left(\mathbf{x}_\beta\right)\right\rangle_0\right] \\ &= \exp\left[\frac{1}{4}\sum_{\alpha\beta} q_\alpha q_\beta \left\langle \left(h\left(\mathbf{x}_\alpha\right) - h\left(\mathbf{x}_\beta\right)\right)^2\right\rangle_0\right].\end{aligned}$$

Note that the quantity $\left\langle h\left(\mathbf{x}_\alpha\right) h\left(\mathbf{x}_\beta\right)\right\rangle_0$ is ambiguous because of the symmetry $h(\mathbf{x}) \to h(\mathbf{x}) + \delta$. When $\sum_\alpha q_\alpha = 0$, we can replace this quantity in the above sum with the height difference $\left\langle \left(h\left(\mathbf{x}_\alpha\right) - h\left(\mathbf{x}_\beta\right)\right)^2\right\rangle_0$ which

is independent of this symmetry. (The ambiguity, or symmetry, results from the kernel of the quadratic form having a zero eigenvalue, which means that inverting it requires care.) We can now proceed as usual, and

$$\begin{aligned}\left\langle \exp\left[i\sum_{\alpha} q_\alpha h\left(\mathbf{x}_\alpha\right)\right]\right\rangle_0 &= \exp\left[\sum_{\alpha,\beta}\frac{q_\alpha q_\beta}{4}\int\frac{d^2q}{(2\pi)^2}\frac{\left(e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_\alpha}-e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_\beta}\right)\left(e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_\alpha}-e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_\beta}\right)}{Kq^2}\right] \\ &= \exp\left[\sum_{\alpha<\beta} q_\alpha q_\beta\int\frac{d^2q}{(2\pi)^2}\frac{1-\cos\left(\mathbf{q}\cdot\left(\mathbf{x}_\alpha-\mathbf{x}_\beta\right)\right)}{Kq^2}\right] \\ &= \exp\left[\frac{1}{K}\sum_{\alpha<\beta} q_\alpha q_\beta C\left(\mathbf{x}_\alpha-\mathbf{x}_\beta\right)\right],\end{aligned}$$

where

$$C(\mathbf{x}) = \int\frac{d^2q}{(2\pi)^2}\frac{1-\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})}{q^2} = \frac{1}{2\pi}\ln\frac{|\mathbf{x}|}{a},$$

is the Coulomb interaction in two dimensions, with a short distance cutoff a.

title

From the definition of $G_k(\mathbf{x}-\mathbf{y})$,

$$\frac{d^2}{dk^2}G_k(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = -\left\langle[h(\mathbf{x})-h(\mathbf{y})]^2\exp[ik(h(\mathbf{x})-h(\mathbf{y}))]\right\rangle$$

Setting k to zero results in the identity

$$\left\langle[h(\mathbf{x})-h(\mathbf{y})]^2\right\rangle = -\left.\frac{d^2}{dk^2}G_k(\mathbf{x}-\mathbf{y})\right|_{k=0}.$$

title

Following the hint, we write the perturbation as

$$-U = y_0\int d^2x\cos(2\pi h) = \frac{y_0}{2}\int d^2x\left[e^{2i\pi h}+e^{-2i\pi h}\right]$$

The perturbation expansion for $G_k(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = \langle\exp[ik(h(\mathbf{x})-h(\mathbf{y}))]\rangle \equiv \langle\mathcal{G}_k(\mathbf{x}-\mathbf{y})\rangle$ is calculated as

$$\begin{aligned}\langle\mathcal{G}_k\rangle = &\langle\mathcal{G}_k\rangle_0 - \left(\langle\mathcal{G}_k U\rangle_0 - \langle\mathcal{G}_k\rangle_0\langle U\rangle_0\right) \\ &+\frac{1}{2}\left(\left\langle\mathcal{G}_k U^2\right\rangle_0 - 2\langle\mathcal{G}_k U\rangle_0\langle U\rangle_0 + 2\langle\mathcal{G}_k\rangle_0\langle U\rangle_0^2 - \langle\mathcal{G}_k\rangle_0\left\langle U^2\right\rangle_0\right)+\mathcal{O}\left(U^3\right).\end{aligned}$$

From part (a),

$$\langle U\rangle_0 = \langle\mathcal{G}_k U\rangle_0 = 0$$

and

$$\langle\mathcal{G}_k\rangle_0 = \exp\left[-\frac{k^2}{K}C(\mathbf{x}-\mathbf{y})\right] = \left(\frac{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}{a}\right)^{-\frac{k^2}{2\pi K}}.$$

Furthermore,

$$\begin{aligned}\left\langle U^2\right\rangle_0 &= \frac{y_0^2}{2}\int d^2\mathbf{x}'d^2\mathbf{x}''\left\langle\exp\left[2i\pi\left(h\left(\mathbf{x}'\right)-h\left(\mathbf{x}''\right)\right)\right]\right\rangle_0 \\ &= \frac{y_0^2}{2}\int d^2\mathbf{x}'d^2\mathbf{x}''\left\langle\mathcal{G}_{2\pi}\left(\mathbf{x}'-\mathbf{x}''\right)\right\rangle_0 = \frac{y_0^2}{2}\int d^2\mathbf{x}'d^2\mathbf{x}''\exp\left[-\frac{(2\pi)^2}{K}C\left(\mathbf{x}'-\mathbf{x}''\right)\right],\end{aligned}$$

and similarly,

$$\left\langle \exp[ik(h(\mathbf{x})-h(\mathbf{y}))]U^2\right\rangle_0 =$$
$$= \frac{y_0^2}{2}\int d^2\mathbf{x}'d^2\mathbf{x}''\exp\left\{-\frac{k^2}{K}C(\mathbf{x}-\mathbf{y})-\frac{(2\pi)^2}{K}C\left(\mathbf{x}'-\mathbf{x}''\right)\right.$$
$$\left.+\frac{2\pi k}{K}\left[C\left(\mathbf{x}-\mathbf{x}'\right)+C\left(\mathbf{y}-\mathbf{x}''\right)\right]-\frac{2\pi k}{K}\left[C\left(\mathbf{x}-\mathbf{x}''\right)+C\left(\mathbf{y}-\mathbf{x}'\right)\right]\right\}.$$

Thus, the second order part of $G_k(\mathbf{x}-\mathbf{y})$ is

$$\frac{y_0^2}{4}\exp\left[-\frac{k^2}{K}C(\mathbf{x}-\mathbf{y})\right]\int d^2\mathbf{x}'d^2\mathbf{x}''\exp\left[-\frac{4\pi^2}{K}C\left(\mathbf{x}'-\mathbf{x}''\right)\right]$$
$$\cdot\left\{\exp\left[\frac{2\pi k}{K}\left(C\left(\mathbf{x}-\mathbf{x}'\right)+C\left(\mathbf{y}-\mathbf{x}''\right)-C\left(\mathbf{x}-\mathbf{x}''\right)-C\left(\mathbf{y}-\mathbf{x}'\right)\right)\right]-1\right\},$$

and

$$G_k(\mathbf{x}-\mathbf{y})=e^{-\frac{k^2}{K}C(\mathbf{x}-\mathbf{y})}\left\{1+\frac{y_0^2}{4}\int d^2\mathbf{x}'d^2\mathbf{x}''e^{-\frac{4\pi^2}{K}C(\mathbf{x}'-\mathbf{x}'')}\left(e^{\frac{2\pi k}{K}\mathcal{D}}-1\right)+\mathcal{O}\left(y_0^4\right)\right\},$$

where

$$\mathcal{D}=C\left(\mathbf{x}-\mathbf{x}'\right)+C\left(\mathbf{y}-\mathbf{x}''\right)-C\left(\mathbf{x}-\mathbf{x}''\right)-C\left(\mathbf{y}-\mathbf{x}'\right)$$

title

The above expression for $G_k(\mathbf{x}-\mathbf{y})$ is very similar to that of obtained in dealing with the renormalization of the Coulomb gas of vortices in the XY model. Following the steps in the lecture notes, without further calculations, we find

$$G_k(\mathbf{x}-\mathbf{y})=e^{-\frac{k^2}{K}C(\mathbf{x}-\mathbf{y})}\left\{1+\frac{y_0^2}{4}\times\frac{1}{2}\left(\frac{2\pi k}{K}\right)^2\times C(\mathbf{x}-\mathbf{y})\times 2\pi\int drr^3e^{-\frac{2\pi\ln(r/a)}{K}}\right\}$$
$$=e^{-\frac{k^2}{K}C(\mathbf{x}-\mathbf{y})}\left\{1+\frac{\pi^3k^2}{K^2}y_0^2C(\mathbf{x}-\mathbf{y})\int drr^3e^{-\frac{2\pi\ln(r/a)}{K}}\right\}$$

The second order term can be exponentiated to contribute to an effective coupling constant K_{eff} , according to

$$\frac{1}{K_{\text{eff}}}=\frac{1}{K}-\frac{\pi^3}{K^2}a^{2\pi/K}y_0^2\int_a^\infty drr^{3-2\pi/K}.$$

Clearly, the perturbation theory is inconsistent if the above integral diverges, i.e. if

$$K>\frac{\pi}{2}\equiv K_c$$

title

After dividing the integral into two parts, from a to ab and from ab to ∞, respectively, and rescaling the variable of integration in the second part, in order to retrieve the usual limits of integration, we have

$$\frac{1}{K_{\text{eff}}}=\frac{1}{K}-\frac{\pi^3}{K^2}a^{2\pi/K}y_0^2\int_a^{ab}drr^{3-2\pi/K}-\frac{\pi^3}{K^2}a^{2\pi/K}\times y_0^2b^{4-2\pi/K}\times\int_a^\infty drr^{3-2\pi/K}.$$

(To order y_0^2, we can indifferently write K or K' (defined below) in the last term.) In other words, the coarse-grained system is described by an interaction identical in form, but parameterized by the renormalized quantities

$$\frac{1}{K'}=\frac{1}{K}-\frac{\pi^3}{K^2}a^{2\pi/K}y_0^2\int_a^{ab}drr^{3-2\pi/K}$$

and

$$y_0'^2=b^{4-2\pi/K}y_0^2.$$

With $b = e^{\ell} \approx 1 + \ell$, these RG relations are written as the following differential equations, which describe the renormalization group flows

$$\begin{cases} \frac{dK}{d\ell} = \pi^3 a^4 y_0^2 + \mathcal{O}\left(y_0^4\right) \\ \frac{dy_0}{d\ell} = \left(2 - \frac{\pi}{K}\right) y_0 + \mathcal{O}\left(y_0^3\right) \end{cases}$$

f)

Using the recursion relations, discuss the phase diagram and phases of this model.

These RG equations are similar to those of the XY model, with K (here) playing the role of T in the Coulomb gas. For non-vanishing y_0, K is relevant, and thus flows to larger and larger values (outside of the perturbative domain) if y_0 is also relevant ($K > \pi/2$), suggesting a smooth phase at low temperatures $\left(T \sim K^{-1}\right)$. At small values of K, y_0 is irrelevant, and the flows terminate on a fixed line with $y_0 = 0$ and $K \leq \pi/2$, corresponding to a rough phase at high temperatures.

g)

For large separations $|\mathbf{x} - \mathbf{y}|$, find the magnitude of the discontinuous jump in $\left\langle |h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{y})|^2 \right\rangle$ at the transition.

We want to calculate the long distance correlations in the vicinity of the transition. Equivalently, we can compute the coarse-grained correlations. If the system is prepared at $K = \pi/2^-$and $y_0 \approx 0$, under coarse-graining, $K \to \pi/2^-$and $y_0 \to 0$, resulting in

$$G_k(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \to \langle \mathcal{G}_k \rangle_0 = \exp\left[-\frac{2k^2}{\pi} C(\mathbf{x} - \mathbf{y})\right]$$

From part (b),

$$\left\langle [h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{y})]^2 \right\rangle = -\left.\frac{d^2}{dk^2} G_k(\mathbf{x} - \mathbf{y})\right|_{k=0} = \frac{4}{\pi} C(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \frac{2}{\pi^2} \ln|\mathbf{x} - \mathbf{y}|.$$

On the other hand, if the system is prepared at $K = \pi/2^+$, then $K \to \infty$ under the RG (assuming that the relevance of K holds also away from the perturbative regime), and

$$\left\langle [h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{y})]^2 \right\rangle \to 0$$

Thus, the magnitude of the jump in $\left\langle [h(\mathbf{x}) - h(\mathbf{y})]^2 \right\rangle$ at the transition is

$$\frac{2}{\pi^2} \ln|\mathbf{x} - \mathbf{y}|$$

Kardar.fld-8.4 Roughening and duality

Consider a discretized version of the Hamiltonian in the previous problem, in which for each site i of a square lattice there is an integer valued height h_i. The Hamiltonian is

$$\beta\mathcal{H} = \frac{K}{2} \sum_{<i,j>} |h_i - h_j|^{\infty}$$

where the " ∞ " power means that there is no energy cost for $\Delta h = 0$; an energy cost of $K/2$ for $\Delta h = \pm 1$; and $\Delta h = \pm 2$ or higher are not allowed for neighboring sites. (This is known as the restricted solid on solid (RSOS) model.)

(a)

Construct the dual model either diagrammatically, or by following these steps: (i) Change from the N site variables h_i, to the $2N$ bond variables $n_{ij} = h_i - h_j$. Show that the sum of n_{ij} around any plaquette is constrained to be zero.

(ii) Impose the constraints by using the identity $\int_0^{2\pi} d\theta e^{i\theta n}/2\pi = \delta_{n,0}$, for integer n.

(iii) After imposing the constraints, you can sum freely over the bond variables n_{ij} to obtain a dual interaction $\tilde{v}\left(\theta_i - \theta_j\right)$ between dual variables θ_i on neighboring plaquettes.

(i) In terms of bond variables $n_{ij} = h_i - h_j$, the Hamiltonian is written as

$$-\beta\mathcal{H} = -\frac{K}{2}\sum_{\langle ij\rangle} |n_{ij}|^{\infty}$$

Clearly,

$$\sum_{\text{any closed loop}} n_{ij} = h_{i_1} - h_{i_2} + h_{i_2} - h_{i_3} + \cdots + h_{i_{n-1}} - h_{i_n} = 0,$$

since $h_{i_1} = h_{i_n}$ for a closed path.

(ii) This constraint, applied to the N plaquettes, reduces the number of degrees of freedom from an apparent $2N$ (bonds), to the correct figure N, and the partition function becomes

$$Z = \sum_{\{n_{ij}\}} e^{-\beta\mathcal{H}} \prod_{\alpha} \delta_{\sum\limits_{\langle ij\rangle} n_{ij}^{\alpha},0}$$

where the index α labels the N plaquettes, and n_{ij}^{α} is non-zero and equal to n_{ij} only if the bond $\langle ij\rangle$ belongs to plaquette α. Expressing the Kronecker delta in its exponential representation, we get

$$Z = \sum_{\{n_{ij}\}} e^{-\frac{K}{2}\sum\limits_{\langle ij\rangle}|n_{ij}|^{\infty}} \prod_{\alpha} \left(\int_0^{2\pi} \frac{d\theta_{\alpha}}{2\pi} e^{i\theta_{\alpha}\sum\limits_{\langle ij\rangle} n_{ij}^{\alpha}} \right)$$

(iii) As each bond belongs to two neighboring plaquettes, we can label the bonds by $\alpha\beta$ rather than ij, leading to

$$\begin{aligned} Z &= \left(\prod_{\gamma} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_{\gamma}}{2\pi} \right) \sum_{\{n_{\alpha\beta}\}} \exp\left(\sum_{\langle\alpha\beta\rangle} \left\{ -\frac{K}{2} |n_{\alpha\beta}|^{\infty} + i\left(\theta_{\alpha} - \theta_{\beta}\right) n_{\alpha\beta} \right\} \right) \\ &= \left(\prod_{\gamma} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_{\gamma}}{2\pi} \right) \prod_{\langle\alpha\beta\rangle} \sum_{n_{\alpha\beta}} \exp\left(\left\{ -\frac{K}{2} |n_{\alpha\beta}|^{\infty} + i\left(\theta_{\alpha} - \theta_{\beta}\right) n_{\alpha\beta} \right\} \right). \end{aligned}$$

Note that if all plaquettes are traversed in the same sense, the variable $n_{\alpha\beta}$ occurs in opposite senses (with opposite signs) for the constraint variables θ_{α} and θ_{β} on neighboring plaquettes. We can now sum freely over the bond variables, and since

$$\sum_{n=0,+1,-1} \exp\left(-\frac{K}{2}|n| + i\left(\theta_{\alpha} - \theta_{\beta}\right) n \right) = 1 + 2e^{-\frac{K}{2}} \cos\left(\theta_{\alpha} - \theta_{\beta}\right),$$

we obtain

$$Z = \left(\prod_{\gamma} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_{\gamma}}{2\pi} \right) \exp\left(\sum_{\langle\alpha\beta\rangle} \ln\left[1 + 2e^{-\frac{K}{2}} \cos\left(\theta_{\alpha} - \theta_{\beta}\right) \right] \right).$$

(b)

Show that for large K, the dual problem is just the XY model. Is this conclusion consistent with the renormalization group results of the previous problem? (Also note the connection with the loop model considered in the problems of the previous chapter.)

This is the loop gas model introduced earlier. For K large,

$$\ln\left[1 + 2e^{-\frac{K}{2}} \cos\left(\theta_{\alpha} - \theta_{\beta}\right) \right] \approx 2e^{-\frac{K}{2}} \cos\left(\theta_{\alpha} - \theta_{\beta}\right),$$

and

$$Z = \left(\prod_{\gamma} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_{\gamma}}{2\pi} \right) e^{\sum\limits_{\langle\alpha\beta\rangle} 2e^{-\frac{K}{2}\cos\left(\theta_{\alpha} - \theta_{\beta}\right)}}.$$

This is none other than the partition function for the XY model, if we identify

$$K_{\mathrm{XY}} = 4e^{-\frac{K}{2}},$$

consistent with the results of problem 1, in which we found that the low temperature behavior in the roughening problem corresponds to the high temperature phase in the XY model, and vice versa.

(c)

Does the one dimensional version of this Hamiltonian, i.e. a 2 d interface with

$$-\beta\mathcal{H} = -\frac{K}{2}\sum_i |h_i - h_{i+1}|^\infty$$

have a roughening transition?
In one dimension, we can directly sum the partition function, as

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{h_i\}} \exp\left(-\frac{K}{2}\sum_i |h_i - h_{i+1}|^\infty\right) = \sum_{\{n_i\}} \exp\left(-\frac{K}{2}\sum_i |n_i|^\infty\right) \\ &= \prod_i \sum_{n_i} \exp\left(-\frac{K}{2}|n_i|^\infty\right) = \prod_i \left(1 + 2e^{-K/2}\right) = \left(1 + 2e^{-K/2}\right)^N, \end{aligned}$$

($n_i = h_i - h_{i+1}$). The expression thus obtained is an analytic function of K (for $0 < K < \infty$), in the $N \to \infty$ limit, and there is therefore no phase transition at a finite non-zero temperature.

Kardar.fld-8.5 Nonlinear σ model with long-range interactions

Consider unit n-component spins, $\vec{s}(\mathbf{x}) = (s_1, s_2, \cdots, s_n)$ with $|\vec{s}(\mathbf{x})|^2 = \sum_i s_i(\mathbf{x})^2 = 1$, interacting via a Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H} = \int d^d\mathbf{x} \int d^d\mathbf{y} K(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|)\vec{s}(\mathbf{x}) \cdot \vec{s}(\mathbf{y})$$

(a)

The long-range interaction, $K(x)$, is the Fourier transform of $Kq^\omega/2$ with $\omega < 2$. What kind of asymptotic decay of interactions at long distances is consistent with such decay? (Dimensional analysis is sufficient for the answer, and no explicit integrations are required.)
The dependence of the interaction strength on the separation x between spins in real space is obtained by Fourier transformation, as

$$K(x) = \int \frac{d^dq}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \left(\frac{Kq^\omega}{2}\right) \propto \frac{K}{|x|^{d+\omega}} \quad \text{for } |x| \to \infty$$

where the asymptotic dependence on $|x|$ is obtained by dimensional analysis.

(b)

Close to zero temperature we can set $\vec{s}(\mathbf{x}) = (\vec{\pi}(\mathbf{x}), \sigma(\mathbf{x}))$, where $\vec{\pi}(\mathbf{x})$ is an $n-1$ component vector representing small fluctuations around the ground state. Find the effective Hamiltonian for $\vec{\pi}(\mathbf{x})$ after integrating out $\{\sigma(\mathbf{x})\}$.
Employing the constraint of unit vectors, each integration over $\vec{s}$ can be decomposed as

$$\begin{aligned} &\int d^n\vec{s}\delta\left(s^2 - 1\right) \to \int d^{n-1}\vec{\pi}d\sigma\delta\left(\pi^2 + \sigma^2 - 1\right) \to \\ &\int d^{n-1}\vec{\pi}d\sigma\delta\left[\left(\sigma - \sqrt{1-\pi^2}\right)\left(\sigma + \sqrt{1-\pi^2}\right)\right] \to \int \frac{d^{n-1}\vec{\pi}d\sigma}{2\sqrt{1-\pi^2}}\delta\left(\sigma - \sqrt{1-\pi^2}\right). \end{aligned}$$

The δ-function can now be used to replace the field σ with $\sqrt{1-\pi^2}$. This leads to a final partition function

$$Z = \int \mathcal{D}\vec{\pi}(\mathbf{x}) \exp\left[-\beta\mathcal{H}_{\text{eff}}\left(\vec{\pi}\right)\right],$$

with the effective Hamiltonian

$$\beta\mathcal{H}_{\text{eff}} = \int d^d\mathbf{x}d^d\mathbf{y}K(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|)\left[\vec{\pi}(\mathbf{x}) \cdot \vec{\pi}(\mathbf{y}) + \sqrt{1-\pi^2(\mathbf{x})}\sqrt{1-\pi^2(\mathbf{y})}\right] + \frac{\rho}{2}\int d^d\mathbf{x} \ln\left(\sqrt{1-\pi^2(\mathbf{x})}\right)$$

where $\rho = N/V$ is the density of degrees of freedom.

(c)

Fourier transform the quadratic part of the above Hamiltonian focusing only on terms proportional to K, and hence calculate the expectation value $\langle \pi_i(\mathbf{q})\pi_j(\mathbf{q}')\rangle_0$.

To leading order in temperature $\left(K^{-1}\right)$, the unperturbed Hamiltonian (after Fourier transformation) is

$$\beta\mathcal{H}_0 = \int \frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\frac{Kq^\omega}{2}\vec{\pi}(\mathbf{q})\cdot\vec{\pi}(-\mathbf{q})$$

From this Gaussian form, we can read

$$\langle \pi_i(\mathbf{q})\pi_j(\mathbf{q}')\rangle_0 = \frac{\delta_{ij}(2\pi)^d\delta^d(\mathbf{q}+\mathbf{q}')}{Kq^\omega}$$

We shall now construct a renormalization group by removing Fourier modes, $\vec{\pi}^>(\mathbf{q})$, with $\mathbf{q}$ in the shell $\Lambda/b < |\mathbf{q}| < \Lambda$.

d)

Calculate the coarse grained expectation value for $\langle\sigma\rangle_0^>$to order of π^2 after removing these modes. Identify the scaling factor, $\vec{s}'(\mathbf{x}') = \vec{s} < (\mathbf{x})/\zeta$, that restores $\vec{s}'$ to unit length. - Due to thermal fluctuations of the modes $\vec{\pi}^>(\mathbf{q})$, the length of the spin is reduced to

$$\langle\sigma\rangle = 1 - \frac{1}{2}\langle\vec{\pi}\cdot\vec{\pi}\rangle = 1 - \frac{n-1}{2}\int_{\Lambda/b}^{\Lambda}\frac{d^dq}{(2\pi)^d}\frac{1}{Kq^\omega} = 1 - \frac{n-1}{2}\frac{K_d\Lambda^{d-\omega}}{K}\frac{1-b^{\omega-d}}{d-\omega}.$$

The renormalized spins must be rescaled by this factor to remain unit vectors. In particular, for an infinitesimal rescaling $b = 1+\delta\ell$,

$$\zeta = 1 - \frac{n-1}{2}\frac{K_d\Lambda^{d-\omega}}{K}\delta\ell$$

e)

A simplifying feature of long-range interactions is that the coarse grained coupling constant is not modified by the perturbation, i.e. $\tilde{K} = K$ to all orders in a perturbative calculation. Use this information, along simple with dimensional analysis, to express the renormalized interaction, $K'(b)$, in terms of K, b, and ζ.

The parameters of the Hamiltonian are changed as $\mathbf{x}\to b\mathbf{x}'$ and $\vec{s}\to\zeta\vec{s}'$, resulting in a renormalization of the interaction constant to

$$K'(b) = Kb^{2d}\frac{1}{b^{d+\omega}}\zeta^2 = \zeta^2 b^{d-\omega}K$$

f)

Obtain the differential RG equation for $T = 1/K$ by considering $b = 1+\delta\ell$.

Setting $b = 1+\delta\ell$, and expanding to lowest order in $\delta\ell$ gives

$$K + \delta\ell\frac{dK}{d\ell} = [1+(d-\omega)\delta\ell]\left[1 - \frac{n-1}{2}\frac{K_d\Lambda^{d-\omega}}{K}\delta\ell\right]^2 K$$

The differential recursion relations are now obtained as

$$\frac{dK}{d\ell} = (d-\omega)K - (n-1)K_d\Lambda^{d-\omega}, \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{d\ell} = -(d-\omega)T + (n-1)K_d\Lambda^{d-\omega}T^2.$$

g)

For $d = \omega+\epsilon$, compute T_c and the critical exponent ν to lowest order in ϵ.

Setting $dT/d\ell = 0$ gives

$$T^* = T_c = \frac{d-\omega}{(n-1)K_d\Lambda^{d-\omega}} = \frac{\epsilon}{(n-1)K_\omega} + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right).$$

Linearizing around this fixed point gives

$$\frac{d\delta T}{d\ell} = -(d-\omega)\delta T + 2(n-1)K_d\Lambda^{d-\omega}T^*\delta T = +\epsilon\delta T.$$

This corresponds to $y_t = \epsilon$ to lowest order, and hence $\nu = 1/y_t \approx 1/\epsilon$.

(h)

Add a small symmetry breaking term, $-\vec{h}\cdot\int d^d\mathbf{x}\vec{s}(\mathbf{x})$, to the Hamiltonian. Find the renormalization of h and identify the corresponding exponent y_h.

Under the rescalings $\mathbf{x} \to b\mathbf{x}'$ and $\vec{s} \to \zeta\vec{s}'$, the magnetic field changes (in magnitude) to $h'(b) = b^d\zeta h$, and $b = 1+\delta\ell$, we get

$$\frac{dh}{d\ell} = \left(d - \frac{n-1}{2}\frac{K_d\Lambda^{d-\omega}}{K}\right)h.$$

Evaluated at the fixed point $1/K^* = T^*$, this gives

$$y_h = d - \frac{d-\omega}{2} = \frac{d+\omega}{2}.$$

13.10.14 Problems about Special 2D Spin Models 5

Kardar.fld-8.6 The XY model in $2+\epsilon$ dimensions

The recursion relations of the XY model in two dimensions can be generalized to $d = 2+\epsilon$ dimensions, and take the form:

$$\begin{cases} \frac{dT}{d\ell} = -\epsilon T + 4\pi^3 y^2 \\ \frac{dy}{d\ell} = \left(2 - \frac{\pi}{T}\right) y \end{cases}.$$

(a)

Calculate the position of the fixed point for the finite temperature phase transition.

(b)

Obtain the eigenvalues at this fixed point to lowest contributing order in ϵ.

title

There is a trivial fixed point at $T^* = y^* = 0$ which is the sink for flows inside the ordered phase. Flows in the high temperature phase go towards $y \to \infty$ and $T \to \infty$. In between there is a fixed point at finite T^* and y^*, given by

$$T^* = \frac{\pi}{2}, \quad \text{and} \quad y^* = \sqrt{\frac{\epsilon}{8\pi^2}}.$$

[Note that the location of the fixed point is accurate only to order of $\sqrt{\epsilon}$.

title

Linearizing the recursion relations in the vicinity of this fixed point gives

$$\frac{d}{d\ell}\begin{pmatrix}\delta T\\ \delta y\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-\epsilon & 8\pi^3 y^*\\ \frac{\pi y^*}{T^{*2}} & 2-\frac{\pi}{T^*}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta T\\ \delta y\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-\epsilon & 2\pi^2\sqrt{2\epsilon}\\ \frac{\sqrt{2\epsilon}}{\pi^2} & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta T\\ \delta y\end{pmatrix}.$$

The eigenvalues satisfy the equation $y^2 + \epsilon y - 4\epsilon = 0$. To lowest order, the eigenvalues are $\pm 2\sqrt{\epsilon}$. There is one irrelevant eigenvalue, the positive (relevant) eigevalue is identified with y_T.

(c)

Estimate the exponents ν and α for the superfluid transition in $d = 3$ from these results. [Be careful in keeping track of only the lowest nontrivial power of ϵ in your expressions.]

The divergence of the correlation length is controlled by the exponent $\nu = 1/y_T = 1/(2\sqrt{\epsilon})$, which evaluates to $1/2$ for $\epsilon = 1$ in $d = 3$. The heat capacity is governed by the exponent $\alpha = 2 - d\nu$, whose correct expansion to order of $\sqrt{\epsilon}$ gives

$$\alpha = 2 - \frac{2+\epsilon}{y_T} = -\frac{1}{\sqrt{\epsilon}} + \mathcal{O}(1),$$

which evaluates to $\alpha = -1$ for $\epsilon = 1$ in $d = 3$.

Kardar.fld-8.7 Symmetry breaking fields

Let us investigate adding a term

$$-\beta\mathcal{H}_p = h_p \int d^2\mathbf{x} \cos(p\theta(\mathbf{x}))$$

to the XY model. There are a number of possible causes for such a symmetry breaking field: $p = 1$ is the usual 'magnetic field,' $p = 2, 3, 4$, and 6 could be due to couplings to an underlying lattice of rectangular, hexagonal, square, or triangular symmetry respectively. As $h_p \to \infty$, the spin becomes discrete, taking one of p possible values, and the model becomes equivalent to the previously discussed clock models.

(a)

Assume that we are in the low temperature phase so that vortices are absent, i.e. the vortex fugacity y is zero (in the RG sense). In this case, we can ignore the angular nature of θ and replace it with a scalar field ϕ, leading to the partition function

$$Z = \int D\phi(\mathbf{x}) \exp\left\{ - \int d^2\mathbf{x} \left[\frac{K}{2} (\nabla\phi)^2 + h_p \cos(p\phi) \right] \right\}$$

This is known as the sine-Gordon model, and is equivalent to the roughening transition. Obtain the recursion relations for h_p and K.

The spin waves are represented by the angle $\phi(\mathbf{x})$, which ignoring its angular character can be integrated over all values. Forgetting the angular character is equivalent to leaving out vortices by setting their fugacity to $y = 0$. This leads to the above Sine-Gordon model. Following the steps of problem 3 of chapter 8, on the roughening transition, we then arrive to recursion relations

$$\begin{cases} \dfrac{dh_p}{d\ell} = \left(2 - \dfrac{p^2}{4\pi K}\right) h_p \\ \dfrac{dK^{-1}}{d\ell} = -\dfrac{\pi p^2 h_p^2}{2} K^{-2} \end{cases}$$

(b)

Show that once vortices are included, the recursion relations are

$$\begin{cases} \dfrac{dh_p}{d\ell} = \left(2 - \dfrac{p^2}{4\pi K}\right) h_p \\ \dfrac{dK^{-1}}{d\ell} = -\dfrac{\pi p^2 h_p^2}{2} K^{-2} + 4\pi^3 y^2 \\ \dfrac{dy}{d\ell} = (2 - \pi K) y. \end{cases}$$

The usual recursion relation for the XY model (without the symmetry breaking field) are

$$\begin{cases} \dfrac{dK^{-1}}{d\ell} = 4\pi^3 y^2 \\ \dfrac{dy}{d\ell} = (2 - \pi K) y. \end{cases}$$

When both h_p and y are small, we can add the two sets of recursion relations to obtain the three equations above.

(c)

Show that the above RG equations are only valid for $\frac{8\pi}{p^2} < K^{-1} < \frac{\pi}{2}$, and thus only apply for $p > 4$. Sketch possible phase diagrams for $p > 4$ and $p < 4$. In fact $p = 4$ is rather special as there is a marginal operator h_4, and the transition to the 4 -fold phase (cubic anisotropy) has continuously varying critical exponents!

The above perturbative recursion relations remain valid only if both h_p and y asymptotically go to zero under RG. Hence, we must require

$$\frac{8\pi}{p^2} < K^{-1} < \frac{\pi}{2}, \quad \text{or} \quad \frac{4}{p^2} < \eta = \frac{1}{2\pi K} < \frac{1}{4}.$$

Depending on the value of p, different types of behavior are possible:

(1) For $p > 4$ (e.g. $p = 6$), there is a finite range of K^{-1} over which the above inequalities hold. In this range, it is possible to have a phase which is controlled by spin-waves. The spin-correlations in this phase decay algebraically with an exponent that ranges from $4/p^2$ to $1/4$. At higher temperatures vortices appear and the resulting disordered phase has algebraic decay of correlations. At low-enough temperatures, h_p becomes relevant, fixing the spins along one of p discrete directions. This phase (like the Ising model) has no Goldstone modes.

(2) For $p < 4$ (e.g. the Ising model at $p = 2$) there can be no intermediate phase with algebraic order. We expect the usual transition from ordered to disordered states (in the Ising universality for $p = 2$, and the 3 -state Potts universality for $p = 4$.

(3) The case $p = 4$ is rather special. The field h_4 is a marginal operator and the exponents vary continuously at the transition between ordered and disordered phases.

Kardar.fld-8.8. Inverse-square interactions

Consider a scalar field $s(x)$ in one-dimension, subject to an energy

$$-\beta\mathcal{H}_s = \frac{K}{2}\int dxdy\frac{s(x)s(y)}{|x-y|^2} + \int dx\Phi[s(x)].$$

The local energy $\Phi[s]$ strongly favors $s(x) = \pm 1$ (e.g. $\Phi[s] = g\left(s^2-1\right)^2$, with $g \gg 1$).

(a)

With $K > 0$, the ground state is ferromagnetic. Estimate the energy cost of a single domain wall in a chain of length L. You may assume that the transition from $s = +1$ to $s = -1$ occurs over a short distance cutoff a.

(b)

From the probability of the formation of a single kink, obtain a lower bound for the critical coupling K_c, separating ordered and disordered phases.

(c)

Show that the energy of a dilute set of domain walls located at positions $\{x_i\}$ is given by

$$-\beta\mathcal{H}_Q = 4K\sum_{i<j} q_i q_j \ln\left(\frac{|x_i - x_j|}{a}\right) + \ln y_0 \sum_i |q_i|$$

where $q_i = \pm 1$ depending on whether $s(x)$ increases or decreases at the domain wall. (Hints: Perform integrations by part, and coarse-grain to size a. The function $\Phi[s]$ only contributes to the core energy of the domain wall, which results in the fugacity y_0.)

d)

The logarithmic interaction between two opposite domain walls at a large distance L, is reduced due to screening by other domain walls in between. This interaction can be calculated perturbatively in y_0, and to lowest order is described by an effective coupling (see later)

$$K \to K_{eff} = K - 2Ky_0^2\int_a^\infty \mathrm{drr}\left(\frac{a}{r}\right)^{4K} + \mathcal{O}\left(y_0^4\right)$$

By changing the cutoff from a to $ba = (1+\delta\ell)a$, construct differential recursion relations for the parameters K and y_0.

e)

Sketch the renormalization group flows as a function of $T = K^{-1}$ and y_0, and discuss the phases of the model.

f)

Derive the effective interaction given above as Eq.(1). (Hint: This is somewhat easier than the corresponding calculation for the two-dimensional Coulomb gas, as the charges along the chain must alternate.)

title

Let us consider a domain wall at $x = 0$, separating $s = +1$ on the left, and $s = -1$ on the right. Spins at $-x$ and $+y$ are now connected by a dissatisfied bond at the energy cost of $2K/|x + y|^2$. Note that there are two factors of 2 involved: the first occurs because each pair of points is considered once, rather than twice in $(K/2)\int dxdy$, the second accounts for the factor of 2 in the difference of energies of a satisfied and unsatisfied bond. Adding up all such energies leads to an energy cost of

$$\beta E_1 = 2K \int_{a/2}^{L/2} dxdy \frac{1}{|x+y|^2} \approx 2K \ln\left(\frac{L}{a}\right)$$

where we have ignored subleading corrections.

title

Since the kink can be placed in anyone of approximately (L/a) locations along the chain, its weight scales as

$$W_1 \propto \left(\frac{L}{a}\right) \exp\left[-2K \ln\left(\frac{L}{a}\right)\right] \propto \left(\frac{L}{a}\right)^{1-2K}.$$

Even if all other excitations are suppressed, a single kink configuration will spontaneously appear for $K < 1/2$ due to its large weight for $(L/a) \to \infty$. Since other excitations are also possible, this is only a lower bound on the critical value of K.

title

Performing two integrations by part on the nonlocal part of the Hamiltonian gives

$$\frac{K}{2} \int dxdy \frac{s(x)s(y)}{|x-y|^2} = \frac{K}{2} \int dxdy \partial_x s(x) \partial_y s(y) \ln\left(\frac{|x-y|}{a}\right).$$

(The additional factor of $\ln a$ makes no difference if $s(x)$ is the same at the edges.) The function $s(x)$ is mostly constant at low temperatures, except at the domain walls where it rapidly switches between -1 and $+1$ over a distance a. Assuming that such domain walls are well-separated, we can integrate out fluctuations over scales shorter than a. In the vicinity of a kink at x_i, integration gives $\int dx \partial_x s(x) = 2q_i$, where $q_i = \pm 1$. The nonlocal part then results in an interaction

$$\frac{K}{2} \sum_{i,j} (2q_i)(2q_j) \ln\left(\frac{|x_i - x_j|}{a}\right) = 4K \sum_{i<j} q_i q_j \ln\left(\frac{|x_i - x_j|}{a}\right) + \text{ core contributions.}$$

There are also contributions to the core energy from the local part $\Phi[s]$. The core energies are simply proportional to the number of domain walls (irrespective of their sign), resulting in

$$-\beta \mathcal{H}_Q = 4K \sum_{i<j} q_i q_j \ln\left(\frac{|x_i - x_j|}{a}\right) + \ln y_0 \sum_i |q_i|$$

title

Let us break the above integration into two parts, to get

$$K_{eff} = K - 2Ky_0^2 \int_a^{ba} drr \left(\frac{a}{r}\right)^{4K} - 2Ky_0^2 \int_{ba}^{\infty} drr \left(\frac{a}{r}\right)^{4K} + \mathcal{O}\left(y_0^4\right)$$
$$= K' - 2K'y_0^2 b^{2-4K} \int_a^{\infty} dr'r' \left(\frac{a}{r'}\right)^{4K} + \mathcal{O}\left(y_0^4\right)$$

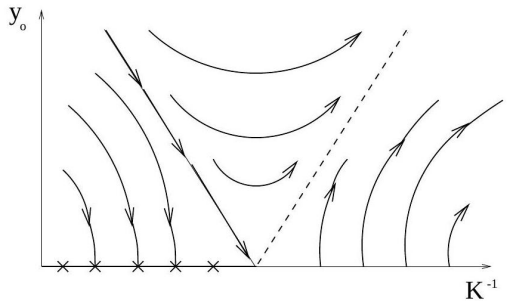
where $r' = br$, and we can identify the renormalized parameters

$$\begin{cases} K' = K - 2Ky_0^2 \int_a^{ba} drr \left(\frac{a}{r}\right)^{4K} \approx K - 2Ky_0^2 a^2 \delta\ell \\ y_o' = y_0 b^{1-2K} \approx y_0 + (1-2K)y_0\delta\ell \end{cases}$$

The last two equations are obtained by setting $b = 1 + \delta\ell$, and result in the differential recursion relations

$$\begin{cases} \frac{dK}{d\ell} = -2Ky_0^2 a^2 \\ \frac{dy_0}{d\ell} = (1-2K)y_0 \end{cases}$$

title



The trajectories at low temperature with $y_0 \to 0$, correspond to the ferromagnetic phase, where there are asymptotically no domain walls. (Note that because of the longrange interactions, it is possible to have an ordered phase even in $d = 1$.) The high temperature phase, where y_0 becomes large, is disordered.

title

Consider two domain walls separated by a distance L. The direct interaction between them can be partly screened by another pair of domain walls. Indicating the distances of the screening pair of domain walls from the left-most one by $R + r/2$ and $R - r/2$, the effective interaction is calculated as

$$e^{-\beta V(L)} = e^{-4K\ln(L/a)} \times \frac{\left[1 + y_0^2 \int dRdre^{-4K\ln(r/a)+4KD(R,r)} + \mathcal{O}\left(y_0^4\right)\right]}{\left[1 + y_0^2 \int dRdre^{-4K\ln(r/a)} + \mathcal{O}\left(y_0^4\right)\right]}$$
$$= e^{-4K\ln(L/a)} \left[1 + y_0^2 \int_a^L dRdre^{-4K\ln(r/a)} \left(e^{4KD(R,r)} - 1\right) + \mathcal{O}\left(y_0^4\right)\right],$$

with the dipole-dipole interaction

$$D(R,r) = \ln\left(R + \frac{r}{2}\right) - \ln\left(R - \frac{r}{2}\right) - \ln\left(L - R + \frac{r}{2}\right) + \ln\left(L - R - \frac{r}{2}\right)$$
$$= r\frac{d}{dR}[\ln(R) + \ln(L-R)] + \mathcal{O}\left(r^3\right).$$

We next set $\exp(4KD) - 1 = 4KD + \mathcal{O}\left(D^2\right)$, and use the above form for D to obtain

$$e^{-\beta V(L)} = e^{-4K\ln(L/a)}\{\left[1 + y_0^2 \int_a^L dr dR e^{-4K\ln(r/a)} \times \left(4Kr\frac{d}{dR}[\ln(R) + \ln(L-R)]\right) + \mathcal{O}\left(r^3\right) + \mathcal{O}\left(y_0^4\right)\right]\}.$$

The integration over R is now easily performed to give

$$e^{-\beta V(L)} = e^{-4K\ln(L/a)}\left[1 + 8Ky_0^2 \ln\left(\frac{L}{a}\right)\int_a^L dr r e^{-4K\ln(r/a)} + \mathcal{O}\left(y_0^4\right)\right]$$
$$\approx \exp\left\{-4K\ln\left(\frac{r}{a}\right)\left[1 - 2y_0^2\int_a^L dr r\left(\frac{a}{r}\right)^{4K} + \mathcal{O}\left(y_0^4\right)\right]\right\}$$

from which we can read off the expression for the effective coupling K_{eff} given earlier.

Kardar.fld-8.9. Melting (!!?!??!?)

Melting: The elastic energy cost of a deformation $u_i(\mathbf{x})$, of an isotropic lattice is

$$-\beta\mathcal{H} = \frac{1}{2}\int d^d\mathbf{x}\left[2\mu u_{ij}u_{ij} + \lambda u_{ii}u_{jj}\right],$$

where $u_{ij}(\mathbf{x}) = \left(\partial_i u_j + \partial_j u_i\right)/2$, is the strain tensor.

(a)

Express the energy in terms of the Fourier transforms $u_i(\mathbf{q})$, and find the normal modes of vibrations.

(b)

Calculate the expectation value $\langle u_i(\mathbf{q})u_j\left(\mathbf{q}'\right)\rangle$.

(c)

Assuming a short-distance cutoff of the order of the lattice spacing a, calculate $U^2(\mathbf{x}) \equiv \left\langle(\vec{u}(\mathbf{x}) - \vec{u}(\mathbf{0}))^2\right\rangle$.

d)

The (heuristic) Lindemann criterion states that the lattice melts when deformations grow to a fraction of the lattice spacing, i.e. for $\lim_{|\mathbf{x}|\to\infty} U(\mathbf{x}) = c_L a$. Assuming that $\mu = \hat{\mu}/\left(k_B T\right)$ and $\lambda = \hat{\lambda}/\left(k_B T\right)$, use the above criterion to calculate the melting temperature T_m. Comment on the behavior of T_m as a function of dimension d.

title

In terms of Fourier modes $u_{ij}(\mathbf{q}) = i\left[q_i u_j(\mathbf{q}) + q_j u_i(\mathbf{q})\right]/2$, and

$$-\beta\mathcal{H} = \frac{1}{2}\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\left[2\mu u_{ij}(\mathbf{q})u_{ij}(-\mathbf{q}) + \lambda u_{ii}(\mathbf{q})u_{jj}(-\mathbf{q})\right]$$
$$= \frac{1}{2}\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\left[\frac{\mu}{2}\left(q_i u_j(\mathbf{q}) + q_j u_i(\mathbf{q})\right)\left(q_i u_j^*(\mathbf{q}) + q_j u_i^*(\mathbf{q})\right) + \lambda q_i u_i(\mathbf{q}) q_j u_j^*(\mathbf{q})\right]$$
$$= \frac{1}{2}\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\left[\mu q^2\delta_{ij} + (\mu+\lambda)q_i q_j\right]u_i(\mathbf{q})u_j^*(\mathbf{q}) \equiv \frac{1}{2}\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}M_{ij}(\mathbf{q})u_i(\mathbf{q})u_j^*(\mathbf{q})$$

The normal modes are obtained by making the matrix $M_{ij}(\mathbf{q})$ diagonal. The longitudinal phonons have $\vec{q}\|\vec{u}_\ell$, while for transverse phonons have $\vec{q}\perp\vec{u}_t$, resulting in

$$-\beta\mathcal{H}=\frac{1}{2}\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\left[(2\mu+\lambda)q^2\left|\vec{u}_\ell(\mathbf{q})\right|^2+\mu q^2\left|\vec{u}_t(\mathbf{q})\right|^2\right].$$

title

From the Gaussian form of the interaction we conclude

$$\langle u_i(\mathbf{q})u_j\left(\mathbf{q}'\right)\rangle=(2\pi)^d\delta^d\left(\mathbf{q}+\mathbf{q}'\right)M_{ij}^{-1}(\mathbf{q}).$$

By symmetry, the inverse matrix must also have the form $M_{ij}^{-1}(\mathbf{q})=A(\mathbf{q})\delta_{ij}+B(\mathbf{q})q_iq_j$, with the functions $A(\mathbf{q})$ and $B(\mathbf{q})$ obtained from

$$\begin{aligned}\delta_{ik}&=\sum_j M_{ij}^{-1}(\mathbf{q})M_{jk}(\mathbf{q})=\left[A(\mathbf{q})\delta_{ij}+B(\mathbf{q})q_iq_j\right]\left[\mu q^2\delta_{jk}+(\mu+\lambda)q_jq_k\right]\\&=\mu q^2A\delta_{ik}+\left[(\mu+\lambda)A+\mu q^2B+(\mu+\lambda)q^2B\right]q_iq_k.\end{aligned}$$

Equating the two sides of the above equation gives

$$A(\mathbf{q})=\frac{1}{\mu q^2},\quad\text{and}\quad B(\mathbf{q})=-\frac{(\mu+\lambda)A}{(2\mu+\lambda)q^2}=-\frac{\mu+\lambda}{\mu(2\mu+\lambda)q^4},$$

resulting in

$$M_{ij}^{-1}(\mathbf{q})=\frac{1}{\mu q^2}\left[\delta_{ij}-\frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda}\frac{q_iq_j}{q^2}\right].$$

title

Using the above expectation value of Fourier components, we obtain

$$\begin{aligned}U^2(\mathbf{x})&=\sum_i\langle\left(u_i(\mathbf{x})-u_i(\mathbf{0})\right)\left(u_i(\mathbf{x})-u_i(\mathbf{0})\right)\rangle\\&=\int\frac{d^d\mathbf{q}}{(2\pi)^d}\frac{2-2\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})}{\mu q^2}\sum_i\left(\delta_{ii}-\frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda}\frac{q_iq_i}{q^2}\right)\\&=\frac{2}{\mu}\left(d-\frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda}\right)C_d(\mathbf{x}).\end{aligned}$$

The Coulomb potential $C_d(\mathbf{x})$ satisfies $\nabla^2C_d(\mathbf{x})=\delta^d(\mathbf{x})$, and is given by $C_d(\mathbf{x})=|\mathbf{x}|^{2-d}/\left[S_d(2-d)\right]+c_0$. Choosing the constant of integration such that $U^2(a)=0$, where a is the short distance cutoff, leads to

$$U^2(\mathbf{x})=\frac{2}{\mu}\left(d-\frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda}\right)\frac{x^{2-d}-a^{2-d}}{S_d(2-d)}.$$

title

- In dimensions $d>2$, the maximum extent of fluctuations is finite, and related to temperature T by

$$\lim_{|\mathbf{x}|\to\infty}U^2(\mathbf{x})=\frac{2k_BT}{\hat{\mu}}\left(d-\frac{\hat{\mu}+\hat{\lambda}}{2\hat{\mu}+\hat{\lambda}}\right)\frac{a^{2-d}}{S_d(d-2)}.$$

According to the Lindemann criterion, the melting temperature is obtained by equating the above expression to $(c_La)^2$, leading to

$$T_m=\frac{(d-2)S_dc_L^2}{2k_B}\frac{\hat{\mu}a^d}{\left[d-(\hat{\mu}+\hat{\lambda})/(2\hat{\mu}+\hat{\lambda})\right]}.$$

Note that the melting temperature vanishes at $d=2$. This is again a consequence of the divergence of fluctuations in $d\leq2$ due to proliferation of (phonon) Goldstone modes. The Lindemann criterion is too crude to account for the quasi-long-range translational order in $d=2$, and its destruction by dislocations.

13.11 Problems about Formalism and Mathematics

13.11.1 Problems about Proving Fundament Properties

МФТИ.з.1 Максимальность энтропии двух систем

Показать, что замкнутая система из двух равновесных подсистем имеет максимальную энтропию, когда у подсистемы равны температура, давление и химические потенциалы.

Solution

Суть решения в том, что

Энтропию замкнутой системы, образованной из двух равновесных подсистем, определим как:

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

При постоянстве полной энергии $E = E_1 + E_2$ будет выполняться:

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{d(E-E_1)}{dE_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \frac{d^2S}{dE^2} = -\left(\frac{1}{T^2 C_V}\right)_1 - \left(\frac{1}{T^2 C_V}\right)_2 < 0$$

Поэтому в случае максимума энтропии температуры подсистем одинаковы.

Аналогично, варьируя энтропию системы по объему и числу част иц одной из подсистем при условии постоянства полного объема и полного числа частиц (Используя $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{1}{T}(-p)$, $\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial S}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial N} = \frac{1}{T}\mu$) , находим, что Энтропия максимальна, когда равны друг другу давления и химические потенциалы подсистем.

13.11.2 Problems about Transformations of Potentials

МФТИ.у-2 $C_p - C_v$ в разных переменных и для разных газов

Вычислить $C_p - C_v$ в переменных V, T и P, T. Также определить $C_p - C_v$ для больцмановского газа, газа Ван-дер-Ваальса, ферми и бозе-газа и черного излучения.

Поиск $C_p - C_v$ в разных переменных

Нужно сделать обычные преобразования потенциалов (?? еще раз пройду это, пропишу их лучше в теории!)

Из $\delta Q = dU + pdV$ имеем: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ Считая внутреннюю энергию U функцией температуры и объема, можем записать (???? теория на это слабая!!?)

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Сюда подставим из $TdS = dU + pdV$ выражение $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$. Далее, из соотношения $dF = -SdT - pdV$ следует $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$. В итоге

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

И используя $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$, получим: (???? тут полезные формулы, как до них дойти?)

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T^{-1}$$

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1}$$

В приложениях используем ту формулу, в которой наиболее просто найти производные для подстановки. (??? пока не освоился, какую лучше формулу использовать из полученных, потренируюсь потом, пока не так актуально.)

Поиск $C_p - C_v$ Для больцмановского газа (????)

Для больцмановского газа $pV = \nu RT$, поэтому:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\nu R}{p}, \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{\nu RT}{p^2}$$

Поэтому с помощью $C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T^{-1}$ имеем:

$$C_p - C_V = \nu R$$

Поиск $C_p - C_v$ для газа Ван-дер-Ваальса (????)

Для газа Ван-дер-Ваальса $\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT$. Возьмем для простоты $\nu = 1$, то есть $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$. Считаем с помощью $C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1}$. Для нее

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3},$$

где при получении второй формулы подставлено $\left(p + \frac{a}{V^2}\right) = RT\,(V - b)^{-1}$. Получаем:

$$C_p - C_V = \frac{TR}{T - \frac{2a}{V^3}(V-b)^2}$$

Поиск $C_p - C_v$ для ферми и бозе-газов (????)

Для фермии и бозе-газа $\frac{pV}{NT} = 1 \pm \alpha\left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2\cdot}$. Подставим, посчитаем производные, придем к ответу: (???? это нужно проделать, сомневаюсь в ответе)

$$C_p - C_V = \frac{N(\alpha T_0^{3/2} N \mp 2T^{3/2}V)^2}{\pm 8\alpha T_0^{3/2} N T^{3/2} + 4T^3 V^2}$$

Поиск $C_p - C_v$ Для черного излучения (????)

Для черного излучения $p = \frac{a}{3}T^4$. Поэтому для него (???? это нужно проделать, сомневаюсь в ответе)

$$C_p - C_V \to \infty$$

МФТИ.Суслов.кр2.вар-В.1 Теплоемксоти

Доказать, что $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_s = \frac{C_V}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$.

Solution

Суть решения в том, что

(если посмотреть на аналогичные задачи, она должна запросто решиться.)

13.11.3 Problems about Operators 1: More Formalism

HSE.2024.middle-2/4-exam.**1a/5**

Compute

$$\text{a)}\ \frac{\mathrm{Tr}\left[b_p e^{-\beta\epsilon_p b_p^\dagger b_p} b_p^\dagger\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\epsilon_p b_p^\dagger b_p}\right]}, \qquad \text{b)}\ \frac{\mathrm{Tr}\left[a_p a_p^\dagger e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p} a_p a_p^\dagger\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right]},$$

where b_p, $b_p^\dagger$ are bosonic, and a_p, $a_p^\dagger$ - are fermionic operators.

Solution

The index p does not matter.

a) We change the order of operators under the trace and we see that it is the definition of Bose-Einstein distribution.

Another way:

$$\frac{\mathrm{Tr}\left[b_p^\dagger b_p e^{-\beta\epsilon_p b_p^\dagger b_p}\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\epsilon_p b_p^b b_p}\right]} = \frac{\sum_n \langle n|b_p^\dagger b_p e^{-\beta\epsilon_p b_p^\dagger b_p}|n\rangle}{\sum_n \langle n|e^{-\beta\epsilon_p b_p^\dagger b_p}|n\rangle} = \frac{\sum_n n e^{-\beta\epsilon_p n}}{\sum_n e^{-\beta\epsilon_p n}} \overset{\xi:=-\beta\epsilon_p}{=}$$

$$= \frac{\partial \ln \sum_n e^{\xi n}}{\partial \xi} = \frac{\partial \ln \frac{1}{1-e^\xi}}{\partial \xi} = -\frac{\partial \ln(1-e^\xi)}{\partial \xi} = \frac{e^\xi}{1-e^\xi} = \frac{1}{e^{-\xi}-1} = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_p}-1},$$

which is the Bose-Einstein distribution.

b)

$$\frac{\mathrm{Tr}\left[a_p a_p^\dagger a_p a_p^\dagger e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right]} = \frac{\langle 0|a_p a_p^\dagger a_p a_p^\dagger e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}|0\rangle + \langle 1|a_p a_p^\dagger a_p a_p^\dagger e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}|1\rangle}{1+e^{-\beta\epsilon_p}} = \frac{1+0}{1+e^{-\beta\epsilon_p}} = 1 - n_{\mathrm{FD}}$$

$n_{\mathrm{FD}} := \frac{1}{1+e^{\beta\epsilon_p}}$.

Another way:

$$\frac{\mathrm{Tr}\left[(1-a_p^\dagger a_p)(1-a_p^\dagger a_p)e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right]} = \frac{\mathrm{Tr}\left[(1+a_p^\dagger a_p a_p^\dagger a_p - 2a_p^\dagger a_p)e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right]} =$$

$$= \frac{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right] + \mathrm{Tr}\left[a_p^\dagger a_p a_p^\dagger a_p e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right] - 2\,\mathrm{Tr}\left[a_p^\dagger a_p e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right]} = 1 + n_{\mathrm{FD}} - 2n_{\mathrm{FD}} = 1 - n_{\mathrm{FD}}.$$

where we used the knowledge that $\langle n_p^2\rangle = \langle n_p\rangle$.

Another way, by Wick's theorem. We first need to normal order the operators, then apply contractions:

$$\begin{aligned}\langle a_p a_p^\dagger a_p a_p^\dagger\rangle &= \langle (1-a_p^\dagger a_p)(1-a_p^\dagger a_p)\rangle = \langle a_p^\dagger a_p a_p^\dagger a_p\rangle - 2\langle a_p^\dagger a_p\rangle + 1 = \\ &= \langle a_p^\dagger (1-a_p^\dagger a_p) a_p\rangle - 2\langle a_p^\dagger a_p\rangle + 1 = -\langle a_p^\dagger a_p^\dagger a_p a_p\rangle - \langle a_p^\dagger a_p\rangle + 1 \overset{\text{Wick}}{=} \\ &= -(\langle a_p^\dagger a_p\rangle\langle a_p^\dagger a_p\rangle - \langle a_p^\dagger a_p\rangle\langle a_p^\dagger a_p\rangle) - \langle a_p^\dagger a_p\rangle + 1 = -n_{\mathrm{FD}} + 1.\end{aligned}$$

Yes, one needs to know how to apply Wick's theorem, otherwise there would be mistakes.

Another way, by the following Wick's theorem for fermionic fields:

$$\left\langle \psi(x_1)\ldots\psi(x_n)\,\bar\psi(y_1)\ldots\bar\psi(y_n)\right\rangle = \sum_{i=1}^{n}(-1)^{n+i}S(x_1-y_i)\left\langle \psi(x_2)\ldots\psi(x_n)\,\bar\psi(y_1)\ldots\widehat{\bar\psi(y_i)}\ldots\bar\psi(y_n)\right\rangle,$$

where $\langle\psi(x)\bar\psi(y)\rangle = S(x-y)$, and the hat $\widehat{\ldots}$ means that the field is absent. We get:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{Tr}\left[a_p a_p^\dagger a_p a_p^\dagger e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right]} &= \langle a_p a_p^\dagger a_p a_p^\dagger\rangle = \langle a_p(1-a_p a_p^\dagger)a_p^\dagger\rangle = \langle a_p a_p^\dagger\rangle - \langle a_p a_p a_p^\dagger a_p^\dagger\rangle = \\ &= 1 - n_{\mathrm{FD}} - ((-1)^3\langle a_p a_p^\dagger\rangle + (-1)^4\langle a_p a_p^\dagger\rangle) = 1 - n_{\mathrm{FD}}.\end{aligned}$$

HSE.2024.middle-2/4-exam.**1b/5**

Вычислить средние

$$\text{a)}\frac{\mathrm{Tr}\left[b_p^\dagger e^{-\beta\epsilon_p b_p^\dagger b_p} b_p\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\epsilon_p b_p b_p}\right]}, \qquad \text{b)}\frac{\mathrm{Tr}\left[a_p^\dagger a_p e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p} a_p^\dagger a_p\right]}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\epsilon_p a_p^\dagger a_p}\right]}$$

где b_p и $b_p^\dagger$ - бозонные операторы уничтожения и рождения, а a_p и $a_p^\dagger$ - фермионные операторы уничтожения и рождения.

Solution

(all is just the same as for similar problem before, I'll write the solution later.)

me. $e^{ab^\dagger b}$

Simplify the expression

$$e^{ab^\dagger b},$$

where b are the Fermionic operators and a is a constant. Rewrite it in terms of operators outside of the exponent.

Solution

$$e^{ab^\dagger b} = 1 + ab^\dagger b + \frac{1}{2}a^2 b^\dagger b b^\dagger b + ...$$

Here,

$$b^\dagger b b^\dagger b = b^\dagger(1 - b^\dagger b)b = b^\dagger b - b^\dagger b^\dagger b b = b^\dagger b$$

The last line is because we have fermions, so cation of bb will always give zero.

$$b^\dagger b b^\dagger b b^\dagger b = b^\dagger(1 - b^\dagger b)(1 - b^\dagger b)b = b^\dagger b - 2b^\dagger b^\dagger b b + b^\dagger b^\dagger b b^\dagger b b = b^\dagger b$$

The last transformation was because of the same reason.

We have

$$e^{ab^\dagger b} = 1 + ab^\dagger b + \frac{1}{2}a^2 b^\dagger b + ... = 1 - b^\dagger b + b^\dagger b(1 + a + \frac{1}{2}a^2 + ..) = 1 + (e^a - 1)b^\dagger b.$$

me. $e^{b^\dagger M b}$

Simplify the expression

$$e^{b^\dagger M b},$$

where b are the column of Fermionic operators and M is the matrix. Rewrite it in terms of operators outside of the exponent.

Solution

(TODO: understand it)

me. Commutator of n-th power of Bose operators

Prove that for a Bose operators:

$$\left[\hat{a}_{\vec{p}}, \left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\right] = n\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^{n-1}$$

Solution

(all is just the same as for similar problem before, I'll write the solution later.)

МФТИ.з.16 Averaging $e^{\hat{x}}$

Prove that for harmonic oscillator

$$\langle \exp(-ik\widehat{x})\rangle = \exp\left(-\frac{k^2\hbar}{4m\omega}\coth\left(\frac{\hbar\omega\tau}{2}\right)\right)$$

Use that $\hat{x} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left(\hat{b}^+ + \hat{b}\right)$.

Note that this formula in particular case $T = 0$ gives $\left\langle e^{ik\hat{x}}\right\rangle = e^{-\frac{k^2\hbar}{4m\omega}}$.

Solution

One needs to decompose the exponent into two using a commutator, then decompose exponents into series, average and use properties of averaged operators.

$$\langle \exp(ik\hat{x})\rangle = \left\langle \exp\left(ik\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}+\hat{a}_{\vec{p}}\right)\right)\right\rangle =$$
$$= \left\langle \exp\left(ik\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)\exp\left(ik\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\hat{a}_{\vec{p}}\right)\exp\left(\frac{1}{2}k^2\frac{\hbar}{2m\omega}\left[\hat{a}^\dagger_{\vec{p}},\hat{a}_{\vec{p}}\right]\right)\right\rangle,$$
$$\left\langle \left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^m\right\rangle = \delta_{mn}\left\langle \left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^n\right\rangle, \qquad \left[\hat{a}^\dagger_{\vec{p}},\hat{a}_{\vec{p}}\right]=1$$
$$\langle \exp(ik\hat{x})\rangle = \left\langle \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{1}{n!}\left(ik\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\sum_{m=0}^{+\infty}\frac{1}{m!}\left(ik\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\hat{a}_{\vec{p}}\right)^m\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{k^2\hbar}{2m\omega}\right)\right\rangle =$$
$$= \sum_{n=0}^{+\infty}\left(\left(\frac{1}{n!}\right)^2\left(-k^2\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^n\left\langle\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^n\right\rangle\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{k^2\hbar}{2m\omega}\right)$$

Now, we calculate the average by using Matsubara representation and using the property $\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}(\tau)=\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}e^{-(\varepsilon_{\mathrm{p}\sigma}-\mu)\tau}$, where $\tau=\beta$, imaginary time.
(why does it work???)

$$\left\langle \left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^n\right\rangle = \frac{\mathrm{Tr}\left(\exp(-\beta\hat{H})\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^n\right)}{\mathrm{Tr}(\exp(-\beta\hat{H}))}$$
$$= \frac{\mathrm{Tr}\left(\exp(-\beta\hat{H})\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^{n-1}\hat{a}_{\vec{p}}\right)}{\mathrm{Tr}(\exp(-\beta\hat{H}))} =$$
$$= \frac{\mathrm{Tr}\left(\exp(-\beta\hat{H})\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^{n-1}\exp(-\beta\hat{H})\exp(\beta\hat{H})\hat{a}_{\vec{p}}\exp(-\beta\hat{H})\exp(\beta\hat{H})\right)}{\mathrm{Tr}(\exp(-\beta\hat{H}))} =$$
$$= \frac{\mathrm{Tr}\left(\exp(-\beta\hat{H})\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^{n-1}\exp(-\beta\hat{H})\hat{a}^{(M)}_{\vec{p}}(\beta)\exp(\beta\hat{H})\right)}{\mathrm{Tr}(\exp(-\beta\hat{H}))} =$$
$$= \frac{\mathrm{Tr}\left(\exp(-\beta\hat{H})\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^{n-1}\exp(-\beta\hat{H})\exp(-\epsilon\beta)\hat{a}_{\vec{p}}\exp(\beta\hat{H})\right)}{\mathrm{Tr}(\exp(-\beta\hat{H}))} =$$
$$= \frac{\mathrm{Tr}\left(\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^{n-1}\exp(-\beta\hat{H})\hat{a}_{\vec{p}}\right)}{\mathrm{Tr}(\exp(-\beta\hat{H}))}\exp(-\epsilon\beta) =$$
$$= \frac{\mathrm{Tr}\left(\exp(-\beta\hat{H})\hat{a}_{\vec{p}}\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^{n-1}\right)}{\mathrm{Tr}(\exp(-\beta\hat{H}))}\exp(-\epsilon\beta) =$$
$$= \left\langle \hat{a}_{\vec{p}}\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^{n-1}\right\rangle\exp(-\epsilon\beta)$$

Now, we will use

$$\left[\hat{a}_{\vec{p}},\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\right] = n\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^{n-1}$$

то

$$= \left\langle\left(\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\hat{a}_{\vec{p}}+n\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^{n-1}\right)\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^{n-1}\right\rangle\exp(-\epsilon\beta)$$
$$\left(\left\langle\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^n\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^n\right\rangle+n\left\langle\left(\hat{a}^\dagger_{\vec{p}}\right)^{n-1}\left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^{n-1}\right\rangle\right)\exp(-\epsilon\beta)$$

В итоге

$$\left\langle \left(\hat{a}_{\vec{p}}^{\dagger}\right)^{n} \left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^{n} \right\rangle = \frac{n}{1-\exp(-\epsilon\beta)} \exp(-\epsilon\beta) \left\langle \left(\hat{a}_{\vec{p}}^{\dagger}\right)^{n-1} \left(\hat{a}_{\vec{p}}\right)^{n-1} \right\rangle =$$

$$= \frac{n\cdot(n-1)\cdot\ldots\cdot 2}{(1-\exp(-\epsilon\beta))^{n-1}} \exp(-(n-1)\epsilon\beta) \left\langle \hat{a}_{\vec{p}}^{\dagger}\hat{a}_{\vec{p}} \right\rangle =$$

$$\frac{(n)!}{(1-\exp(-\epsilon\beta))^{n-1}} \exp(-(n-1)\epsilon\beta) \frac{1}{\exp(\epsilon\beta)-1}$$

$$= \frac{(n)!}{(1-\exp(-\epsilon\beta))^{n-1}} \exp(-(n-1)\epsilon\beta) \frac{\exp(-\epsilon\beta)}{1-\exp(-\epsilon\beta)} =$$

$$= \frac{(n)!}{(1-\exp(-\epsilon\beta))^{n}} \exp(-n\epsilon\beta)$$

Подставим, получим:

$$\langle \exp(ik\hat{x}) \rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} \left(\frac{1}{(n)!} \left(-k^2 \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^n \frac{\exp(-n\epsilon\beta)}{(1-\exp(-\epsilon\beta))^n} \right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{k^2\hbar}{2m\omega} \right)$$

$$= \sum_{n=0}^{+\infty} \left(\frac{1}{(n)!} \left(-k^2 \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^n \left(\frac{\exp(-\hbar\omega\beta)}{1-\exp(-\hbar\omega\beta)} \right)^n \right) \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{k^2\hbar}{2m\omega} \right)$$

$$= \exp\left(-\frac{k^2\hbar}{2m\omega} \left(\frac{\exp(-\hbar\omega\beta)}{1-\exp(-\hbar\omega\beta)} + \frac{1}{2} \right) \right)$$

$$= \exp\left(-\frac{k^2\hbar}{4m\omega} \frac{1+\exp(-\hbar\omega\beta)}{1-\exp(-\hbar\omega\beta)} \right)$$

$$= \exp\left(-\frac{k^2\hbar}{4m\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2} \right) \right)$$

Ответ:

$$\langle \exp(ik\hat{x}) \rangle = \exp\left(-\frac{k^2\hbar}{4m\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2} \right) \right)$$

МФТИ.у-9 Среднее 4-х ферми-операторов

Вычислить среднее от произведения четырех ферми-операторов $\left\langle \hat{a}_k^{+} \hat{a}_p^{+} \hat{a}_u \hat{a}_v \right\rangle$, где $\langle \cdots \rangle$ - усреднение по состоянию невзаимодействующих частиц с заданной температурой и химпотенциалом.

Solution

We use immediately Wick's theorem, since all operators are in the normal order. This is an easy problem because of our knowledge of Wick's theorem.

(??? write the statement of the theorem, to make it even more clear)

$$\left\langle \hat{a}_k^{+} \hat{a}_\rho^{+} \hat{a}_u \hat{a}_v \right\rangle = n_k n_p \left(\delta_{kv}\delta_{pu} - \delta_{ku}\delta_{pv} \right)$$

МФТИ.у-13 Усреднение четырех смещений (????)

(write the formalism, that we work with phonons)

Используя $\left\langle \widehat{u}^{\alpha}\left(\boldsymbol{R}_i\right) \hat{u}^{\beta}\left(\boldsymbol{R}_j\right) \right\rangle = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta} \frac{\hbar}{2N_0 M} \sum\limits_{\boldsymbol{k}} \left(\frac{1}{\omega_{\boldsymbol{k}}} \left(\frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\hbar}}{\theta}\right)-1} + 1 \right) \right)$, вычислить среднее от произведения четырех операторов смещения, относящихся к одной и той же ячейке: $\left\langle \hat{R}_k \hat{R}_p \hat{R}_i \hat{R}_j \right\rangle$, где $\langle \cdots \rangle$ обозначают усреднение по состоянию невзаимодействующих фононов с заданной температурой, $\hat{R}_k$ - смещение атома в k -направлении ($k = x, y, z$)

Solution

(maybe we first need to express R in terms of u and then use Wick's theorem? I'll check later)

13.11.4 Problems about Operators 2: More Formalism

me. Minus in Fermi operators

If we have two Fermi operators c_j, c_{j+1} (which act on two sites), we can write

$$c_j c_{j+1}|1_j, 1_{j+1}\rangle = c_j|1_j, 0_{j+1}\rangle = 1|0_j, 0_{j+1}\rangle;$$

but also we can write

$$c_j c_{j+1}|1_j, 1_{j+1}\rangle = -c_{j+1}c_j|1_j, 1_{j+1}\rangle = -c_{j+1}|0_j, 1_{j+1}\rangle = -1|0_j, 0_{j+1}\rangle,$$

so where it the mistake?

Solution

Fermions are special particles that remember the past. We should remember, how the state was filled.

$$|1_j, 1_{j+1}\rangle = c_j^\dagger c_{j+1}^\dagger|0_j, 0_{j+1}\rangle \quad \text{or} \quad |1_j, 1_{j+1}\rangle = c_{j+1}^\dagger c_j^\dagger|0_j, 0_{j+1}\rangle$$

Thus, totally for the first case, we will get

$$c_j c_{j+1}|1_j, 1_{j+1}\rangle = c_j c_{j+1}c_j^\dagger c_{j+1}^\dagger|0_j, 0_{j+1}\rangle = c_j(-c_j^\dagger c_{j+1})c_{j+1}^\dagger|0_j, 0_{j+1}\rangle = -c_j c_j^\dagger \cdot 1|0_j, 0_{j+1}\rangle = -|0_j, 0_{j+1}\rangle$$

or for the second one:

$$\begin{aligned} c_j c_{j+1}|1_j, 1_{j+1}\rangle = c_j c_{j+1}c_{j+1}^\dagger c_j^\dagger|0_j, 0_{j+1}\rangle = -c_j c_{j+1}c_j^\dagger c_{j+1}^\dagger|0_j, 0_{j+1}\rangle = c_j c_j^\dagger c_{j+1}c_{j+1}^\dagger|0_j, 0_{j+1}\rangle = \\ = c_j c_j^\dagger|0_j, 0_{j+1}\rangle = |0_j, 0_{j+1}\rangle. \end{aligned}$$

There is no way we can figure out what is the right choice if we don't have more information of the system.
(??? point out this in the theory!)
(??? then, which state do we assume if we average???)

BrmLunk-sem.25 Exponent of bosons

Prove the following identity for noninteracting bosons with spectrum ω_q:

$$\left\langle e^{\sum_{q>0}(\alpha_q b_q + \beta_q b_q^\dagger)} \right\rangle = e^{\sum_{q>0}\left\langle (\alpha_q b_q + \beta_q b_q^\dagger)^2 \right\rangle/2} = \exp\left(\frac{1}{2}\sum_{q>0}\alpha_q\beta_q \coth\frac{\hbar\omega_q}{2T}\right)$$

Solution

This problem is solved with applying the general method useful in many other problems. Let us consider two operators A and B. They obey the following property: if $C := [A, B]$, then $[C, A] = [C, B] = 0$. In this case, we can simplify the expression $\exp(A + B)$. First of all, let us consider how A 'acts' on some function of B,

$$[A, B^n] = \left[A, B^{n-1}\right] B + B^{n-1}[A, B] = nCB^{n-1} \quad \Rightarrow \quad [A, f(B)] = Cf'(B)$$

The other important identity is a derivative of operator $\exp[A(x)]$ with respect to x. The convenient expression can be derived in the following way,

$$\begin{aligned} \partial_x e^{A(x)} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{k=0}^{n-1}A^k(x)A'(x)A^{n-1-k}(x) = \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{k=0}^{n-1}\int_0^1 dt\frac{t^k(1-t)^{n-1-k}}{k!(n-k-1)!}A^k(x) \\ \times A'(x)A^{n-1-k}(x) = \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{n=k+1}^{\infty}\int_0^1 dt\frac{t^k(1-t)^{n-1-k}}{k!(n-k-1)!}A^k(x)A'(x)A^{n-1-k}(x) \\ = \int_0^1 dt\left(\sum_{j=0}^{\infty}\frac{t^k A^k(x)}{k!}\right)A'(x)\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(1-t)^l A^l(x)}{l!} = \int_0^1 dt e^{tA(x)}A'(x)e^{(1-t)A(x)} \end{aligned}$$

After the above preliminaries we turn our attention to the problem. We should calculate the following expression

$$f\left(\alpha_q,\beta_q\right)=\left\langle\exp\left[\alpha_q b_q+\beta_q b_q^\dagger\right]\right\rangle=\mathrm{Tr}\left\{\exp\left[\alpha_q b_q+\beta_q b_q^\dagger\right]e^{-\beta H}\right\}/\mathrm{Tr}\,e^{-\beta H}$$

Let us calculate the derivative over α_q (here $A=\alpha_q b_q+\beta_q b_q^\dagger$),

$$\frac{\partial f}{\partial\alpha_q}=\int_0^1 dt\,\mathrm{Tr}\left[e^{tA}b_q e^{(1-t)A}e^{-\beta H}\right]/\mathrm{Tr}\,e^{-\beta H}=\mathrm{Tr}\left[b_q e^{A}e^{-\beta H}\right]/\mathrm{Tr}\,e^{-\beta H}$$
$$-\int_0^1 dt\,\mathrm{Tr}\left\{\left[b_q,e^{tA}\right]e^{(1-t)A}e^{-\beta H}\right\}/\mathrm{Tr}\,e^{-\beta H}$$

Since $[b_q,A]=\beta_q$, we find $\left[b_q,e^{tA}\right]=\beta_q t e^{tA}$. Next, we use the following transformations

$$\mathrm{Tr}\left[b_q e^{A}e^{-\beta H}\right]=\mathrm{Tr}\left[e^{A}e^{-\beta H}b_q\right]=e^{\beta\omega_q}\,\mathrm{Tr}\left[e^{A}b_q e^{-\beta H}\right]=e^{\beta\omega_q}\int_0^1 dt\,\mathrm{Tr}\left[e^{tA}e^{(1-t)A}\right.$$
$$\left.\times b_q e^{-\beta H}\right]=e^{\beta\omega_q}\int_0^1 dt\left(\mathrm{Tr}\left[e^{tA}b_q e^{(1-t)A}e^{-\beta H}\right]-\mathrm{Tr}\left\{e^{tA}\left[b_q,e^{(1-t)A}\right]e^{-\beta H}\right\}\right)$$
$$=e^{\beta\omega_q}\left(\frac{\partial f}{\partial\alpha_q}-\frac{\beta_q}{2}\right)\mathrm{Tr}\,e^{-\beta H}$$

Hence, we obtain the equation for the function f,

$$\frac{\partial f}{\partial\alpha_q}=\frac{\beta_q}{2}\coth\frac{\omega_q}{2T}f$$

Using the initial condition $f\left(0,\beta_q\right)=1$, we find

$$f\left(\alpha_q,\beta_q\right)=\exp\left(\frac{\alpha_q\beta_q}{2}\coth\frac{\omega_q}{2T}\right)$$

As $f\left(0,\alpha_+\right)=1$, we have $f=\exp\left[\frac{\alpha_+\alpha_-}{2}\coth\left(\frac{\omega_q}{2T}\right)\right]$ yielding the answer for the problem.

BrmLunk-ex.47 Commutator of density and Hamiltonian

Compute the commutation relation $[\mathscr{H},\rho_\eta(q)]$ where $\rho_\eta(q)=\sum_p a^\dagger_{\eta,p+q}a_{\eta,p}$ and $\mathscr{H}=v_F\sum_{p,\eta=\pm}\eta p a^\dagger_{\eta,p}a_{\eta,p}$.

Solution

(??? maybe, this is straightforward??)

BrmLunk-sem.26 Operator of right moving electron

Demonstrate that the annihilation operator for a right-side moving electron at a spatial point x can be written as $\psi_R(x)\sim e^{i\phi_R(x)}$, where

$$\phi_R(x)=\phi_{R,0}+\frac{\mathscr{N}_R x}{L}+i\sum_{q>0}\sqrt{\frac{2\pi}{qL}}\left(e^{-iqx}b^\dagger_{+,q}-e^{iqx}b_{+,q}\right).$$

To determine the commutation relation between $\phi_{R,0}$ and $\mathscr{N}_R$.

Solution

(????)
The annihilation operator for the electron traveling to the right side is determined as $\psi_R(x) = \sum_p \exp(-ipx) a^\dagger_{+,p}$ and obeys the commutation relations

$$\left[b^\dagger_{+,q}, \psi_R(x)\right] = -\sqrt{\frac{2\pi}{qL}} e^{-iqx}\psi_R(x), \quad [b_{+,q}, \psi_R(x)] = -\sqrt{\frac{2\pi}{qL}} e^{iqx}\psi_R(x)$$

Here we use the representation of the bosonic operators in terms of electron density. Now let us try to represent the fermionic operator $\psi_R(x)$ as the product of fermionic operator $\Psi_R(x)$ and bosonic operators. Using the methods developed in Problem 25, one can check that provided that $\left[b^\dagger_{+,q}, \Psi_R(x)\right] = [b_{+,q}, \Psi_R(x)] = 0$, the operator

$$\psi_R(x) = \Psi_R(x) \exp\left[-(2\pi/(qL))^{1/2} \sum_{q>0} \left(e^{-iqx} b^\dagger_{+,q} - e^{iqx} b_{+,q}\right)\right]$$

obeys the commutation relations Eq. (6.113). We note that the operator $\Psi_R(x)$ should change the total number of the right movers N_R by one. Let us consider the operator $\phi_{R,0}$ that satisfies the following commutation relation

$$[\mathcal{N}_R, \phi_{R,0}] = i \quad \Rightarrow \quad \left[e^{i\phi_{R,0}}, \mathcal{N}_R\right] = e^{i\phi_{R,0}}$$

As follows from the last commutation relation, operator $e^{i\phi_{R,0}}$ has single nonzero matrix element $\langle N_R - 1| e^{i\phi_{R,0}} |N_R\rangle$. The same matrix element has the fermionic operator $\Psi_R(x)$.
Finally, for the formulation in the real space, it is convenient to have the following relation $\rho_R(x) = \partial\phi_R(x)/\partial x$. Then using the relation

$$\rho_R(x) = \frac{\mathcal{N}_R}{L} + (q/(2\pi L))^{1/2} \sum_{q>0} \left(e^{-iqx} b^\dagger_{+,q} + e^{iqx} b_{+,q}\right)$$

we find finally,

$$\psi_R(x) \sim e^{i\phi_R(x)}, \quad \phi_R(x) = \phi_{R,0} + \frac{\mathcal{N}_R x}{L} + i \sum_{q>0} \sqrt{\frac{2\pi}{qL}} \left(e^{-iqx} b^\dagger_{+,q} - e^{iqx} b_{+,q}\right).$$

This relation is referred to as the Mattis-Mandelstam formula.
(??? where is it used??)

BrmLunk-ex.49 Density of right moving electrons

Demonstrate that the spatial representation of the density operator of electrons moving to the right side has the following form:

$$\rho_R(x) = \sum_{q>0} \sqrt{\frac{qL}{2\pi}} \left[e^{iqx} b^\dagger_{+,q} + e^{-iqx} b_{+,q}\right] + \frac{\mathcal{N}_R}{L}$$

where $\mathcal{N}_R$ is the operator of the total number of right movers.

Solution

(????)

BrmLunk-ex.31 Trace of Bose operators and exponents

Compute $\mathrm{Tr}\left[b^\dagger_{\boldsymbol{p}} e^{-\beta\varepsilon(p) b^\dagger_{\boldsymbol{p}} b_{\boldsymbol{p}}/2} b_{\boldsymbol{p}} e^{-\beta\varepsilon(p) b^\dagger_{\boldsymbol{p}} b_{\boldsymbol{p}}/2}\right] / \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta\varepsilon(p) b^\dagger_{\boldsymbol{p}} b_{\boldsymbol{p}}}\right]$, where here b-s are Bose operators.

Solution

(??? I'll think later)

BrmLunk-ex.32 Trace of Fermi operators and exponents

Find

$$\mathrm{Tr}\left[a^{\dagger}_{\boldsymbol{p}\uparrow}e^{\beta\varepsilon(p)a^{\dagger}_{\boldsymbol{p}\uparrow}a_{\boldsymbol{p}\uparrow}}a_{\boldsymbol{p}\uparrow}e^{-\beta\varepsilon(p)a^{\dagger}_{\boldsymbol{p}\uparrow}a_{\boldsymbol{p}\uparrow}}\right],$$

where here a-s are Fermi operators.

Solution

(??? I'll think later)

BrmLunk-ex.40 Integral of trace of commutator

Consider the Hamiltonian $H=\sum_{\alpha}\varepsilon_{\alpha}b^{\dagger}_{\alpha}b_{\alpha}$ where $b^{\dagger}_{\alpha}$ and b_{α} are the creation and annihilation bosonic operators. Find $i\int_0^{\infty}dte^{i(\omega+i0)t}\,\mathrm{Tr}\left(\left[b_{\alpha}(t),b^{\dagger}_{\alpha}\right]\rho\right)$ and $i\int_0^{\infty}dte^{i\omega t}\,\mathrm{Tr}\left(\left\{b_{\alpha}(t),b^{\dagger}_{\alpha}\right\}\rho\right)$.

Solution

Let us start from calculating the function

$$D^{R}(\omega)=i\int_0^{\infty}dte^{i(\omega+i0)t}\,\mathrm{Tr}\left(\left[b_{\alpha}(t),b^{\dagger}_{\alpha}\right]\rho\right)$$

The operator $b_{\alpha}(t)$ satisfies the equation of motion,

$$\frac{db_{\alpha}(t)}{dt}=i\left[H,b_{\alpha}(t)\right]$$

Using commutation relations $\left[b_{\alpha},b^{\dagger}_{\beta}\right]=\delta_{\alpha\beta}$, we find

$$b_{\alpha}(t)=e^{-i\varepsilon_{\alpha}t}b_{\alpha}$$

Hence, we find

$$D^{R}(\omega)=i\int_0^{\infty}dte^{i(\omega-\varepsilon_{\alpha}+i0)t}\left\langle\left[b_{\alpha},b^{\dagger}_{\alpha}\right]\right\rangle=i\int_0^{\infty}dte^{i(\omega-\varepsilon_{\alpha}+i0)t}=-\frac{1}{\omega-\varepsilon_{\alpha}+i0}.$$

Next, we compute the function

$$D^{K}(\omega)=i\int_0^{\infty}dte^{i\omega t}\,\mathrm{Tr}\left(\left\{b_{\alpha}(t),b^{\dagger}_{\alpha}\right\}\rho\right)=i\int_0^{\infty}dte^{i(\omega-\varepsilon_{\alpha})t}\left[2f_B\left(\varepsilon_{\alpha}\right)+1\right]=2\pi i\delta\left(\omega-\varepsilon_{\alpha}\right)\left[2f_B\left(\varepsilon_{\alpha}\right)+1\right]$$

Here we have used the fact that $\left\langle b^{\dagger}_{\alpha}b_{\alpha}\right\rangle=f_B\left(\varepsilon_{\alpha}\right)$. Comparing Eqs. (6.209) and (6.210), we find

$$D^{K}(\omega)=2i\,\mathrm{Im}\,D^{R}(\omega)\coth\frac{\omega}{2T}$$

me.(2min) Minus in bosons

Why for Bose operators a from one side we have $aa^{\dagger}|n\rangle=a\sqrt{n+1}|n+1\rangle=(n+1)|n\rangle$, but from another side $aa^{\dagger}|n\rangle=(1-a^{\dagger}a)|n\rangle=(1-n)|n\rangle$. Right?

Solution

This is the stupid question for 2 minutes, just to check how a person if fluent in Bose operators. The commutation relation is just used wrongly here, there should be a plus in the second derivation.

13.11.5 Problems about Operators 3: Transformation of Specific Formulas

Derivative of Bogoliubov operators

Evaluate an expression of Bogoliubov operators, assuming that the gap Δ is changed in time:

$$\mathrm{Tr}[\frac{d(b^{\dagger}_{p,+}b_{p,+})}{dt}\rho],$$

where ρ is the density matrix.
Reminder: the Bogoliubov transformations are:

$$\begin{aligned}\hat{b}_{\mathbf{p}-} &= u_p\hat{c}_{\mathbf{p}-} + v_p\hat{c}^{\dagger}_{-\mathbf{p},+},\\ \hat{b}_{\mathbf{p}+} &= u_p\hat{c}_{\mathbf{p}+} - v_p\hat{c}^{\dagger}_{-\mathbf{p},-}.\end{aligned} \qquad u^2+v^2=1; \qquad \begin{aligned}\hat{c}_{\mathbf{p}-} &= u_p\hat{b}_{\mathbf{p}-} - v_p\hat{b}^{\dagger}_{-\mathbf{p},+},\\ \hat{c}_{\mathbf{p}+} &= u_p\hat{b}_{\mathbf{p}+} + v_p\hat{b}^{\dagger}_{-\mathbf{p},-}.\end{aligned}$$

and we assume the notation:

$$\widehat{\mathcal{H}} = E_0 + \sum_{p,\sigma}\varepsilon_p\widehat{b}^{\dagger}_{\mathrm{p}\sigma}\widehat{b}_{\mathrm{p}\sigma}; \quad \varepsilon_p = \sqrt{\xi_p^2+|\Delta|^2},$$

$$u_p^2 = \frac{1}{2}\left(1+\frac{\xi_p}{\varepsilon_p}\right), \quad v_p^2 = \frac{1}{2}\left(1-\frac{\xi_p}{\varepsilon_p}\right); \qquad u_p^2-v_p^2 = \frac{\xi_p}{\varepsilon_p}; \qquad u_pv_p = \frac{\Delta}{2\varepsilon_p};$$

$$n_+ = n_- \equiv n.$$

Solution by short transformation

$$\begin{aligned}&\mathrm{Tr}[\frac{d(b^{\dagger}_{p,+}b_{p,+})}{dt}\rho] = \mathrm{Tr}[\frac{d(b^{\dagger}_{p,+})b_{p,+}}{dt}\rho] + \mathrm{Tr}[\frac{b^{\dagger}_{p,+}db_{p,+}}{dt}\rho] =\\ &= \mathrm{Tr}[\frac{(du_p\hat{c}^{\dagger}_{\mathbf{p}+} - dv_p\hat{c}_{-\mathbf{p},-})b_{p,+}}{dt}\rho] + \mathrm{Tr}[\frac{b^{\dagger}_{p,+}(du_p\hat{c}_{\mathbf{p}+} - dv_p\hat{c}^{\dagger}_{-\mathbf{p},-})}{dt}\rho].\end{aligned}$$

Here the first term is

$$\begin{aligned}&\mathrm{Tr}[d(du_p\hat{c}^{\dagger}_{\mathbf{p}+} - dv_p\hat{c}_{-\mathbf{p},-})b_{p,+}\rho] = \mathrm{Tr}[(du_p(u_p\hat{b}^{\dagger}_{\mathbf{p}+} + v_p\hat{b}_{-\mathbf{p},-}) - dv_p(u_p\hat{b}_{-\mathbf{p},-} - v_p\hat{b}^{\dagger}_{\mathbf{p},+}))b_{p,+}\rho] =\\ &= \mathrm{Tr}[(du_p(u_p\hat{b}^{\dagger}_{\mathbf{p}+}b_{p,+} + \underbrace{v_p\hat{b}_{-\mathbf{p},-}b_{p,+}}_{=0}) - dv_p(\underbrace{u_p\hat{b}_{-\mathbf{p},-}b_{p,+}}_{=0} - v_p\hat{b}^{\dagger}_{\mathbf{p},+}b_{p,+})\rho] =\\ &= \mathrm{Tr}[\underbrace{(u_pdu_p + v_pdv_p)}_{=d1/2=0}\hat{b}^{\dagger}_{\mathbf{p}+}b_{p,+}\rho] = 0.\end{aligned}$$

And the second term is zero because of the exactly same calculations.
The answer is zero.

Solution by long transformation

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}[d(\hat{b}^{\dagger}_{\mathbf{p}+}\hat{b}_{\mathbf{p}+})\rho] &= \mathrm{Tr}\Big[d(u_p\widehat{c}^{\dagger}_{\mathrm{p},+} - v_p\widehat{c}_{-\mathrm{p},-})(u_p\widehat{c}_{\mathrm{p},+} - v_p\widehat{c}^{\dagger}_{-\mathrm{p},-})\rho\Big] =\\ &= \mathrm{Tr}\Big[d(u_p^2\widehat{c}^{\dagger}_{\mathrm{p},+}\widehat{c}_{\mathrm{p},+} - u_pv_p\widehat{c}^{\dagger}_{\mathrm{p},+}\widehat{c}^{\dagger}_{-\mathrm{p},-} - v_pu_p\widehat{c}_{-\mathrm{p},-}\widehat{c}_{\mathrm{p},+} + v_p^2\widehat{c}_{-\mathrm{p},-}\widehat{c}^{\dagger}_{-\mathrm{p},-})\rho\Big].\end{aligned}$$

The first term:

$$du_p^2\mathrm{Tr}\Big[\widehat{c}^\dagger_{\mathrm{p},+}\widehat{c}_{\mathrm{p},+}\rho\Big] = du_p^2\mathrm{Tr}\Big[(u_p\hat{b}^\dagger_{\mathbf{p}+} + v_p\hat{b}_{-\mathbf{p},-})(u_p\hat{b}_{\mathbf{p}+} + v_p\hat{b}^\dagger_{-\mathbf{p},-})\rho\Big] =$$
$$= du_p^2\mathrm{Tr}\Big[(u_p^2\hat{b}^\dagger_{\mathbf{p}+}\hat{b}_{\mathbf{p}+} + u_pv_p\underbrace{\hat{b}^\dagger_{\mathbf{p}+}\hat{b}^\dagger_{-\mathbf{p},-}}_{=0} + v_pv_p\underbrace{\hat{b}_{-\mathbf{p},-}\hat{b}_{\mathbf{p}+}}_{=0} + v_p^2\hat{b}_{-\mathbf{p},-}\hat{b}^\dagger_{-\mathbf{p},-})\rho\Big] =$$
$$= du_p^2\Big[u_p^2n_+ + v_p^2(1-n_-)\Big] = du_p^2\Big[v_p^2 + \frac{\xi_p}{\varepsilon_p}n\Big].$$

The second term: (note that it is not the gap, since in the gap equation we had a sum over some states near Fermi surface)

$$-d(u_pv_p)\mathrm{Tr}\Big[\widehat{c}^\dagger_{\mathrm{p},+}\widehat{c}^\dagger_{-\mathrm{p},-}\rho\Big] = -d(u_pv_p)\mathrm{Tr}\Big[(u_p\hat{b}^\dagger_{\mathbf{p}+} + v_p\hat{b}_{-\mathbf{p},-})(u_p\hat{b}^\dagger_{-\mathbf{p}-} - v_p\hat{b}_{\mathbf{p},+})\rho\Big] =$$
$$= -d(u_pv_p)\mathrm{Tr}\Big[(\underbrace{u_p^2\hat{b}^\dagger_{\mathbf{p}+}\hat{b}^\dagger_{-\mathbf{p},-}}_{=0} - u_pv_p\hat{b}^\dagger_{\mathbf{p}+}\hat{b}_{\mathbf{p},+} + v_pu_p\hat{b}_{-\mathbf{p},-}\hat{b}^\dagger_{-\mathbf{p},-} - \underbrace{v_p^2\hat{b}_{-\mathbf{p},-}\hat{b}_{\mathbf{p},+}}_{=0})\rho\Big] =$$
$$= d(u_pv_p)u_pv_p(n-(1-n)) = d(u_pv_p)u_pv_p(2n-1).$$

The third term:

$$-d(v_pu_p)\mathrm{Tr}\Big[\widehat{c}_{-\mathrm{p},-}\widehat{c}_{\mathrm{p},+}\rho\Big] = \Big(-d(u_pv_p)\mathrm{Tr}\Big[\widehat{c}^\dagger_{\mathrm{p},+}\widehat{c}^\dagger_{-\mathrm{p},-}\rho\Big]\Big)^\dagger = d(u_pv_p)u_pv_p(2n-1)$$

The fourth term:

$$dv_p^2\mathrm{Tr}\Big[\widehat{c}_{-\mathrm{p},-}\widehat{c}^\dagger_{-\mathrm{p},-}\rho\Big] = dv_p^2\mathrm{Tr}\Big[(u_p\hat{b}_{-\mathbf{p},-} - v_p\hat{b}^\dagger_{\mathbf{p},+})(u_p\hat{b}^\dagger_{-\mathbf{p},-} - v_p\hat{b}_{\mathbf{p},+})\rho\Big] =$$
$$= dv_p^2\mathrm{Tr}\Big[(u_p^2\hat{b}_{-\mathbf{p},-}\hat{b}^\dagger_{-\mathbf{p},-}\underbrace{-u_pv_p\hat{b}_{-\mathbf{p},-}\hat{b}_{\mathbf{p},+}}_{=0} + \underbrace{-v_pu_p\hat{b}^\dagger_{\mathbf{p},+}\hat{b}^\dagger_{-\mathbf{p},-}}_{=0} + v_p^2\hat{b}^\dagger_{\mathbf{p},+}\hat{b}_{\mathbf{p},+})\rho\Big] =$$
$$= dv_p^2(u_p^2(1-n) + v_p^2n) = dv_p^2\Big[u_p^2 - \frac{\xi_p}{\varepsilon_p}n\Big]$$

Now, we collect all the terms:

$$\mathrm{Tr}[\frac{d(b^\dagger b)}{dt}\rho] = du_p^2\Big[v_p^2 + \frac{\xi_p}{\varepsilon_p}n\Big] + 2d(u_pv_p)u_pv_p(2n-1) + dv_p^2\Big[u_p^2 - \frac{\xi_p}{\varepsilon_p}n\Big] =$$
$$= (du_p^2)v_p^2 + (du_p^2 - dv_p^2)\frac{\xi_p}{\varepsilon_p}n + d(u_pv_p)^2(2n-1) + (dv_p^2)u_p^2 =$$
$$= (d(u_pv_p)^2) + d(u_pv_p)^2(2n-1) + d(u_p^2 - v_p^2)\frac{\xi_p}{\varepsilon_p}n =$$
$$= 2n\cdot d\frac{\Delta^2}{2^2\varepsilon_p^2} + n\frac{\xi_p}{\varepsilon_p}d\frac{\xi_p}{\varepsilon_p} = \frac{n}{2}\cdot d\frac{\Delta^2}{\varepsilon_p^2} + \frac{n}{2}d\frac{\xi_p^2}{\varepsilon_p^2} = \frac{n}{2}\cdot d\frac{\Delta^2+\xi_p^2}{\varepsilon_p^2} = \frac{n}{2}\cdot d1 = 0$$

me. Trace of constant operator

One can compute trace as follows:
(write that computation, which gives extra numerical factor)
Right?

Solution

me. Trace of BCS operator

(that question about trace in BCS Hamiltonian, how to compute it???)

Solution

13.11.6 Problems about Operators 3: Specific Cases in Applications

me. Simplification of Lindblad operator

A transverse field Ising model can be coupled to a bath with the following Lindblad operator:

$$L_j = \sigma_j^+ \sigma_{j+1}^- + \frac{1}{2}\left(\sigma_j^z + \mathbb{1}_j\right),$$

where σ-s are the Pauli matrices. Show that after Jordan-Wigner and Fourier transformations

$$\sigma_j^z = 2c_j^\dagger c_j - 1, \qquad \sigma_j^+ = e^{i\pi\sum_{l<j} n_j} c_j^\dagger, \qquad c_j = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_q e^{iqj} c_q.$$

the operator has the form:

$$L_j = \sum_{q,q'} \frac{e^{-ij(q-q')}}{N}(1 + e^{iq'}) c_q^\dagger c_{q'}.$$

Further this expression can be used to show that the stable steady state for transverse field Ising model is very different from the thermal one.

Solution

$$L_j = e^{i\pi\sum_{l<j} n_l} c_j^+ e^{-i\pi\sum_{l<j+1} n_l} c_{j+1} + c_j^+ c_j = c_j^+ c_{j+1} e^{-i\pi n_j} + c_j^+ c_j$$

We have fermions, so j-th state can be occupied or not, so n_j can be 1 or 0. If it is zero, then $c_j^+ c_{j+1} e^{-i\pi n_j}|0_j\rangle = c_j^+ c_{j+1}|0_j\rangle$.

Otherwise, c_j^+ will act on it and give zero, so $c_j^+ c_{j+1} e^{-i\pi n_j}|1_j\rangle = -c_{j+1}e^{-i\pi} c_j^+|1_j\rangle = 0|0_j\rangle \equiv c_j^+ c_{j+1}|1_j\rangle$,

$$L_j = c_j^+ c_{j+1} + c_j^+ c_j = \frac{1}{N}\sum_{k,k'}\left(e^{-ij(k-k')} e^{ik'} c_k^+ c_{k'} + e^{-ij(k-k')} c_k^+ c_{k'}\right) = \frac{1}{N}\sum_{k,k'} e^{-ij(k-k')} c_k^+ c_{k'}\left(e^{ik'} + 1\right).$$

me. Averaging over Fermi operators

The generalized Gibbs ensembles are using the matrix χ, in which each element has a form: $\chi_{q,q'}(t) = \langle n_q n_{q'}\rangle_{\rho_{\boldsymbol{\mu}(t)}} - \langle n_q\rangle_{\rho_{\boldsymbol{\mu}(t)}}\langle n_{q'}\rangle_{\rho_{\boldsymbol{\mu}(t)}}$. The averaged value is defined in usual way $\langle O\rangle_{\rho_{\boldsymbol{\mu}}} := \mathrm{Tr}[O\rho_{\boldsymbol{\mu}}]$ and the density matrix is expressed in terms of special functions μ_q as follows: $\rho_{\boldsymbol{\mu}}(t) = \frac{e^{-\sum_q \mu_q(t) n_q}}{\mathrm{Tr}[e^{-\sum_q \mu_q(t) n_q}]}$. This is a more general version that the Gibbs ensemble. Show that for the case of free fermions, matrix χ has a diagonal form

$$\chi_{q,q'}(t) = \frac{\delta_{q,q'}\, e^{-\mu_q(t)}}{(1 + e^{-\mu_q(t)})^2}.$$

Solution

For $q \neq q'$ we have $\langle n_q n_{q'}\rangle_{\rho_{\boldsymbol{\mu}(t)}} = \langle n_q\rangle_{\rho_{\boldsymbol{\mu}(t)}}\langle n_{q'}\rangle_{\rho_{\boldsymbol{\mu}(t)}}$, so $\chi_{q,q'}(t) = 0$.
For $q = q'$ we have

$$\begin{aligned}
\langle n_q^2\rangle &= \sum_{\tilde{n}_{\forall p}=0,1;} \langle\tilde{n}_{\forall p}| n_q^2 \frac{e^{-\sum_{q'}\mu_{q'}(t) n_{q'}}}{\mathrm{Tr}[e^{-\sum_{q'}\mu_{q'}(t) n_{q'}}]}|\tilde{n}_{\forall p}\rangle = \\
&= \sum_{\tilde{n}_{\forall p}=0,1;} \langle\tilde{n}_{\forall p}| n_q^2 \frac{e^{-\mu_q(t) n_q}}{\mathrm{Tr}[e^{-\mu_q(t) n_q}]}|\tilde{n}_{\forall p}\rangle \sum_{\tilde{n}_{\forall p}=0,1;} \langle\tilde{n}_{\forall p}| \frac{e^{-\sum_{q'\neq q}\mu_{q'}(t) n_{q'}}}{\mathrm{Tr}[e^{-\sum_{q'\neq q}\mu_{q'}(t) n_{q'}}]}|\tilde{n}_{\forall p}\rangle = \\
&= 0 + \langle 1_q| \frac{e^{-\mu_q(t)}}{\mathrm{Tr}[e^{-\mu_q(t)}]}|1_q\rangle = \frac{e^{-\mu_q(t)}}{1 + e^{-\mu_q(t)}}.
\end{aligned}$$

On the second line we used the property $\mathrm{tr}(A\cdot B)=\mathrm{tr}(A)\mathrm{tr}(B)$ in the denominator and in the numerator.
Exactly the same derivation is true for $\langle n_q\rangle$, since the key term has eigenvalues 0 and 1:

$$\langle n_q\rangle=\langle n_q^2\rangle.$$

$$\chi_{q,q'}(t)=\langle n_q^2\rangle-\langle n_q\rangle^2=\frac{1}{1+e^{-\mu_q(t)}}-\frac{1}{(1+e^{-\mu_q(t)})^2}=\frac{e^{-\mu_q(t)}}{(1+e^{-\mu_q(t)})^2}$$

МФТИ.у-12 температурная зависимость смещения атомов (?????????)

Определить температурную зависимость среднеквадратичного смещения атомов от положения равновесия $\langle R_kR_p\rangle$, где $\langle ...\rangle$ обозначают усреднение по состоянию невзаимодействующих фононов с заданной температурой, R_k – смещение атома в k-направлении. Объяснить происхождение нулевых колебаний.
Reminder: (add reminder of a formalism!!!)

Solution

(!!пропишу про решетки и смещения теорию!!!пока почти не думал про это. с нее и стартуем)

$$\widehat{u}^{\alpha}\left(R_j\right)=\sum_{ks}\left(\sqrt{\frac{\hbar}{2N_0M\omega_{ks}}}\exp\left(ikR_j\right)e^{\alpha}_{ks}\left(\widehat{b}_{ks}+\hat{b}^{\dagger}_{-ks}\right)\right)$$

$$\widehat{u}^{\alpha}\left(\boldsymbol{R}_i\right)\hat{u}^{\beta}\left(\boldsymbol{R}_j\right)=$$

$$\delta_{ij}\sum_{\boldsymbol{ks}}\left(\sqrt{\frac{\hbar}{2N_0M\omega_{\boldsymbol{ks}}}}\exp\left(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_i\right)e^{\alpha}_{\boldsymbol{ks}}\left(\widehat{b}_{\boldsymbol{ks}}+\widehat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{ks}}\right)\right)\sum_{\boldsymbol{k}_1s_1}\left(\sqrt{\frac{\hbar}{2N_0M\omega_{\boldsymbol{k}_1s_1}}}\exp\left(i\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{R}_j\right)e^{\beta}_{\boldsymbol{k}_1s_1}\left(\widehat{b}_{\boldsymbol{k}_1s_1}+\widehat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}_1s_1}\right)\right)$$

$$=\delta_{ij}\frac{\hbar}{2N_0M}\sum_{\boldsymbol{ks}}\left(\sum_{\boldsymbol{k}_1s_1}\left(\sqrt{\frac{1}{\omega_{\boldsymbol{ks}}\omega_{\boldsymbol{k}_1s_1}}}\exp\left(i\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}_1\right)\boldsymbol{R}_i\right)e^{\alpha}_{\boldsymbol{ks}}e^{\beta}_{\boldsymbol{k}_1s_1}\left(\widehat{b}_{\boldsymbol{ks}}+\widehat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{ks}}\right)\left(\widehat{b}_{\boldsymbol{k}_1s_1}+\widehat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}_1s_1}\right)\right)\right)$$

Произведем усреднение:

$$\left\langle\widehat{u}^{\alpha}\left(\boldsymbol{R}_i\right)\hat{u}^{\beta}\left(\boldsymbol{R}_j\right)\right\rangle$$

из формулы выше усреднение занесется в множитель

$$\left\langle\left(\hat{b}_{\boldsymbol{ks}}+\hat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{ks}}\right)\left(\hat{b}_{\boldsymbol{k}_1s_1}+\hat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}_1s_1}\right)\right\rangle$$

так что рассмотрим его отдельно.
он равен:

$$\left\langle\hat{b}_{\boldsymbol{ks}}\hat{b}_{\boldsymbol{k}_1s_1}+\hat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{ks}}\hat{b}_{\boldsymbol{k}_1s_1}+\hat{b}_{\boldsymbol{ks}}\hat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}_1s_1}+\hat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{ks}}\hat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}_1s_1}\right\rangle$$

$$\left\langle\widehat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{ks}}\hat{b}_{\boldsymbol{k}_1s_1}+\widehat{b}_{\boldsymbol{ks}}\hat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}_1s_1}\right\rangle$$

$$\delta_{\boldsymbol{k},-\boldsymbol{k}_1}\delta_{ss_1}\left\langle\hat{b}^{\dagger}_{-\boldsymbol{ks}}\hat{b}_{-\boldsymbol{ks}}+\widehat{b}_{\boldsymbol{ks}}\hat{b}^{\dagger}_{\boldsymbol{ks}}\right\rangle$$

$$\delta_{-\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1}\delta_{ss_1}\left(\langle n_{-\boldsymbol{ks}}\rangle+1+\langle n_{\boldsymbol{ks}}\rangle\right)$$

$$\delta_{-\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_1}\delta_{ss_1}\left(2\langle n_{\boldsymbol{ks}}\rangle+1\right)$$

В итоге

$$\left\langle\widehat{u}^{\alpha}\left(\boldsymbol{R}_i\right)\hat{u}^{\beta}\left(\boldsymbol{R}_j\right)\right\rangle=\delta_{ij}\frac{\hbar}{2N_0M}\sum_{\boldsymbol{ks}}\left(\frac{1}{\omega_{\boldsymbol{ks}}}e^{\alpha}_{\boldsymbol{ks}}e^{\beta}_{\boldsymbol{ks}}\left(2\langle n_{\boldsymbol{ks}}\rangle+1\right)\right)$$

так как $/\omega_{ks}$ и $\langle n_{ks}\rangle$ не зависят от $s/$

$$\delta_{ij}\frac{\hbar}{2N_0M}\sum_{\boldsymbol{k}s}\left(\frac{1}{\omega_{\boldsymbol{k}}}e^{\boldsymbol{\alpha}}_{\boldsymbol{k}s}e^{\beta}_{\boldsymbol{k}s}\left(2\left\langle n_{\boldsymbol{k}s}\right\rangle+1\right)\right)=\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\frac{\hbar}{2N_0M}\sum_{\boldsymbol{k}}\left(\frac{1}{\omega_{\boldsymbol{k}}}\left(2\left\langle n_{\boldsymbol{k}}\right\rangle+1\right)\right)$$

Окончательно,

$$\left\langle\widehat{u}^{\alpha}\left(\boldsymbol{R}_i\right)\hat{u}^{\beta}\left(\boldsymbol{R}_j\right)\right\rangle=\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\frac{\hbar}{2N_0M}\sum_{\boldsymbol{k}}\left(\frac{1}{\omega_{\boldsymbol{k}}}\left(\frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\hbar}}{\theta}\right)-1}+1\right)\right)$$

Для $\theta\gg\theta_D$, аргумент экспоненты мал, так что раскладываем ее в ряд:

$$\langle\widehat{u}^{\alpha}(\boldsymbol{R}_i)\hat{u}^{\beta}(\boldsymbol{R}_j)\rangle\overset{\theta\gg\theta_D}{\approx}\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\frac{\hbar}{2N_0M}\sum_{\boldsymbol{k}}\left(\frac{1}{\omega_{\boldsymbol{k}}}\left(\frac{2}{1+\frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}}{\theta}-1}+1\right)\right)=\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\frac{\hbar}{2N_0M}\sum_{\boldsymbol{k}}\left(\frac{1}{\omega_{\boldsymbol{k}}}\left(\frac{2\theta}{\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}}+1\right)\right)=A+B\theta$$

Для $\theta\ll\theta_D$ пренебрегаем 1-ей в знаменателе:

$$\left\langle\widehat{u}^{\alpha}\left(\boldsymbol{R}_i\right)\hat{u}^{\beta}\left(\boldsymbol{R}_j\right)\right\rangle\overset{\theta\ll\theta_D}{\approx}\delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\frac{\hbar}{2N_0M}\sum_{\boldsymbol{k}}\left(\frac{1}{\omega_{\boldsymbol{k}}}\left(2\exp\left(-\frac{\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}}{\theta}\right)+1\right)\right)\approx\text{const}.$$

МФТИ.y-10 Interaction in second quantization

Записать оператор взаимодействия электронов с внешними электрическим и магнитным полями в представлении вторичного квантования.

Solution

Гамильтониан такого взаимодействия есть:

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\hat{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\phi-\frac{e\hbar g}{2mc}(\widehat{s},\boldsymbol{H})$$

$$\widehat{H}=\sum_{\boldsymbol{p},\sigma}\left(\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}-\mu\right)\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{p}\sigma}\hat{a}_{\boldsymbol{p},\sigma}\right)-\frac{e}{mc}\sum_{\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p},\sigma}\left(\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}}\boldsymbol{p}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{p}',\sigma}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{p},\sigma}\right)+$$
$$+\frac{e^2}{2mc^2}\sum_{\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p},\sigma}\left(A^2\right)_{\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{p}',\sigma}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{p},\sigma}+e\sum_{\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p},\sigma}\phi_{\boldsymbol{p}',\boldsymbol{p}}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{p}',\sigma}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{p},\sigma}+\mu_B\sum_{\boldsymbol{p},\sigma}\sigma H\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{p},\sigma}\hat{a}^{\dagger}_{\boldsymbol{p},\sigma}$$

(??? I'll write definitions that are introduced here and check in some book that the answer is right.)

МФТИ.y-14 Электроны в дырочном представлении (???)

Для электронов, находящихся под поверхностью Ферми, произвести переход к дырочному представлению. Записать полный гамильтониан идеального ферми-газа, используя операторы рождения и уничтожения квазичастиц (электронов над поверхностью Ферми и дырок под поверхностью Ферми). Определить химический потенциал и энергетический спектр полученных квазичастиц.

Solution

(Преподаватель эту задачу убрал. чисто 2 дня мне на отработку этого, пока с дырками осознанно не работал.)

МФТИ.y-16 Поглощение квазичастиц и электронов (????)

В преобразовании Боголюбова для электронов получить при $T<T_c$ связь операторов поглощения квазичастиц и поглощения голых электронов.

Solution

(Преподаватель эту задачу убрал. вообще абсолютно хз.)

13.11.7 Problems about Functionals

МФТИ.у-8 Следствия функционала Гинзбурга–Ландау

Derive equations for Ψ, if it minimizes the following functional:

$$\mathcal{G}_{sH} = \mathcal{G}_n + \int dV \left(\alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{4m}\left| -i\hbar\nabla\Psi - \frac{2e}{c}\mathbf{A}\Psi \right|^2 + \frac{(\mathrm{rot}\,\mathbf{A})^2}{8\pi} - \frac{\mathrm{rot}\,\mathbf{A}\cdot\mathbf{H}_0}{4\pi} \right)$$

Solution

Первое условие минимума есть

$$\delta_{\Psi^*}\mathcal{G}_{sH} = 0,$$

то есть

$$\delta_{\Psi^*}\mathcal{G}_{sH} = \int dV \left[\alpha\Psi\delta\Psi^* + \beta\Psi|\Psi|^2\delta\Psi^* + \frac{1}{4m}\left(i\hbar\nabla\delta\Psi^* - \frac{2e}{c}\mathbf{A}\delta\Psi^* \right)\left(-i\hbar\nabla\Psi - \frac{2e}{c}\mathbf{A}\Psi \right) \right]$$

Подчеркнем, что действие оператора ∇ ограничено соответствующими круглыми скобками.
Введем обозначение $\mathbf{p} = \left(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}\mathbf{A}\right)$
Тогда последнее слагаемое перепишется в виде

$$\int dV \frac{1}{4m}\left(i\hbar\nabla\delta\Psi^* - \frac{2e}{c}\mathbf{A}\delta\Psi^* \right)(\mathbf{p}\Psi)$$

Преобразуем выражение:

$$\int dV \left(\nabla\delta\Psi^*\right)(\mathbf{p}\Psi) = \int dV \left(\nabla\delta\Psi^*(\mathbf{p}\Psi)\right) - \int dV\delta\Psi^*\nabla(\mathbf{p}\Psi)$$

Первый интеграл преобразуем в интеграл по поверхности сверхпроводника

$$\int dV\nabla\left(\delta\Psi^*(\mathbf{p}\Psi)\right) = \oint d\mathbf{S}\delta\Psi^*(\mathbf{p}\Psi)$$

Поэтому в вариации с точностью до поверхностного члена выше можно сделать замену

$$\left(\nabla\delta\Psi^*\right)(\mathbf{p}\Psi) \to -\delta\Psi^*\nabla(\mathbf{p}\Psi)$$

Тогда последний член будет иметь вид:

$$\int dV \frac{1}{4m}\left(i\hbar\nabla\delta\Psi^* - \frac{2e}{c}A\delta\Psi^* \right)(\mathrm{p}\Psi) = \int dV \frac{1}{4m}\delta\Psi^*\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}A \right)^2\Psi$$

И в итоге вариация запишется как:

$$\delta_{\Psi^*}g_{sH} = \int dV \left[\alpha|\Psi| + \beta\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{4m}\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}\mathbf{A} \right)^2\Psi \right]\delta\Psi^* + \oint d\mathbf{S}\delta\Psi^*(\mathbf{p}\Psi) = 0$$

Последнее равенство должно быть справедливым при произвольном $\delta\Psi^*$.
Получаем первое уравнение Гинзбурга-Ландау

$$\alpha\Psi + \beta\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{4m}\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}A \right)^2\Psi = 0$$

и граничное условие

$$\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}\mathbf{A} \right)\Psi\mathbf{n} = 0$$

Последний член преобразуем с помощью тождества $\mathbf{a}\,\mathrm{rot}\mathbf{b} = \mathbf{b}\,\mathrm{rot}\mathbf{a} - \mathrm{div}[\mathbf{a}\times\mathbf{b}]$.
В результате, преобразуя член с дивергенцией в поверхностный интеграл, получим

$$\int dV \frac{\mathrm{rot}\,\mathbf{A}\,\mathrm{rot}\,\delta\mathbf{A}}{4\pi} = \int dV\delta\mathbf{A}\frac{\mathrm{rotrot}\,\mathbf{A}}{4\pi} - \oint d\mathbf{S}[\mathrm{rot}\,\mathbf{A}\times\delta\mathbf{A}]$$

На поверхности сверхпроводника магнитное поле считается заданным, где, следовательно $\delta\mathbf{A} = 0$. Подставляя это, внутри сверхпроводника получим

$$\frac{i\hbar e}{2mc}\left(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*\right) + \frac{2e^2}{mc^2}\mathbf{A}|\Psi|^2 + \frac{\text{rotrot}\,\mathbf{A}}{4\pi} = 0$$

Вспомним теперь, что

$$\text{rot}\,\mathbf{A} = \mathbf{B}$$

Уравнение Максвелла гласит

$$\text{rot}\,\mathbf{B} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}$$

Тогда можем получить выражение для сверхпроводящего тока:

$$\mathbf{j}_s = -\frac{i\hbar e}{2m}\left(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*\right) - \frac{2e^2}{mc}A|\Psi|^2$$

Перейдем к безразмерной функции ψ, обозначив

$$\psi = \Psi/\Psi_0, \qquad |\Psi_0|^2 = \frac{n_s}{2} = |\alpha|/\beta$$

Введем также обозначения

$$\xi^2 = \frac{\hbar^2}{4m|\alpha|}$$

$$\lambda^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} = \frac{mc^2\beta}{8\pi e^2|\alpha|}$$

Тогда уравнения Гинзбурга- Ландау перепишутся в виде

$$\xi^2\left(i\nabla + \frac{2\pi}{\Phi_0}\mathbf{A}\right)^2\psi - \psi + \psi|\psi|^2 = 0;$$

$$\text{rot rot}\,\mathbf{A} = -i\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2}\left(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*\right) - \frac{|\psi|^2}{\lambda^2}\mathbf{A}$$

где $\Phi_0 = \frac{\pi\hbar c}{e}$.

13.11.8 Problems about Probability Methods in SP 1

(!их же потом в теорвер добавлю!)

МФТИ.у-1 Количество молекул в объеме (!!)

Имеется N молекул идеального газа в объеме V. Определить вероятность того, что в объеме $v < V$ находится n молекул. Получить приближенное выражение, когда $v \ll V$. Найти среднее число частиц $\overline{n}$ в объеме v, его среднюю абсолютную и относительную флуктуации.

Solution

Используем основные законы теорвера (????? потом решу, что-то теорвер не хочется пока что повторять.)

Вероятность попадания ровно одной молекулы в объёмчик v равна $p = \frac{v}{V}$. Вероятность попадания ровно n конкретных молекул в объем V равна произведению вероятностей каждой в этой объеме на вероятность каждой другой вне этого объема:

$$p^n(1-p)^{N-n}$$

Всего комбинаций различных n молекул можно выбрать количеством способов:

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Поэтому искомая вероятность:

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}$$

Рассмотрим предел $v \ll V$, для него $p \ll 1, n \gg 1$, определим $\lambda := np$, которое конечно и не слишком мало, не слишком велико. В таком случае имеем распределение Пуассона:

$$P(n) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} = \frac{np^k}{k!} e^{-np}$$

Среднее значение $\overline{n}$ можно найти, зная, что вероятность попадания в данный объем линейно зависит от объема:

$$\overline{n} = \frac{v}{V} N = Np$$

Или то же самое, если записать по определению среднего:

$$\overline{n^k} = \sum_{n=0}^{\infty} C_N^n n^k p^n q^{N-n} = \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^k \sum_{n=0}^{\infty} C_N^n p^n q^{N-n} = \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^k (p+q)^N$$

Тогда

$$\bar{n} = \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) (p+q)^N = pN(p+q)^{N-1} = pN$$

$$\overline{n^2} = \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 (p+q)^N = pN + pNp(N-1) = pN[1 + p(N-1)]$$

и дисперсия $\sigma_n^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = pN[1 + pN - p - pN] = Npq$

А относительная флуктуация равна:

$$\frac{\sqrt{Dn}}{\overline{n}} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \sqrt{\frac{q}{Np}}$$

Пусть $v \ll V, \overline{n} \gg 1$

$$P_u(v) = P(n, \lambda) = \frac{\lambda^n e^{\lambda}}{n!}$$

Используя формулу Стирлинга, получаем:

$$P_n(\sigma) \approx \frac{e^{-\lambda}}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{e\lambda}{n} \right)^n = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left(-\lambda + n + n \ln\left(\frac{\lambda}{n} \right) \right)$$

Просто преобразуем $P(v)$, введя $x \equiv \lambda - n$, тогда логарифм раскрывается так: $\ln \frac{\lambda}{n} = \ln\left(\frac{n+x}{n}\right) = \ln\left(1 + \frac{x}{n}\right) \approx \frac{x}{n} - \frac{1}{2}\left(\frac{x}{n}\right)^2$

$$P_4(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left(-x + x - \frac{1}{2} \frac{x^2}{n} \right) = P_4(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left(\frac{(\lambda - n)^2}{2\lambda} \right)$$

это распределение Гаусса

Kardar.prt-2.1 Characteristic functions

Calculate the characteristic function, the mean, and the variance of the following probability density functions:

(a) Uniform $p(x) = \frac{1}{2a}$ for $-a < x < a$, and $p(x) = 0$ otherwise;

A uniform probability distribution,

$$p(x) = \begin{cases} \frac{1}{2a} & \text{for } -a < x < a \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

for which there exist many examples, gives

$$f(k) = \frac{1}{2a} \int_{-a}^{a} \exp(-ikx) dx = \frac{1}{2a} \frac{1}{-ik} \exp(-ikx) \Big|_{-a}^{a} = \frac{1}{ak} \sin(ka) = \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{(ak)^{2m}}{(2m+1)!}.$$

Therefore,

$$m_1 = \langle x \rangle = 0, \quad \text{and} \quad m_2 = \langle x^2 \rangle = \frac{1}{3}a^2.$$

(b) Laplace $p(x) = \frac{1}{2a}\exp\left(-\frac{|x|}{a}\right)$;
The Laplace PDF,

$$p(x) = \frac{1}{2a}\exp\left(-\frac{|x|}{a}\right),$$

for example describing light absorption through a turbid medium, gives

$$\begin{aligned} f(k) &= \frac{1}{2a}\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-ikx - \frac{|x|}{a}\right) \\ &= \frac{1}{2a}\int_{0}^{\infty} dx \exp(-ikx - x/a) + \frac{1}{2a}\int_{-\infty}^{0} dx \exp(-ikx + x/a) \\ &= \frac{1}{2a}\left[\frac{1}{-ik + 1/a} - \frac{1}{-ik - 1/a}\right] = \frac{1}{1 + (ak)^2} \\ &= 1 - (ak)^2 + (ak)^4 - \cdots \end{aligned}$$

Therefore,

$$m_1 = \langle x \rangle = 0, \quad \text{and} \quad m_2 = \langle x^2 \rangle = 2a^2.$$

(c) Cauchy $p(x) = \frac{a}{\pi(x^2+a^2)}$.
The Cauchy, or Lorentz PDF describes the spectrum of light scattered by diffusive modes, and is given by

$$p(x) = \frac{a}{\pi\left(x^2 + a^2\right)}.$$

For this distribution,

$$f(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx)\frac{a}{\pi\left(x^2 + a^2\right)}dx = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx)\left[\frac{1}{x - ia} - \frac{1}{x + ia}\right]dx.$$

The easiest method for evaluating the above integrals is to close the integration contours in the complex plane, and evaluate the residue. The vanishing of the integrand at infinity determines whether the contour has to be closed in the upper, or lower half of the complex plane, and leads to

$$f(k) = \left\{ \begin{array}{ll} -\frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{\exp(-ikx)}{x+ia}dx = \exp(-ka) & \text{for } k \geq 0 \\ \frac{1}{2\pi i}\int_B \frac{\exp(-ikx)}{x-ia}dx = \exp(ka) & \text{for } k < 0 \end{array} \right\} = \exp(-|ka|).$$

Note that $f(k)$ is not an analytic function in this case, and hence does not have a Taylor expansion. The moments have to be determined by another method, e.g. by direct evaluation, as

$$m_1 = \langle x \rangle = 0, \quad \text{and} \quad m_2 = \langle x^2 \rangle = \int dx \frac{\pi}{a} \cdot \frac{x^2}{x^2 + a^2} \to \infty.$$

The first moment vanishes by symmetry, while the second (and higher) moments diverge, explaining the non-analytic nature of $f(k)$.
The following two probability density functions are defined for $x \geq 0$. Compute only the mean and variance for each.
(d) Rayleigh $p(x) = \frac{x}{a^2}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)$,
The Rayleigh distribution,

$$p(x) = \frac{x}{a^2}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right), \quad \text{for} \quad x \geq 0,$$

can be used for the length of a random walk in two dimensions. Its characteristic function is

$$f(k) = \int_0^{\infty} \exp(-ikx)\frac{x}{a^2}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)dx = \int_0^{\infty} [\cos(kx) - i\sin(kx)]\frac{x}{a^2}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)dx.$$

The integrals are not simple, but can be evaluated as

$$\int_0^\infty \cos(kx)\frac{x}{a^2}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)dx = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n n!}{(2n)!}\left(2a^2k^2\right)^n,$$

and

$$\int_0^\infty \sin(kx)\frac{x}{a^2}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)dx = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\sin(kx)\frac{x}{a^2}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)dx = \sqrt{\frac{\pi}{2}}ka\exp\left(-\frac{k^2a^2}{2}\right),$$

resulting in

$$f(k) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n n!}{(2n)!}\left(2a^2k^2\right)^n - i\sqrt{\frac{\pi}{2}}ka\exp\left(-\frac{k^2a^2}{2}\right).$$

The moments can also be calculated directly, from

$$m_1 = \langle x\rangle = \int_0^\infty \frac{x^2}{a^2}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)dx = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{x^2}{2a^2}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)dx = \sqrt{\frac{\pi}{2}}a$$

$$m_2 = \left\langle x^2\right\rangle = \int_0^\infty \frac{x^3}{a^2}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)dx = 2a^2\int_0^\infty \frac{x^2}{2a^2}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)d\left(\frac{x^2}{2a^2}\right)$$

$$= 2a^2\int_0^\infty y\exp(-y)dy = 2a^2.$$

(e) Maxwell $p(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{x^2}{a^3}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)$.
It is difficult to calculate the characteristic function for the Maxwell distribution

$$p(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{x^2}{a^3}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right),$$

say describing the speed of a gas particle. However, we can directly evaluate the mean and variance, as

$$m_1 = \langle x\rangle = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^3}{a^3}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)dx$$

$$= 2\sqrt{\frac{2}{\pi}}a\int_0^\infty \frac{x^2}{2a^2}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)d\left(\frac{x^2}{2a^2}\right)$$

$$= 2\sqrt{\frac{2}{\pi}}a\int_0^\infty y\exp(-y)dy = 2\sqrt{\frac{2}{\pi}}a,$$

and

$$m_2 = \left\langle x^2\right\rangle = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_o^\infty \frac{x^4}{a^3}\exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right)dx = 3a^2$$

Kardar.prt-2.2 Directed random walk

The motion of a particle in three dimensions is a series of independent steps of length ℓ. Each step makes an angle θ with the z axis, with a probability density $p(\theta) = 2\cos^2(\theta/2)/\pi$; while the angle ϕ is uniformly distributed between 0 and 2π. (Note that the solid angle factor of $\sin\theta$ is already included in the definition of $p(\theta)$, which is correctly normalized to unity.) The particle (walker) starts at the origin and makes a large number of steps N.

(a) Calculate the expectation values $\langle z\rangle, \langle x\rangle, \langle y\rangle, \left\langle z^2\right\rangle, \left\langle x^2\right\rangle$, and $\left\langle y^2\right\rangle$, and the covariances $\langle xy\rangle, \langle xz\rangle$, and $\langle yz\rangle$.

From symmetry arguments,

$$\langle x\rangle = \langle y\rangle = 0,$$

while along the z-axis,

$$\langle z\rangle = \sum_i \langle z_i\rangle = N\langle z_i\rangle = Na\langle\cos\theta_i\rangle = \frac{Na}{2}.$$

The last equality follows from

$$\langle\cos\theta_i\rangle = \int p(\theta)\cos\theta d\theta = \int_0^\pi \frac{1}{\pi}\cos\theta\cdot(\cos\theta+1)d\theta$$
$$= \int_0^\pi \frac{1}{2\pi}(\cos 2\theta+1)d\theta = \frac{1}{2}.$$

The second moment of z is given by

$$\left\langle z^2\right\rangle = \sum_{i,j}\langle z_i z_j\rangle = \sum_i\sum_{i\neq j}\langle z_i z_j\rangle + \sum_i\left\langle z_i^2\right\rangle = \sum_i\sum_{i\neq j}\langle z_i\rangle\langle z_j\rangle + \sum_i\left\langle z_i^2\right\rangle = N(N-1)\langle z_i\rangle^2 + N\left\langle z_i^2\right\rangle.$$

Noting that

$$\frac{\left\langle z_i^2\right\rangle}{a^2} = \int_0^\pi \frac{1}{\pi}\cos^2\theta(\cos\theta+1)d\theta = \int_0^\pi \frac{1}{2\pi}(\cos 2\theta+1)d\theta = \frac{1}{2},$$

we find

$$\left\langle z^2\right\rangle = N(N-1)\left(\frac{a}{2}\right)^2 + N\frac{a^2}{2} = N(N+1)\frac{a^2}{4}.$$

The second moments in the x and y directions are equal, and given by

$$\left\langle x^2\right\rangle = \sum_{i,j}\langle x_i x_j\rangle = \sum_i\sum_{i\neq j}\langle x_i x_j\rangle + \sum_i\left\langle x_i^2\right\rangle = N\left\langle x_i^2\right\rangle$$

Using the result

$$\frac{\left\langle x_i^2\right\rangle}{a^2} = \left\langle\sin^2\theta\cos^2\phi\right\rangle = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{2\pi} d\phi\cos^2\phi\int_0^\pi d\theta\sin^2\theta(\cos\theta+1) = \frac{1}{4},$$

we obtain

$$\left\langle x^2\right\rangle = \left\langle y^2\right\rangle = \frac{Na^2}{4}$$

While the variables x, y, and z are not independent because of the constraint of unit length, simple symmetry considerations suffice to show that the three covariances are in fact zero, i.e.

$$\langle xy\rangle = \langle xz\rangle = \langle yz\rangle = 0$$

(b) Use the central limit theorem to estimate the probability density $p(x, y, z)$ for the particle to end up at the point (x, y, z).

From the Central limit theorem, the probability density should be Gaussian. However, for correlated random variable we may expect cross terms that describe their covariance. However, we showed above that the covaraiances between x, y, and z are all zero. Hence we can treat them as three independent Gaussian variables, and write

$$p(x,y,z) \propto \exp\left[-\frac{(x-\langle x\rangle)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{(y-\langle y\rangle)^2}{2\sigma_y^2} - \frac{(z-\langle z\rangle)^2}{2\sigma_z^2}\right].$$

(There will be correlations between x, y, and z appearing in higher cumulants, but all such cumulants become irrelevant in the $N\to\infty$ limit.) Using the moments

$$\langle x\rangle = \langle y\rangle = 0, \quad \text{and} \quad \langle z\rangle = N\frac{a}{2},$$

$$\sigma_x^2 = \left\langle x^2\right\rangle - \langle x\rangle^2 = N\frac{a^2}{4} = \sigma_y^2,$$

$$\text{and} \quad \sigma_z^2 = \left\langle z^2\right\rangle - \langle z\rangle^2 = N(N+1)\frac{a^2}{4} - \left(\frac{Na}{2}\right)^2 = N\frac{a^2}{4},$$

we obtain

$$p(x,y,z) = \left(\frac{2}{\pi N a^2}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{x^2+y^2+(z-Na/2)^2}{Na^2/2}\right].$$

Kardar.prt-2.3 Tchebycheff inequality

Consider any probability density $p(x)$ for $(-\infty < x < \infty)$, with mean λ, and variance σ^2. Show that the total probability of outcomes that are more than $n\sigma$ away from λ is less than $1/n^2$, i.e.

$$\int\limits_{|x-\lambda|\geq n\sigma} dx p(x) \leq \frac{1}{n^2}.$$

Hint: Start with the integral defining σ^2, and break it up into parts corresponding to $|x-\lambda| > n\sigma$, and $|x-\lambda| < n\sigma$.
By definition, for a system with a PDF $p(x)$, and average λ, the variance is

$$\sigma^2 = \int (x-\lambda)^2 p(x) dx$$

Let us break the integral into two parts as

$$\sigma^2 = \int\limits_{|x-\lambda|\geq n\sigma} (x-\lambda)^2 p(x) dx + \int\limits_{|x-\lambda|<n\sigma} (x-\lambda)^2 p(x) dx,$$

resulting in

$$\sigma^2 - \int\limits_{|x-\lambda|<n\sigma} (x-\lambda)^2 p(x) dx = \int\limits_{|x-\lambda|\geq n\sigma} (x-\lambda)^2 p(x) dx.$$

Now since

$$\int\limits_{|x-\lambda|\geq n\sigma} (x-\lambda)^2 p(x) dx \geq \int\limits_{|x-\lambda|\geq n\sigma} (n\sigma)^2 p(x) dx$$

we obtain

$$\int\limits_{|x-\lambda|\geq n\sigma} (n\sigma)^2 p(x) dx \leq \sigma^2 - \int\limits_{|x-\lambda|<n\sigma} (x-\lambda)^2 p(x) dx \leq \sigma^2$$

and

$$\int\limits_{|x-\lambda|\geq n\sigma} p(x) dx \leq \frac{1}{n^2}$$

Kardar.prt-2.4 Optimal selection

In many specialized populations, there is little variability among the members. Is this a natural consequence of optimal selection?
(a) Let $\{r_\alpha\}$ be n random numbers, each independently chosen from a probability density $p(r)$, with $r \in [0,1]$. Calculate the probability density $p_n(x)$ for the largest value of this set, i.e. for $x = \max\{r_1, \cdots, r_n\}$.
The probability that the maximum of n random numbers falls between x and $x+dx$ is equal to the probability that one outcome is in this interval, while all the others are smaller than x, i.e.

$$p_n(x) = p\left(r_1 = x, r_2 < x, r_3 < x, \cdots, r_n < x\right) \times \left(\begin{array}{c} n \\ 1 \end{array}\right),$$

where the second factor corresponds to the number of ways of choosing which $r_\alpha = x$. As these events are independent

$$\begin{aligned} p_n(x) &= p\left(r_1 = x\right) \cdot p\left(r_2 < x\right) \cdot p\left(r_3 < x\right) \cdots p\left(r_n < x\right) \times \left(\begin{array}{c} n \\ 1 \end{array}\right) \\ &= p(r = x)[p(r < x)]^{n-1} \times \left(\begin{array}{c} n \\ 1 \end{array}\right). \end{aligned}$$

The probability of $r < x$ is just a cumulative probability function, and

$$p_n(x) = n \cdot p(x) \cdot \left[\int_0^x p(r)dr\right]^{n-1}.$$

(b) If each r_α is uniformly distributed between 0 and 1, calculate the mean and variance of x as a function of n, and comment on their behavior at large n.

If each r_α is uniformly distributed between 0 and $1, p(r) = 1 \left(\int_0^1 p(r)dr = \int_0^1 dr = 1\right)$. With this PDF, we find

$$p_n(x) = n \cdot p(x) \cdot \left[\int_0^x p(r)dr\right]^{n-1} = n\left[\int_0^x dr\right]^{n-1} = nx^{n-1},$$

and the mean is now given by

$$\langle x\rangle = \int_0^1 x p_n(x)dx = n\int_0^1 x^n dx = \frac{n}{n+1}.$$

The second moment of the maximum is

$$\left\langle x^2\right\rangle = n\int_0^1 x^{n+1}dx = \frac{n}{n+2},$$

resulting in a variance

$$\sigma^2 = \left\langle x^2\right\rangle - \langle x\rangle^2 = \frac{n}{n+2} - \left(\frac{n}{n+1}\right)^2 = \frac{n}{(n+1)^2(n+2)}.$$

Note that for large n the mean approaches the limiting value of unity, while the variance vanishes as $1/n^2$. There is too little space at the top of the distribution for a wide variance.

Kardar.prt-2.5 Benford's law

5 Benford's law describes the observed probabilities of the first digit in a great variety of data sets, such as stock prices. Rather counter-intuitively, the digits 1 through 9 occur with probabilities $0.301, .176, .125, .097, .079, .067, .058, .051, .046$ respectively. The key observation is that this distribution is invariant under a change of scale, e.g. if the stock prices were converted from dollars to persian rials!Find a formula that fits the above probabilities on the basis of this observation.

Let us consider the observation that the probability distribution for first integers is unchanged under multiplication by any (i.e. a random) number. Presumably we can repeat such multiplications many times, and it is thus suggestive that we should consider the properties of the product of random numbers. (Why this should be a good model for stock prices is not entirely clear, but it seems to be as good an explanation as anything else!)

Consider the $x = \prod_{i=1}^N r_i$, where r_i are positive, random variables taken from some reasonably well behaved probability distribution. The random variable $\ell \equiv \ln x = \sum_{i=1}^N \ln r_i$ is the sum of many random contributions, and according to the central limit theorem should have a Gaussian distribution in the limit of large N, i.e.

$$\lim_{N\to\infty} p(\ell) = \exp\left[-\frac{(\ell - N\bar{\ell})^2}{2N\sigma^2}\right]\frac{1}{\sqrt{2\pi N\sigma^2}},$$

where $\bar{\ell}$ and σ^2 are the mean and variance of $\ln r$ respectively. The product x is distributed according to the log-normal distribution

$$p(x) = p(\ell)\frac{d\ell}{dx} = \frac{1}{x}\exp\left[-\frac{(\ln(x) - N\bar{\ell})^2}{2N\sigma^2}\right]\frac{1}{\sqrt{2\pi N\sigma^2}}.$$

The probability that the first integer of x in a decimal representation is i is now obtained approximately as follows:

$$p_i = \sum_q \int_{10^q i}^{10^q(i+1)} dx p(x).$$

The integral considers cases in which x is a number of magnitude 10^q (i.e. has $q+1$ digits before the decimal point). Since the number is quite widely distributed, we then have to sum over possible magnitudes q. The range of the sum actually need not be specified!The next stage is to change variables from x to $\ell = \ln x$, leading to

$$p_i = \sum_q \int_{q+\ln i}^{q+\ln(i+1)} d\ell p(\ell) = \sum_q \int_{q+\ln i}^{q+\ln(i+1)} d\ell \exp\left[-\frac{(\ell - N\bar{\ell})^2}{2N\sigma^2}\right] \frac{1}{\sqrt{2\pi N\sigma^2}}.$$

We shall now make the approximation that over the range of integration ($q + \ln i$ to $q+ \ln(i + 1)$), the integrand is approximately constant. (The approximation works best for $q \approx N\bar{\ell}$ where the integral is largest.) This leads to

$$p_i \approx \sum_q \exp\left[-\frac{(q - N\bar{\ell})^2}{2N\sigma^2}\right] \frac{1}{\sqrt{2\pi N\sigma^2}} [\ln(i + 1) - \ln i] \propto \ln\left(1 + \frac{1}{i}\right)$$

where we have ignored the constants of proportionality which come from the sum over q. We thus find that the distribution of the first digit is not uniform, and the properly normalized proportions of $\ln(1 + 1/i)$ indeed reproduce the probabilities $p_1, \cdots, p_9$ of 0.301, .176, .125, .097, .079, .067, .058, .051, .046 according to Benford's law.

(?????)

Kardar.prt-2.6 Information

Consider the velocity of a gas particle in one dimension ($-\infty < v < \infty$).

(a) Find the unbiased probability density $p_1(v)$, subject only to the constraint that the average speed is c, i.e. $\langle |v| \rangle = c$.

For an unbiased probability estimation, we need to maximize entropy subject to the two constraints of normalization, and of given average speed ($\langle |v| \rangle = c.$). Using Lagrange multipliers α and β to impose these constraints, we need to maximize

$$S = -\langle \ln p \rangle = -\int_{-\infty}^{\infty} p(v) \ln p(v) dv + \alpha \left(1 - \int_{-\infty}^{\infty} p(v) dv\right) + \beta \left(c - \int_{-\infty}^{\infty} p(v)|v| dv\right).$$

Extremizing the above expression yields

$$\frac{\partial S}{\partial p(v)} = -\ln p(v) - 1 - \alpha - \beta|v| = 0$$

which is solved for

$$\ln p(v) = -1 - \alpha - \beta|v|$$

or

$$p(v) = Ce^{-\beta|v|}, \quad \text{with} \quad C = e^{-1-\alpha}.$$

The constraints can now be used to fix the parameters C and β:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} p(v) dv = \int_{-\infty}^{\infty} Ce^{-\beta|v|} dv = 2C \int_0^{\infty} e^{-\beta v} dv = 2C \frac{1}{-\beta} e^{-\beta v}\Big|_0^{\infty} = \frac{2C}{\beta},$$

which implies

$$C = \frac{\beta}{2}$$

From the second constraint, we have

$$c = \int_{-\infty}^{\infty} Ce^{-\beta|v|}|v| dv = \beta \int_0^{\infty} e^{-\beta v} v dv$$

which when integrated by parts yields

$$c = \beta \left[-\frac{1}{\beta} v e^{-\beta v}\Big|_0^{\infty} + \frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} e^{-\beta v} dv\right] = \left[-\frac{1}{\beta} e^{-\beta v}\Big|_0^{\infty}\right] = \frac{1}{\beta}.$$

or,

$$\beta = \frac{1}{c}$$

The unbiased PDF is then given by

$$p(v) = Ce^{-\beta|v|} = \frac{1}{2c}\exp\left(-\frac{|v|}{c}\right).$$

(b) Now find the probability density $p_2(v)$, given only the constraint of average kinetic energy, $\left\langle mv^2/2\right\rangle = mc^2/2$.

When the second constraint is on the average kinetic energy, $\left\langle mv^2/2\right\rangle = mc^2/2$, we have

$$S = -\int_{-\infty}^{\infty} p(v)\ln p(v)dv + \alpha\left(1 - \int_{-\infty}^{\infty} p(v)dv\right) + \beta\left(\frac{mc^2}{2} - \int_{-\infty}^{\infty} p(v)\frac{mv^2}{2}dv\right).$$

The corresponding extremization,

$$\frac{\partial S}{\partial p(v)} = -\ln p(v) - 1 - \alpha - \beta\frac{mv^2}{2} = 0$$

results in

$$p(v) = C\exp\left(-\frac{\beta mv^2}{2}\right).$$

The normalization constraint implies

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} p(v)dv = C\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta mv^2/2} = C\sqrt{2\pi/\beta m}$$

or

$$C = \sqrt{\beta m/2\pi}.$$

The second constraint,

$$\begin{aligned}\frac{mc^2}{2} &= \int_{-\infty}^{\infty} p(v)\frac{mv^2}{2}dv = \frac{m}{2}\sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\beta mv^2}{2}\right)v^2dv \\ &= \frac{m}{2}\sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}}\left[\frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{2}{\beta m}\right)^{3/2}\right] = \frac{1}{2\beta},\end{aligned}$$

gives

$$\beta = \frac{1}{mc^2},$$

for a full PDF of

$$p(v) = C\exp\left(-\frac{\beta mv^2}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi c^2}}\exp\left(-\frac{v^2}{2c^2}\right).$$

(c) Which of the above statements provides more information on the velocity? Quantify the difference in information in terms of $I_2 - I_1 \equiv \left(\langle\ln p_2\rangle - \langle\ln p_1\rangle\right)/\ln 2$.

The entropy of the first PDF is given by

$$\begin{aligned}S_1 &= -\langle\ln p_1\rangle = -\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{2c}\exp\left(\frac{-|v|}{c}\right)\left[-\ln(2c) - \frac{|v|}{c}\right]dv \\ &= \frac{\ln(2c)}{c}\int_0^{\infty}\exp\left(-\frac{v}{c}\right)dv + \frac{1}{c}\int_0^{\infty}\exp\left(-\frac{v}{c}\right)\frac{v}{c}dv \\ &= -\ln(2c)\exp(-v/c)|_0^{\infty} + \frac{1}{c}\left[-c\exp(-v/c)|_0^{\infty}\right] \\ &= \ln(2c) + 1 = 1 + \ln 2 + \ln c.\end{aligned}$$

For the second distribution, we obtain

$$
\begin{aligned}
S_2 = -\langle \ln p_2 \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2\pi c^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{v^2}{2c^2}\right) \left[-\frac{1}{2}\ln\left(2\pi c^2\right) - \frac{v^2}{2c^2}\right] \\
&= \frac{\ln\left(2\pi c^2\right)}{2\sqrt{2\pi c^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-v^2/2c^2\right) dv + \frac{1}{\sqrt{2\pi c^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{v^2}{2c^2} \exp\left(-v^2/2c^2\right) dv \\
&= \frac{1}{2}\ln\left(2\pi c^2\right) + \frac{1}{c^2\sqrt{2\pi c^2}} \left[\frac{\sqrt{2\pi c^2}c^2}{2}\right] \\
&= \frac{1}{2}\ln\left(2\pi c^2\right) + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\ln(2\pi) + \ln c.
\end{aligned}
$$

For a discrete probability, the information content is

$$I_\alpha = \ln_2 M - S_\alpha / \ln 2$$

where M denotes the number of possible outcomes. While M, and also the proper measure of probability are not well defined for a continuous PDF, the ambiguities disappear when we consider the difference

$$
\begin{aligned}
I_2 - I_1 &= \left(-S_2 + S_1\right) / \ln 2 \\
&= -\left(S_2 - S_1\right) / \ln 2 \\
&= -\frac{\left(\ln \pi - \ln 2 - 1\right)}{2 \ln 2} \approx 0.3956.
\end{aligned}
$$

Hence the constraint of constant energy provides 0.3956 more bits of information. (This is partly due to the larger variance of the distribution with constant speed.)

Kardar.prt-2.7 Dice

A dice is loaded such that 6 occurs twice as often as 1.
(a) Calculate the unbiased probabilities for the 6 faces of the dice.
We want to find p_i that maximizes, $S = -\sum p_i \ln p_i$ with the constraints, $p_6 = 2p_1$ and $\sum p_i = 1$. Since for a fixed sum, $\sum p_i = 1 - 3p_1, -\sum_{i=2,\cdots,5} p_i \ln p_i$ is maximized by $p_2 = p_3 = p_4 = p_5$, our problem reduces to maximizing,

$$S\left(p_1\right) = -p_1 \ln p_1 - 2p_1 \ln 2p_1 - \left(1 - 3p_1\right) \ln \frac{1 - 3p_1}{4}.$$

Differentiating this with respect to p_1, we get,

$$\frac{dS}{dp_1} = 3 \ln\left(\frac{1 - 3p_1}{2^{8/3} p_1}\right).$$

Note that this has only one zero and its sign changes from + to - at that zero. The maximum value of S is obtained for at that zero which is,

$$p_1 = \frac{1}{2^{8/3} + 3}.$$

Hence we obtain,

$$p_1 = \frac{1}{2^{8/3} + 3}, \quad p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = \frac{1 - 3p_1}{4} = \frac{2^{2/3}}{2^{8/3} + 3}, \quad p_6 = 2p_1 = \frac{2}{2^{8/3} + 3}.$$

(b) What is the information content (in bits) of the above statement regarding the dice? - By definitiion of the information content,

$$I = \ln_2 6 + \sum_{i=1}^{6} p_i \ln_2 p_i = \ln_2 6 + \ln_2 \frac{2^{2/3}}{3 + 2^{8/3}} = \frac{5}{3} + \ln_2 \frac{3}{3 + 2^{8/3}}$$

which is about 0.03 bits.

Kardar.prt-2.8 Random matrices

As a model for energy levels of complex nuclei, Wigner considered $N \times N$ symmetric matrices whose elements are random. Let us assume that each element M_{ij} (for $i \geq j$) is an independent random variable taken from the probability density function

$$p\left(M_{ij}\right) = \frac{1}{2a} \quad \text{for} \quad -a < M_{ij} < a, \quad \text{and} \quad p\left(M_{ij}\right) = 0 \quad \text{otherwise.}$$

(a) Calculate the characteristic function for each element M_{ij}.
Since each element is uniformly distributed in the interval $(-a, a)$, the characteristic function is

$$\tilde{p}_{ij}(k) = \int_{-a}^{a} dx e^{-ikx} \frac{1}{2a} = \frac{e^{ika} - e^{-ika}}{2aik} = \frac{\sin ak}{ak}.$$

(b) Calculate the characteristic function for the trace of the matrix, $T \equiv \mathrm{Tr}M = \sum_i M_{ii}$. - The trace of the matrix is the sum of the N diagonal elements which are independent random variables. The characteristic function for the sum of independent variables is simply the product of the corresponding characteristic functions, and thus

$$\tilde{p}_T(k) = \prod_{i=1}^{N} \tilde{p}_{ii}(k) = \left(\frac{\sin ak}{ak}\right)^N.$$

(c) What does the central limit theorem imply about the probability density function of the trace at large N?
Since the trace is the sum of $N \gg 1$ independent random variables, its cumulants are simply N times those of a single element. The leading cumulants are

$$\langle T \rangle_c = N \left\langle M_{ij} \right\rangle = 0$$

and

$$\left\langle T^2 \right\rangle_c = N \left\langle M_{ij}^2 \right\rangle = N \int_{-a}^{a} dx \frac{x^2}{2a} = N \frac{a^2}{3}.$$

For the qunatity $t = T/\sqrt{N}$, higher order cumulants vanish in the limit of $N \to \infty$, and thus

$$\lim_{N\to\infty} p\left(t = \frac{\mathrm{Tr}M}{\sqrt{N}}\right) = \exp\left(-\frac{3t^2}{2a^2}\right)\sqrt{\frac{3}{2\pi a^2}}.$$

(d) For large N, each eigenvalue $\lambda_\alpha (\alpha = 1, 2, \cdots, N)$ of the matrix M is distributed according to a probability density function

$$p(\lambda) = \frac{2}{\pi\lambda_0}\sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}} \text{ for} \quad -\lambda_0 < \lambda < \lambda_0, \quad \text{and} \quad p(\lambda) = 0 \quad \text{otherwise}$$

(known as the Wigner semi-circle rule). Find the variance of λ.
(Hint: Changing variables to $\lambda = \lambda_0 \sin\theta$ simplifies the integrals.)
The mean value of λ is zero by symmetry, and hence its variance is given by

$$\left\langle \lambda^2 \right\rangle_c = \int_{-\lambda_0}^{\lambda_0} d\lambda \lambda^2 \frac{2}{\pi\lambda_0}\sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}$$

In the integral, change variables to $\lambda = \lambda_0 \sin\theta$ and $d\lambda = \lambda_0 \cos\theta d\theta$, to get

$$\left\langle \lambda^2 \right\rangle_c = \frac{2\lambda_0^2}{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \cos^2\theta \sin^2\theta = \frac{\lambda_0^2}{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta \sin^2 2\theta = \frac{\lambda_0^2}{4\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta (1 - \cos 4\theta) = \frac{\lambda_0^2}{4}.$$

(e) If in the previous result, we have $\lambda_0^2 = 4\mathrm{Na}^2/3$, can the eigenvalues be independent of each other?
The trace of a matrix is related to its eigenvalues by

$$T = \sum_{\alpha=1}^{N} \lambda_\alpha, \quad \Longrightarrow \left\langle T^2 \right\rangle_c = \sum_{\alpha=1}^{N} \left\langle \lambda_\alpha^2 \right\rangle + \sum_{\alpha\neq\beta} \left\langle \lambda_\alpha \lambda_\beta \right\rangle.$$

The cross-correlations of eigenvalues thus satisfy

$$\sum_{\alpha\neq\beta}\langle\lambda_\alpha\lambda_\beta\rangle = \left\langle T^2\right\rangle_c - \sum_{\alpha=1}^{N}\left\langle\lambda_\alpha^2\right\rangle = N\frac{a^2}{3} - N\times\frac{4Na^2}{3}\neq 0.$$

Clearly, this is inconsistent with independent eigenvalues. In fact, the well known result that eigenvalues do not cross implies a repulsion between eigenvalues which leads to a much wider distribution than would result from independent eigenvalues.

Kardar.prt-2.9 Random deposition

A mirror is plated by evaporating a gold electrode in vaccum by passing an electric current. The gold atoms fly off in all directions, and a portion of them sticks to the glass (or to other gold atoms already on the glass plate). Assume that each column of deposited atoms is independent of neighboring columns, and that the average deposition rate is d layers per second.

(a) What is the probability of m atoms deposited at a site after a time t? What fraction of the glass is not covered by any gold atoms?

This is an example of a Poisson process, for which the probability of m deposition events at average rate d is

$$p(m) = \frac{(dt)^m e^{-dt}}{m!}.$$

The fraction of the glass that is not covered by gold atoms can be obtained by $p(0)$, that is,

$$p(0) = e^{-dt}.$$

An explicit derivation of this follows: First note that in a given time interval Δt, the probability for an atom to stick to a site is Δp. We will eventually send both to zero. In this case, the probability for a column at a site to have m atoms in time t would be,

$$p(m) = {}_{(t/\Delta t)}C_m(\Delta p)^m(1-\Delta p)^{t/\Delta t-m}.$$

So the average number of layers made in time t would be for $N\equiv t/\Delta t$,

$$\sum_{n=0}^{N} n\cdot {}_N C_n(\Delta p)^n(1-\Delta p)^{N-n} = N\Delta p = \frac{\Delta p}{\Delta t}t = dt.$$

Hence the relation, $\Delta p = d\Delta t$. Note that this relation was obtained without any assumptions on $\Delta t, \Delta p$. Now let's obtain $p(m)$ as we send $\Delta t, \Delta p\to 0$

$$p(m) = \lim_{\Delta t\to 0}\frac{(t/\Delta t)(t/\Delta t-1)\cdots(t/\Delta t-m+1)}{m!}(\Delta p)^m(1-\Delta p)^{t/\Delta t-m}.$$

Rearranging the terms we get,

$$p(m) = \lim_{\Delta t\to 0}\frac{(t\Delta p/\Delta t)\cdots(t\Delta p/\Delta t-(m-1)\Delta p)}{m!}(1-\Delta p)^{t/\Delta t-m}.$$

Inserting, $\Delta t = d\Delta p$ we get,

$$p(m) = \lim_{\Delta p\to 0}\frac{(dt)^m}{m!}(1-\Delta p)^{dt/\Delta p} = \frac{(dt)^m e^{-dt}}{m!}.$$

(b) What is the variance in the thickness?

We need $\left\langle m^2\right\rangle$, which is,

$$\left\langle m^2\right\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} m^2 p(m) = \sum\frac{m(m-1)}{m!}(dt)^m e^{-td} + \sum\frac{m}{m!}(dt)^m e^{-td} = (dt)^2 + dt$$

Since,

$$\langle m\rangle = \sum_{m=0}^{\infty}\frac{m}{m!}(dt)^m e^{-td} = dt$$

the variance in the thickness is,

$$\left\langle m^2\right\rangle - \langle m\rangle^2 = dt$$

Note that all cumulants of this Poisson process are equal to dt.

13.11.9 Problems about Probability Methods in SP 2

Kardar.prt-2.10 Diode

The current I across a diode is related to the applied voltage V via $I = I_0[\exp(eV/kT) - 1]$. The diode is subject to a random potential V of zero mean and variance σ^2 which is Gaussian distributed. Find the probability density $p(I)$ for the current I flowing through the diode. Find the most probable value for I, the mean value of I, and indicate them on a sketch of $p(I)$.

Mutual information: Consider random variables x and y, distributed according to a joint probability $p(x, y)$. The mutual information between the two variables is defined by

$$M(x,y) \equiv \sum_{x,y} p(x,y) \ln\left(\frac{p(x,y)}{p_x(x)p_y(y)}\right)$$

where p_x and p_y denote the unconditional probabilities for x and y.

(a) Relate $M(x, y)$ to the entropies $S(x, y), S(x)$, and $S(y)$ obtained from the corresponding probabilities.

Expanding the expression for $M(x, y)$, we get

$$M(x,y) = \sum_{x,y} p(x,y) \ln p(x,y) - \sum_{x,y} p(x,y) \ln p_x(x) - \sum_{x,y} p(x,y) \ln p_y(y)$$

Since

$$\sum_y p(x,y) = p_x(x)$$

and

$$\sum_x p(x,y) = p_y(y)$$

we obtain

$$M(x,y) = -S(x,y) + S(x) + S(y)$$

(b) Calculate the mutual information for the joint Gaussian form

$$p(x,y) \propto \exp\left(-\frac{ax^2}{2} - \frac{by^2}{2} - cxy\right)$$

First, we calculate the normalization factor for the joint probability distribution

$$1 = A_{xy} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-\frac{a}{2}x^2 - \frac{b}{2}y^2 - cxy\right)$$

calculating the integral, we get

$$A_{xy} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{ab - c^2}.$$

Next, we have to find $p(x)$ and $p(y)$. For that purpose, we "integrate out" y and x respectively:

$$p_x(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dy p(x,y) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}\left(a - \frac{c^2}{b}\right)} \exp\left[-\left(\frac{a}{2} - \frac{c^2}{2b}\right)x^2\right]$$

and

$$p_y(y) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}\left(b - \frac{c^2}{a}\right)} \exp\left[-\left(\frac{b}{2} - \frac{c^2}{2a}\right)y^2\right].$$

Thus,

$$\begin{aligned} M(x,y) &= \sum_{x,y} p(x,y)\left[\ln\left(\frac{A_{xy}}{A_x A_y}\right) - cxy - \frac{c^2}{2b}x^2 - \frac{c^2}{2a}y^2\right] \\ &= \ln\left(\frac{A_{xy}}{A_x A_y}\right) - \frac{c^2}{2b}\int x^2 p_x(x)dx - \frac{c^2}{2a}\int y^2 p_y(y)dy - c\int dx \int dy xy p(x,y), \end{aligned}$$

where $A_{x,y}$ are the normalization factors for $p_x(x)$ and $p_y(y)$. This expression finally leads to

$$M(x,y) = \ln\left(\frac{A_{xy}}{A_x A_y}\right) = -\frac{1}{2}\ln\left(1 - \frac{c^2}{ab}\right).$$

Kardar.prt-2.13 The book of records

Consider a sequence of random numbers $\{x_1, x_2, \cdots, x_n, \cdots\}$; the entry x_n is a record if it is larger than all numbers before it, i.e. if $x_n > \{x_1, x_2, \cdots, x_{n-1}\}$. We can then define an associated sequence of indicators $\{R_1, R_2, \cdots, R_n, \cdots\}$ in which $R_n = 1$ if x_n is a record, and $R_n = 0$ if it is not (clearly $R_1 = 1$).

(a) Assume that each entry x_n is taken independently from the same probability distribution $p(x)$. [In other words, $\{x_n\}$ are IIDs (independent identically distributed).] Show that, irrespective of the form of $p(x)$, there is a very simple expression for the probability P_n that the entry x_n is a record.

Consider the n-entries $\{x_1, x_2, \cdots, x_n\}$. Each one of them has the same probability to be the largest one. Thus the probability that x_n is the largest, and hence a record, is $P_n = 1/n$.

(b) The records are entered in the Guinness Book of Records. What is the average number $\langle S_N \rangle$ of records after N attempts, and how does it grow for, $N \gg 1$? If the number of trials, e.g. the number of participants in a sporting event, doubles every year, how does the number of entries asymptotically grow with time.

$$\langle S_N \rangle = \sum_{n=1}^{N} P_n = \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{n} \approx \ln N + \gamma + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) \quad \text{for} \quad N \gg 1,$$

where $\gamma \approx 0.5772...$ is the Euler number. Clearly if $N \propto 2^t$, where t is the number of years,

$$\langle S_t \rangle \approx \ln N(t) = t \ln 2$$

(c) Prove that the record indicators $\{R_n\}$ are independent random variables (though not identical), in that $\langle R_n R_m \rangle_c = 0$ for $m \neq n$.

$\langle R_n R_m \rangle = 1 \cdot P_n \cdot P_m$ while $\langle R_n \rangle = 1 \cdot P_n$, hence yielding,

$$\langle R_n R_m \rangle_c = P_n P_m - P_n \cdot P_m = 0$$

This is by itself not sufficient to prove that the random variables R_n and R_m are independent variables. The correct proof is to show that the joint probability factorizes, i.e. $p(R_n, R_m) = p(R_n)\, p(R_m)$. Let us suppose that $m > n$, the probability that x_m is the largest of the random variables up to m is $1/m$, irrespective of whether some other random number in the set was itself a record (the largest of the random numbers up to n). The equality of the conditional and unconditional probabilities is a proof of independence.

(d) Compute all moments, and the first three cumulants of the total number of records S_N after N entries. Does the central limit theorem apply to S_N? - We want to compute $\left\langle e^{-ikS_N} \right\rangle$. This satisfies,

$$\left\langle e^{-ikS_N} \right\rangle = \frac{e^{-ik}}{N} \left\langle e^{-ikS_{N-1}} \right\rangle + \frac{N-1}{N} \left\langle e^{-ikS_{N-1}} \right\rangle = \frac{e^{-ik} + N - 1}{N} \left\langle e^{-ikS_{N-1}} \right\rangle$$

since the probability for aquiring an additional phase $-ik$ is $P_N = 1/N$. Since $\left\langle e^{-ikS_1} \right\rangle = e^{-ik}$, by recursion we obtain,

$$\left\langle e^{-ikS_N} \right\rangle = \frac{1}{N!} \prod_{n=1}^{N} \left(e^{-ik} + n - 1\right) = \frac{1}{N!} \sum_{n=0}^{N} S_1(N, n) e^{-ikn}$$

where $S_1(n, m)$ denotes the unsigned Stirling number of the first kind. Expanding the exponent, we obtain,

$$\left\langle e^{-ikS_N} \right\rangle = \frac{1}{N!} \sum_{n=0}^{N} S_1(N, n) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{n^m (-ik)^m}{m!} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-ik)^m}{m!} \left[\frac{1}{N!} \sum_{n=0}^{N} S_1(N, n) n^m \right]$$

Hence we obtain the m th moment,

$$\langle S_N^m \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{n=0}^{N} S_1(N, n) n^m$$

The first three cumulants can be obtained using the moments, but the easier way to obtain them is by using the fact that $S_N = R_1 + \cdots + R_N$ and that R_n are independent variables. Due to the independence of R_n,

$$\langle S_N^m \rangle_c = \sum_{n=1}^{N} \langle R_n^m \rangle_c$$

From this, and the fact that for any $m, \langle R_n^m \rangle = 1/n$, we easily obtain,

$$\langle S_N \rangle_c = \sum_{n=1}^{N} \langle R_n \rangle_c = \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{n}$$

$$\left\langle S_N^2 \right\rangle_c = \sum_{n=1}^{N} \left\langle R_n^2 \right\rangle_c = \sum_{n=1}^{N} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n^2} \right),$$

$$\left\langle S_N^3 \right\rangle_c = \sum_{n=1}^{N} \left\langle R_n^3 \right\rangle_c = \sum_{n=1}^{N} \left(\frac{1}{n} - \frac{3}{n^2} + \frac{2}{n^3} \right).$$

The central limit theorem applies to S_N since R_n are independent variables. Seeing this in another way is to observe that for large N,

$$\langle S_N^m \rangle_c = \sum_{n=1}^{N} \langle R_n^m \rangle_c < \sum_{n=1}^{N} \langle R_n^m \rangle = \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{n} \approx \ln N + \mathcal{O}(1)$$

Since the variance is of order $\ln N$, all the higher moments can be disregarded.

(e) The first record, of course occurs for $n_1 = 1$. If the third record occurs at trial number $n_3 = 9$, what is the mean value $\langle n_2 \rangle$ for the position of the second record? What is the mean value $\langle n_4 \rangle$ for the position of the fourth record?

The probability for $n_2 = n$ and $n_3 = 9$ is,

$$(1 - R_2) \cdots (1 - R_{n-1}) R_n (1 - R_{n+1}) \cdots (1 - R_8) R_9 = \frac{1}{72(n-1)}.$$

Hence $\langle n_2 \rangle_{n_3=9}$ can be obtained by,

$$\langle n_2 \rangle = \frac{\sum_{n_2=2}^{8} n_2 \cdot \frac{1}{72(n_2-1)}}{\sum_{n_2=2}^{8} \frac{1}{72(n_2-1)}} = \frac{1343}{363} \approx 3.70$$

As for $\langle n_4 \rangle$, for given value of x_3, define, $P(x_3) = \int_{x_3}^{\infty} dx p(x)$. Then we get for a given value of x_3,

$$\langle n_4 \rangle_{x_3=a} = \sum_{n=10}^{\infty} n \cdot (1 - P(a))^{n-10} P(a) = \frac{9P(a)}{1 - (1 - P(a))} + \frac{P(a)}{(1 - (1 - P(a)))^2} = 9 + \frac{1}{P(a)}.$$

Hence we obtain $\langle n_4 \rangle$ by,

$$\langle n_4 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{dap}(a)(9 + 1/P(a))}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{dap}(a)} = \int_0^1 dP \left(9 + \frac{1}{P}\right) \to \infty$$

where we used the fact that $p(a) = -dP(a)/da$.

Kardar.prt-2.14 Jarzynski equality

In equilibrium at a temperature T, the probability that a macroscopic system is in a microstate μ is $p(\mu) = \exp[-\beta \mathcal{H}(\mu)]/Z$, where $\mathcal{H}(\mu)$ is the energy of the microstate, $\beta = 1/(k_B T)$, and the normalization factor is related to the free energy by $-\beta F = \ln Z$. We now change the macroscopic state of the system by performing external work W, such that the new state is also in equilibrium at temperature T. For example, imagine that the volume of a gas in changed by moving a piston as $L(t) = L_1 + (L_2 - L_1)\, t/\tau$. Depending on the protocol (e.g. the speed $u = (L_2 - L_1)/\tau$), the process may be close to or far from reversible. Nonetheless, the Jarzynski equality relates the probability distribution for the work W to the equilibrium change in free energy!

(a) Assume that the process by which work is performed is fully deterministic, in the sense that for a given protocol, any initial microstate μ will evolve to a specific final microstate μ'. The amount of work performed $W(\mu)$ will vary with the initial microstate, and there is thus a probability distribution $p_f(W)$ which can be related to the equilibrium $p(\mu)$. The energy of the final microstate, however, is precisely $\mathcal{H}'(\mu') = \mathcal{H}(\mu) + W(\mu)$. Time reversal symmetry implies that if we now instantaneously reverse all the momenta, and proceed according to the reversed protocol, the time-reversed microstate $\overline{\mu'}$ will deterministically evolve back to microstate μ, and the work $-W(\mu)$ is recovered. However, rather than doing so, we first allow the system to equilibrate into its new macrostate at temperature T, before reversing the protocol to recover the work. The recovered work $-W$ will now be a function of the selected microstate, and distributed according to a different probability $p_b(-W)$, related to $p'(\mu') = \exp[-\beta \mathcal{H}'(\mu')]/Z'$. It is in general not possible to find $p_f(W)$ or $p_b(-W)$. However, by noting that the probabilities of a pair of time-reversed microstates are exactly equal, show that their ratio is given by

$$\frac{p_f(W)}{p_b(-W)} = \exp[\beta (W + F - F')]$$

While you were guided to prove the above result with specific assumptions, it is in fact more generally valid, and known as the work-fluctuation theorem.

$p_f(W)$ can be defined such that,

$$p_f(W) dW = \sum_{W(\mu)=W} p(\mu) d\mu.$$

Also,

$$p_b(-W)dW = \sum_{W'(\mu')=-W} p'(\mu')\, d\mu'.$$

We used $W(\mu)$ to denote the work done on the microstate μ in the forward process, and $W'(\mu')$ to denote the work done on the microstate μ' in the backward process. Note that there is a one to one correspondence between initial microstates μ such that $W(\mu) = W$ and final microstates μ' with $W'(\mu') = -W$, since each μ is mapped to a μ' by a given protocol. Also, since the density of microstates do not change by thermodynamic processes, it is safe to say that at a given microstate $\mu, d\mu = d\mu'$. Hence we may write,

$$p_b(-W)dW = \sum_{W'(\mu')=-W} p'(\mu')\, d\mu' = \sum_{W(\mu)=W} p'(\mu'(\mu))\, d\mu.$$

Therefore,

$$\frac{p_f(W)}{p_b(-W)} = \frac{\sum\limits_{W(\mu)=W} p(\mu)d\mu}{\sum\limits_{W(\mu)=W} p'(\mu'(\mu))\, d\mu}$$

Now since for each μ,

$$\frac{p(\mu)d\mu}{p'(\mu'(\mu))\, d\mu} = \frac{Z'}{Z}\exp\left(-\beta\left(\mathcal{H}(\mu) - \mathcal{H}'(\mu')\right)\right) = \exp\left(\beta\left(W + F - F'\right)\right)$$

we finally obtain,

$$\frac{p_f(W)}{p_b(-W)} = \exp\left(\beta\left(W + F - F'\right)\right)$$

(b) Prove the Jarzynski equality

$$\Delta F \equiv F' - F = -k_B T \ln\left\langle \mathrm{e}^{-\beta W}\right\rangle \equiv -k_B T \ln\left[\int dW p_f(W)\mathrm{e}^{-\beta W}\right]$$

This result can in principle be used to compute equilibrium free energy differences from an ensemble of non-equilibrium measurements of the work. For example, in Liphardt, et. al., Science 296, 1832 (2002), the work needed to stretch a single RNA molecule was calculated and related to the free energy change. However, the number of trials must be large enough to ensure that the averaged exponential, which is dominated by rare events, is accurately obtained.

From the previous problem,

$$p_f(W)e^{-\beta W} = p_b(-W)e^{\beta\left(F-F'\right)} = p_b(-W)e^{-\beta\Delta F}.$$

Integrating both sides with respect to W, and using $\int dW p_b(-W) = 1$ we get,

$$\left\langle e^{-\beta W}\right\rangle = e^{-\beta\Delta F}$$

Taking the logarithm of both sides and sorting out the terms we get,

$$\Delta F = -k_B T \ln\left\langle e^{-\beta W}\right\rangle$$

(c) Use the Jarzynski equality to prove the familiar thermodynamic inequality

$$\langle W\rangle \leq \Delta F \quad .$$

Since $\exp(-\beta W)$ is a convex function of W, for any distribution $p(W)$ with $p(W) \geq 0$ and $\int dW p(W) = 1$,

$$\left\langle e^{-\beta W}\right\rangle = \int dW p(W)\exp(-\beta W) \geq \exp\left(-\beta\int dW p(W)W\right) = e^{-\beta\langle W\rangle}.$$

Hence we obtain,

$$\Delta F = -\frac{1}{\beta}\ln\left\langle e^{-\beta W}\right\rangle \leq -\frac{1}{\beta}\ln e^{-\beta\langle W\rangle} = \langle W\rangle.$$

(d) Consider a cycle in which a work $W + \omega$ is performed in the first stage, and work $-W$ is returned in the reversed process. According to the second law of thermodynamics, the net gain ω must be negative. However, within statistical physics, it is always possible that this condition is violated. Use the above results to conclude that the probability of violating the second law decays with the degree of violation according to

$$P_{\text{violating second law}}(\omega) \leq \mathrm{e}^{-\beta\omega}.$$

Let us define $\bar{p}(\omega)$ as the probability density to violate the second law by $\omega > 0$. Since the same ω can be obtained for different choices of W, we have

$$\bar{p}(\omega) = \int dW p_f(W-\omega) p_b(-W).$$

By the relation obtained in (a), we get,

$$\frac{p_f(W-\omega)p_b(-W)}{p_b(-W+\omega)p_f(W)} = \frac{\exp\left(\beta\left(W-\omega+F-F'\right)\right)}{\exp\left(\beta\left(W+F-F'\right)\right)}$$

which yields,

$$p_f(W-\omega)p_b(-W) = p_b(-W+\omega)p_f(W)\exp(-\beta\omega),$$

hence,

$$\bar{p}(\omega) = \int dW p_b(-W+\omega)p_f(W)\exp(-\beta\omega) = \bar{p}(-\omega)\exp(-\beta\omega).$$

The cumulative probability of violating the second law by ω or more is now obtained as

$$P(\omega) = \int_{\omega}^{\infty} \omega' \bar{p}\left(\omega'\right) = \int_{\omega}^{\infty} \omega' \bar{p}\left(-\omega'\right)\exp\left(-\beta\omega'\right) < \exp(-\beta\omega)\int_{\omega}^{\infty} \omega' \bar{p}\left(-\omega'\right) < \exp(-\beta\omega).$$

The first inequality is because for all ω' in the integrand, $\exp\left(-\beta\omega'\right) < \exp(-\beta\omega)$, and the second since any cumulative probability is less than one.

Landau-Inst-summer-2025.7/8. Averaging number of particles on a line

На прямой находятся N частиц. Вероятность того, что они располагаются в точках $x_1, x_2, ..., x_N$, равна

$$\mathcal{P}\left[x_1, ...x_N\right] = A_N e^{-\mathcal{E}[x_1,...x_N]}, \quad \mathcal{E} = \frac{1}{2}\sum_{j,k=1}^{N} U\left(x_j - x_k\right) + \sum_{j=1}^{N} V\left(x_j\right), \quad U(x) = \frac{\Lambda}{a}e^{-|x|/\Lambda}, \quad V(x) = \frac{x^2}{2b^2}.$$

Коэффициент A_N определяется нормировкой вероятности. Величина $\mathcal{E}$ может быть интерпретирована как энергия конфигурации частиц, которые находятся во внешнем поле $V(x)$ и взаимодействуют друг с другом отталкивающим потенциалом $U(x)$. Найти среднюю плотность частиц (вероятность найти частицу в точке x) в пределе $N \to \infty$.
(????)

13.12 Problems about specific models

13.12.1 Problems about Kinetic Theory of Gases 1

(в кинетику это же добавлю, а мб и просто перенесу, тут итак хватает задач)

Kardar.prt-3.1 One dimensional gas

A thermalized gas particle is suddenly confined to a onedimensional trap. The corresponding mixed state is described by an initial density function $\rho(q,p,t=0) = \delta(q)f(p)$, where $f(p) = \exp\left(-p^2/2mk_BT\right)/\sqrt{2\pi mk_BT}$.
(a) Starting from Liouville's equation, derive $\rho(q,p,t)$ and sketch it in the (q,p) plane.
Liouville's equation, describing the incompressible nature of phase space density, is

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\dot{q}\frac{\partial\rho}{\partial q} - \dot{p}\frac{\partial\rho}{\partial p} = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p}\frac{\partial\rho}{\partial q} + \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q}\frac{\partial\rho}{\partial p} \equiv -\{\rho,\mathcal{H}\}$$

For the gas particle confined to a 1-dimensional trap, the Hamiltonian can be written as

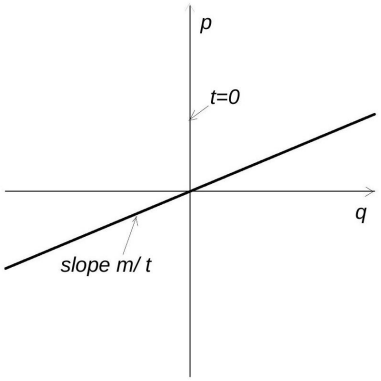
$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V\left(q_x\right) = \frac{p^2}{2m}$$

since $V_{q_x} = 0$, and there is no motion in the y and z directions. With this Hamiltonian, Liouville's equation becomes

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{p}{m}\frac{\partial \rho}{\partial q}$$

whose solution, subject to the specified initial conditions, is

$$\rho(q,p,t) = \rho\left(q - \frac{p}{m}t, p, 0\right) = \delta\left(q - \frac{p}{m}t\right) f(p)$$



(b) Derive the expressions for the averages $\langle q^2 \rangle$ and $\langle p^2 \rangle$ at $t > 0$.
The expectation value for any observable $\mathcal{O}$ is

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int d\Gamma \mathcal{O} \rho(\Gamma, t)$$

and hence

$$\begin{aligned}\langle p^2 \rangle &= \int p^2 f(p) \delta\left(q - \frac{p}{m}t\right) dpdq = \int p^2 f(p) dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp p^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_BT}\right) = mk_BT.\end{aligned}$$

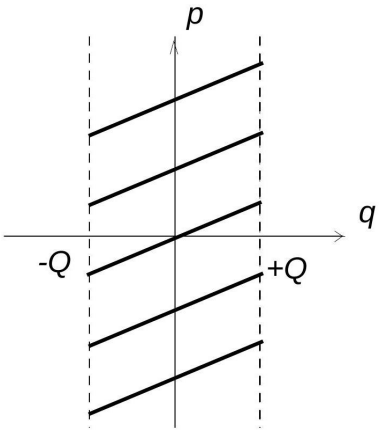
Likewise, we obtain

$$\langle q^2 \rangle = \int q^2 f(p) \delta\left(q - \frac{p}{m}t\right) dpdq = \int \left(\frac{p}{m}t\right)^2 f(p) dp = \left(\frac{t}{m}\right)^2 \int p^2 f(p) dp = \frac{k_BT}{m}t^2.$$

(c) Suppose that hard walls are placed at $q = \pm Q$. Describe $\rho(q,p,t \gg \tau)$, where τ is an appropriately large relaxation time.
Now suppose that hard walls are placed at $q = \pm Q$. The appropriate relaxation time τ, is the characteristic length between the containing walls divided by the characteristic velocity of the particle, i.e.

$$\tau \sim \frac{2Q}{|\dot{q}|} = \frac{2Qm}{\sqrt{\langle p^2 \rangle}} = 2Q\sqrt{\frac{m}{k_BT}}.$$

Initially $\rho(q,p,t)$ resembles the distribution shown in part (a), but each time the particle hits the barrier, reflection changes p to $-p$. As time goes on, the slopes become less, and $\rho(q,p,t)$ becomes a set of closely spaced lines whose separation vanishes as $2mQ/t$.



(d) A "coarse-grained" density $\tilde{\rho}$, is obtained by ignoring variations of ρ below some small resolution in the (q,p) plane; e.g., by averaging ρ over cells of the resolution area. Find $\tilde{\rho}(q,p)$ for the situation in part (c), and show that it is stationary.

We can choose any resolution ε in (p,q) space, subdividing the plane into an array of pixels of this area. For any ε, after sufficiently long time many lines will pass through this area. Averaging over them leads to

$$\tilde{\rho}(q,p,t\gg\tau)=\frac{1}{2Q}f(p),$$

as (i) the density $f(p)$ at each p is always the same, and (ii) all points along $q\in[-Q,+Q]$ are equally likely. For the time variation of this coarse-grained density, we find

$$\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t}=-\frac{p}{m}\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial q}=0,\ \text{i.e. }\tilde{\rho}\text{ is stationary.}$$

Kardar.prt-3.2 Evolution of entropy

The normalized ensemble density is a probability in the phase space Γ. This probability has an associated entropy $S(t)=-\int d\Gamma\rho(\Gamma,t)\ln\rho(\Gamma,t)$.

(a) Show that if $\rho(\Gamma,t)$ satisfies Liouville's equation for a Hamiltonian $\mathcal{H}$, $dS/dt=0$.

A candidate "entropy" is defined by

$$S(t)=-\int d\Gamma\rho(\Gamma,t)\ln\rho(\Gamma,t)=-\langle\ln\rho(\Gamma,t)\rangle.$$

Taking the derivative with respect to time gives

$$\frac{dS}{dt}=-\int d\Gamma\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\ln\rho+\rho\frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)=-\int d\Gamma\frac{\partial\rho}{\partial t}(\ln\rho+1)$$

Substituting the expression for $\partial\rho/\partial t$ obtained from Liouville's theorem gives

$$\frac{dS}{dt}=-\int d\Gamma\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_i}-\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i}\right)(\ln\rho+1).$$

(Here the index i is used to label the 3 coordinates, as well as the N particles, and hence runs from 1 to $3N$.) Integrating the above expression by parts yields †

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dt}&=\int d\Gamma\sum_{i=1}^{3N}\left[\rho\frac{\partial}{\partial p_i}\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_i}(\ln\rho+1)\right)-\rho\frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i}(\ln\rho+1)\right)\right]\\&=\int d\Gamma\sum_{i=1}^{3N}\left[\rho\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial p_i\partial q_i}(\ln\rho+1)+\rho\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_i}\frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial p_i}-\rho\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial q_i\partial p_i}(\ln\rho+1)-\rho\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i}\frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\right]\\&=\int d\Gamma\sum_{i=1}^{3N}\left[\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_i}\frac{\partial\rho}{\partial p_i}-\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i}\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\right].\end{aligned}$$

Integrating the final expression by parts gives

$$\frac{dS}{dt}=-\int d\Gamma\sum_{i=1}^{3N}\left[-\rho\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial p_i\partial q_i}+\rho\frac{\partial^2\mathcal{H}}{\partial q_i\partial p_i}\right]=0$$

(b) Using the method of Lagrange multipliers, find the function $\rho_{\max}(\Gamma)$ which maximizes the functional $S[\rho]$, subject to the constraint of fixed average energy, $\langle\mathcal{H}\rangle=\int d\Gamma\rho\mathcal{H}=E$.

There are two constraints, normalization and constant average energy, written respectively as

$$\int d\Gamma\rho(\Gamma)=1,\quad\text{and}\quad\langle\mathcal{H}\rangle=\int d\Gamma\rho(\Gamma)\mathcal{H}=E$$

† This is standard integration by parts, i.e. $\int_b^a FdG=FG|_b^a-\int_b^a GdF$. Looking explicitly at one term in the expression to be integrated in this problem,

$$\int\prod_{i=1}^{3N}dV_i\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i}=\int dq_1dp_1\cdots dq_idp_i\cdots dq_{3N}dp_{3N}\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i}$$

we identify $dG=dq_i\frac{\partial\rho}{\partial q_i}$, and F with the remainder of the expression. Noting that $\rho(q_i)=0$ at the boundaries of the box, we get

$$\int \prod_{i=1}^{3N} dV_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = -\int \prod_{i=1}^{3N} dV_i \rho \frac{\partial}{\partial q_i}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$$

Rewriting the expression for entropy,

$$S(t) = \int d\Gamma \rho(\Gamma)[-\ln \rho(\Gamma) - \alpha - \beta\mathcal{H}] + \alpha + \beta E,$$

where α and β are Lagrange multipliers used to enforce the two constraints. Extremizing the above expression with respect to the function $\rho(\Gamma)$, results in

$$\left.\frac{\partial S}{\partial \rho(\Gamma)}\right|_{\rho=\rho_{\max}} = -\ln \rho_{\max}(\Gamma) - \alpha - \beta\mathcal{H}(\Gamma) - 1 = 0.$$

The solution to this equation is

$$\ln \rho_{\max} = -(\alpha + 1) - \beta\mathcal{H},$$

which can be rewritten as

$$\rho_{\max} = C\exp(-\beta\mathcal{H}), \quad \text{where} \quad C = e^{-(\alpha+1)}.$$

(c) Show that the solution to part (b) is stationary, i.e. $\partial\rho_{\max}/\partial t = 0$.
The density obtained in part (b) is stationary, as can be easily checked from

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_{\max}}{\partial t} &= -\{\rho_{\max}, \mathcal{H}\} = -\left\{Ce^{-\beta\mathcal{H}}, \mathcal{H}\right\} \\ &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}C(-\beta)\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}e^{-\beta\mathcal{H}} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}C(-\beta)\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}e^{-\beta\mathcal{H}} = 0.\end{aligned}$$

(d) How can one reconcile the result in (a), with the observed increase in entropy as the system approaches the equilibrium density in (b)? (Hint: Think of the situation encountered in the previous problem.)
Liouville's equation preserves the information content of the PDF $\rho(\Gamma, t)$, and hence $S(t)$ does not increase in time. However, as illustrated in the example in problem 1, the density becomes more finely dispersed in phase space. In the presence of any coarse-graining of phase space, information disappears. The maximum entropy, corresponding to $\tilde{\rho}$, describes equilibrium in this sense.

Kardar.prt-3.3.

The Vlasov equation is obtained in the limit of high particle density $n = N/V$, or large inter-particle interaction range λ, such that $n\lambda^3 \gg 1$. In this limit, the collision terms are dropped from the left hand side of the equations in the BBGKY hierarchy.
The BBGKY hierarchy

$$\begin{aligned}&\left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{n=1}^{s}\frac{\vec{p}_n}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{q}_n} - \sum_{n=1}^{s}\left(\frac{\partial U}{\partial \vec{q}_n} + \sum_l \frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_l)}{\partial \vec{q}_n}\right)\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{p}_n}\right] f_s \\ &= \sum_{n=1}^{s}\int dV_{s+1}\frac{\partial \mathcal{V}(\vec{q}_n - \vec{q}_{s+1})}{\partial \vec{q}_n}\cdot\frac{\partial f_{s+1}}{\partial \vec{p}_n}\end{aligned}$$

has the characteristic time scales

$$\begin{cases}\dfrac{1}{\tau_U} \sim \dfrac{\partial U}{\partial \vec{q}}\cdot\dfrac{\partial}{\partial \vec{p}} \sim \dfrac{v}{L} \\ \dfrac{1}{\tau_c} \sim \dfrac{\partial \mathcal{V}}{\partial \vec{q}}\cdot\dfrac{\partial}{\partial \vec{p}} \sim \dfrac{v}{\lambda} \\ \dfrac{1}{\tau_X} \sim \displaystyle\int dx \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \vec{q}}\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{p}}\frac{f_{s+1}}{f_s} \sim \frac{1}{\tau_c}\cdot n\lambda^3\end{cases}$$

where $n\lambda^3$ is the number of particles within the interaction range λ, and v is a typical velocity. The Boltzmann equation is obtained in the dilute limit, $n\lambda^3 \ll 1$, by disregarding terms of order $1/\tau_X \ll 1/\tau_c$. The Vlasov equation is obtained in the dense limit of $n\lambda^3 \gg 1$ by ignoring terms of order $1/\tau_c \ll 1/\tau_X$.

(a) Assume that the N body density is a product of one particle densities, i.e. $\rho = \prod_{i=1}^{N}\rho_1(\mathbf{x}_i, t)$, where $\mathbf{x}_i \equiv (\vec{p}_i, \vec{q}_i)$. Calculate the densities f_s, and their normalizations.
Let bfx_i denote the coordinates and momenta for particle i. Starting from the joint probability $\rho_N = \prod_{i=1}^{N}\rho_1(\mathbf{x}_i, t)$, for independent particles, we find

$$f_s = \frac{N!}{(N-s)!}\int \prod_{\alpha=s+1}^{N} dV_\alpha \rho_N = \frac{N!}{(N-s)!}\prod_{n=1}^{s}\rho_1\left(\mathbf{x}_n, t\right).$$

The normalizations follow from

$$\int d\Gamma \rho = 1, \quad \Longrightarrow \quad \int dV_1 \rho_1(\mathbf{x}, t) = 1,$$

and

$$\int \prod_{n=1}^{s} dV_n f_s = \frac{N!}{(N-s)!} \approx N^s \quad \text{for} \quad s \ll N.$$

(b) Show that once the collision terms are eliminated, all the equations in the BBGKY hierarchy are equivalent to the single equation

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{q}} - \frac{\partial U_{\text{eff}}}{\partial \vec{q}}\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{p}}\right] f_1(\vec{p}, \vec{q}, t) = 0,$$

where

$$U_{\text{eff}}(\vec{q}, t) = U(\vec{q}) + \int d\mathbf{x}' \mathcal{V}\left(\vec{q} - \vec{q}'\right) f_1\left(\mathbf{x}', t\right)$$

Noting that

$$\frac{f_{s+1}}{f_s} = \frac{(N-s)!}{(N-s-1)!}\rho_1\left(\mathbf{x}_{s+1}\right)$$

the reduced BBGKY hierarchy is

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{n=1}^{s}\left(\frac{\vec{p}_n}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{q}_n} - \frac{\partial U}{\partial \vec{q}_n}\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{p}_n}\right)\right] f_s \\
&\approx \sum_{n=1}^{s}\int dV_{s+1}\frac{\partial \mathcal{V}\left(\vec{q}_n - \vec{q}_{s+1}\right)}{\partial \vec{q}_n}\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{p}_n}\left[(N-s) f_s \rho_1\left(\mathbf{x}_{s+1}\right)\right] \\
&\approx \sum_{n=1}^{s}\frac{\partial}{\partial \vec{q}_n}\left[\int dV_{s+1}\rho_1\left(\mathbf{x}_{s+1}\right)\mathcal{V}\left(\vec{q}_n - \vec{q}_{s+1}\right)\cdot N\right]\frac{\partial}{\partial \vec{p}_n} f_s
\end{aligned}$$

where we have used the approximation $(N-s) \approx N$ for $N \gg s$. Rewriting the above expression,

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{n=1}^{s}\left(\frac{\vec{p}_n}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{q}_n} - \frac{\partial U_{eff}}{\partial \vec{q}_n}\cdot\frac{\partial}{\partial \vec{p}_n}\right)\right] f_s = 0$$

where

$$U_{eff} = U(\vec{q}) + N\int dV' \mathcal{V}\left(\vec{q} - \vec{q}'\right)\rho_1\left(\mathbf{x}', t\right)$$

(c) Now consider N particles confined to a box of volume V, with no additional potential. Show that $f_1(\vec{q}, \vec{p}) = g(\vec{p})/V$ is a stationary solution to the Vlasov equation for any $g(\vec{p})$. Why is there no relaxation towards equilibrium for $g(\vec{p})$?

Starting from

$$\rho_1 = g(\vec{p})/V$$

we obtain

$$\mathcal{H}_{eff} = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\vec{p_i}^2}{2m} + U_{eff}\left(\vec{q}_i\right)\right]$$

with

$$U_{eff} = 0 + N\int dV' \mathcal{V}\left(\vec{q} - \vec{q}'\right)\frac{1}{V}g(\vec{p}) = \frac{N}{V}\int d^3 q \mathcal{V}(\vec{q})$$

(We have taken advantage of the normalization $\int d^3 p g(\vec{p}) = 1$.) Substituting into the Vlasov equation yields

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\vec{p}}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\right)\rho_1=0$$

There is no relaxation towards equilibrium because there are no collisions which allow $g(\vec{p})$ to relax. The momentum of each particle is conserved by $\mathcal{H}_{\text{eff}}$; i.e. $\{\rho_1,\mathcal{H}_{\text{eff}}\}=0$, preventing its change.

Kardar.prt-3.4 Two component plasma

Consider a neutral mixture of N ions of charge $+e$ and mass m_+, and N electrons of charge $-e$ and mass m_-, in a volume $V=N/n_0$.

(a) Show that the Vlasov equations for this two component system are

$$\begin{cases}\left[\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\vec{p}}{m_+}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{q}}+e\frac{\partial\Phi_{\text{eff}}}{\partial\vec{q}}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{p}}\right]f_+(\vec{p},\vec{q},t)=0\\ \left[\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\vec{p}}{m_-}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{q}}-e\frac{\partial\Phi_{\text{eff}}}{\partial\vec{q}}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{p}}\right]f_-(\vec{p},\vec{q},t)=0\end{cases},$$

where the effective Coulomb potential is given by

$$\Phi_{\text{eff}}(\vec{q},t)=\Phi_{\text{ext}}(\vec{q})+e\int d\mathbf{x}'C\left(\vec{q}-\vec{q}'\right)\left[f_+\left(\mathbf{x}',t\right)-f_-\left(\mathbf{x}',t\right)\right]$$

Here, Φ_{ext} is the potential set up by the external charges, and the Coulomb potential $C(\vec{q})$ satisfies the differential equation $\nabla^2C=4\pi\delta^3(\vec{q})$.

The Hamiltonian for the two component mixture is

$$\mathcal{H}=\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_+}+\frac{\overrightarrow{p_i}^2}{2m_-}\right]+\sum_{i,j=1}^{2N}e_ie_j\frac{1}{|\overrightarrow{q_i}-\vec{q}_j|}+\sum_{i=1}^{2N}e_i\Phi_{ext}\left(\vec{q}_i\right)$$

where $C\left(\vec{q}_i-\vec{q}_j\right)=1/\left|\vec{q}_i-\vec{q}_j\right|$, resulting in

$$\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec{q}_i}=e_i\frac{\partial\Phi_{ext}}{\partial\vec{q}_i}+e_i\sum_{j\neq i}e_j\frac{\partial}{\partial\overrightarrow{q_i}}C\left(\vec{q}_i-\vec{q}_j\right)$$

Substituting this into the Vlasov equation, we obtain

$$\begin{cases}\left[\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\vec{p}}{m_+}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{q}}+e\frac{\partial\Phi_{eff}}{\partial\vec{q}}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{p}}\right]f_+(\vec{p},\vec{q},t)=0,\\ \left[\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\vec{p}}{m_-}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{q}}-e\frac{\partial\Phi_{eff}}{\partial\vec{q}}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{p}}\right]f_-(\vec{p},\vec{q},t)=0.\end{cases}$$

(b) Assume that the one particle densities have the stationary forms $f_\pm=g_\pm(\vec{p})n_\pm(\vec{q})$. Show that the effective potential satisfies the equation

$$\nabla^2\Phi_{\text{eff}}=4\pi\rho_{\text{ext}}+4\pi e\left(n_+(\vec{q})-n_-(\vec{q})\right)$$

where ρ_{ext} is the external charge density.

Setting $f_\pm(\vec{p},\vec{q})=g_\pm(\vec{p})n_\pm(\vec{q})$, and using $\int d^3pg_\pm(\vec{p})=1$, the integrals in the effective potential simplify to

$$\Phi_{eff}(\vec{q},t)=\Phi_{ext}(\vec{q})+e\int d^3q'C\left(\vec{q}-\vec{q}'\right)\left[n_+\left(\vec{q}'\right)-n_-\left(\vec{q}'\right)\right]$$

Apply ∇^2 to the above equation, and use $\nabla^2\Phi_{ext}=4\pi\rho_{ext}$ and $\nabla^2C\left(\vec{q}-\vec{q}'\right)=4\pi\delta^3\left(\vec{q}-\vec{q}'\right)$, to obtain

$$\nabla^2\phi_{eff}=4\pi\rho_{ext}+4\pi e\left[n_+(\vec{q})-n_-(\vec{q})\right]$$

(c) Further assuming that the densities relax to the equilibrium Boltzmann weights $n_\pm(\vec{q})=n_0\exp\left[\pm\beta e\Phi_{\text{eff}}(\vec{q})\right]$, leads to the self-consistency condition

$$\nabla^2\Phi_{\text{eff}}=4\pi\left[\rho_{\text{ext}}+n_0e\left(e^{\beta e\Phi_{\text{eff}}}-e^{-\beta e\Phi_{\text{eff}}}\right)\right]$$

known as the Poisson-Boltzmann equation. Due to its nonlinear form, it is generally not possible to solve the Poisson-Boltzmann equation. By linearizing the exponentials, one obtains the simpler Debye equation

$$\nabla^2\Phi_{\text{eff}}=4\pi\rho_{\text{ext}}+\Phi_{\text{eff}}/\lambda^2$$

Give the expression for the Debye screening length λ.

Linearizing the Boltzmann weights gives

$$n_\pm=n_o\exp\left[\mp\beta e\Phi_{eff}(\vec{q})\right]\approx n_o\left[1\mp\beta e\Phi_{eff}\right]$$

resulting in

$$\nabla^2\Phi_{eff} = 4\pi\rho_{ext} + \frac{1}{\lambda^2}\Phi_{eff}$$

with the screening length given by

$$\lambda^2 = \frac{k_B T}{8\pi n_o e^2}$$

(d) Show that the Debye equation has the general solution

$$\Phi_{\rm eff}(\vec{q}) = \int d^3\vec{q}' G\left(\vec{q}-\vec{q}'\right)\rho_{\rm ext}\left(\vec{q}'\right)$$

where $G(\vec{q}) = \exp(-|\vec{q}|/\lambda)/|\vec{q}|$ is the screened Coulomb potential.
We want to show that the Debye equation has the general solution

$$\Phi_{eff}(\vec{q}) = \int d^3\vec{q} G\left(\vec{q}-\vec{q}'\right)\rho_{ext}\left(\vec{q}'\right)$$

where

$$G(\vec{q}) = \frac{\exp(-|q|/\lambda)}{|q|}$$

Effectively, we want to show that $\nabla^2 G = G/\lambda^2$ for $\vec{q} \neq 0$. In spherical coordinates, $G = \exp(-r/\lambda)/r$. Evaluating ∇^2 in spherical coordinates gives

$$\begin{aligned}\nabla^2 G &= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial G}{\partial r}\right) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\left[-\frac{1}{\lambda}\frac{e^{-r/\lambda}}{r} - \frac{e^{-r/\lambda}}{r^2}\right] \\ &= \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\lambda^2}re^{-r/\lambda} - \frac{1}{\lambda}e^{-r/\lambda} + \frac{1}{\lambda}e^{-r/\lambda}\right] = \frac{1}{\lambda^2}\frac{e^{-r/\lambda}}{r} = \frac{G}{\lambda^2}\end{aligned}$$

(e) Give the condition for the self-consistency of the Vlasov approximation, and interpret it in terms of the inter-particle spacing?
The Vlasov equation assumes the limit $n_0\lambda^3 \gg 1$, which requires that

$$\frac{(k_B T)^{3/2}}{n_o^{1/2}e^3} \gg 1, \quad \Longrightarrow \frac{e^2}{k_B T} \ll n_o^{-1/3} \sim \ell,$$

where ℓ is the interparticle spacing. In terms of the interparticle spacing, the selfconsistency condition is

$$\frac{e^2}{\ell} \ll k_B T$$

i.e. the interaction energy is much less than the kinetic (thermal) energy.
(f) Show that the characteristic relaxation time ($\tau \approx \lambda/c$) is temperature independent. What property of the plasma is it related to?
A characteristic time is obtained from

$$\tau \sim \frac{\lambda}{c} \sim \sqrt{\frac{k_B T}{n_o e^2}}\cdot\sqrt{\frac{m}{k_B T}} \sim \sqrt{\frac{m}{n_o e^2}} \sim \frac{1}{\omega_p},$$

where ω_p is the plasma frequency.

Kardar.prt-3.5 Two dimensional electron gas in a magnetic field

When donor atoms (such as P or As) are added to a semiconductor (e.g. Si or Ge), their conduction electrons can be thermally excited to move freely in the host lattice. By growing layers of different materials, it is possible to generate a spatially varying potential (work-function) which traps electrons at the boundaries between layers. In the following, we shall treat the trapped electrons as a gas of classical particles in two dimensions.
If the layer of electrons is sufficiently separated from the donors, the main source of scattering is from electron-electron collisions.
(a) The Hamiltonian for non-interacting free electrons in a magnetic field has the form

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[\frac{\left(\vec{p}_i - e\vec{A}\right)^2}{2m} \pm \mu_B|\vec{B}|\right]$$

(The two signs correspond to electron spins parallel or anti-parallel to the field.) The vector potential $\vec{A} = \vec{B} \times \vec{q}/2$ describes a uniform magnetic field $\vec{B}$. Obtain the classical equations of motion, and show that they describe rotation of electrons in cyclotron orbits in a plane orthogonal to $\vec{B}$.

The Hamiltonian for non-interacting free electrons in a magnetic field has the form

$$\mathcal{H} = \sum_i \left[\frac{\left(\vec{p}_i + e\vec{A}\right)^2}{2m} \pm \mu_B |\vec{B}| \right]$$

or in expanded form

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{m}\vec{p}\cdot\vec{A} + \frac{e^2}{2m}\vec{A}^2 \pm \mu_B|\vec{B}|.$$

Substituting $\vec{A} = \vec{B} \times \vec{q}/2$, results in

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2m}\vec{p}\cdot\vec{B}\times\vec{q} + \frac{e^2}{8m}(\vec{B}\times\vec{q})^2 \pm \mu_B|\vec{B}| \\ &= \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2m}\vec{p}\times\vec{B}\cdot\vec{q} + \frac{e^2}{8m}\left(B^2q^2 - (\vec{B}\cdot\vec{q})^2\right) \pm \mu_B|\vec{B}|.\end{aligned}$$

Using the canonical equations, $\dot{\vec{q}} = \partial\mathcal{H}/\vec{p}$ and $\dot{\vec{p}} = -\partial\mathcal{H}/\vec{q}$, we find

$$\begin{cases} \dot{\vec{q}} = \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec{p}} = \frac{\vec{p}}{m} + \frac{e}{2m}\vec{B}\times\vec{q}, \quad \Longrightarrow \vec{p} = m\dot{\vec{q}} - \frac{e}{2}\vec{B}\times\vec{q}, \\ \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\vec{q}} = -\frac{e}{2m}\vec{p}\times\vec{B} - \frac{e^2}{4m}B^2\vec{q} + \frac{e^2}{4m}(\vec{B}\cdot\vec{q})\vec{B}. \end{cases}$$

Differentiating the first expression obtained for $\vec{p}$, and setting it equal to the second expression for $\dot{\vec{p}}$ above, gives

$$m\ddot{\vec{q}} - \frac{e}{2}\vec{B}\times\dot{\vec{q}} = -\frac{e}{2m}\left(m\dot{\vec{q}} - \frac{e}{2}\vec{B}\times\vec{q}\right)\times\vec{B} - \frac{e^2}{4m}|\vec{B}|^2\vec{q} + \frac{e^2}{4m}(\vec{B}\cdot\vec{q})\vec{B}.$$

Simplifying the above expression, using $\vec{B}\times\vec{q}\times\vec{B} = B^2\vec{q} - (\vec{B}\cdot\vec{q})\vec{B}$, leads to

$$m\ddot{\vec{q}} = e\vec{B}\times\dot{\vec{q}}$$

This describes the rotation of electrons in cyclotron orbits,

$$\ddot{\vec{q}} = \vec{\omega}_c \times \dot{\vec{q}}$$

where $\vec{\omega}_c = e\vec{B}/m$; i.e. rotations are in the plane perpendicular to $\vec{B}$.

(b) Write down heuristically (i.e. not through a step by step derivation), the Boltzmann equations for the densities $f_\uparrow(\vec{p},\vec{q},t)$ and $f_\downarrow(\vec{p},\vec{q},t)$ of electrons with up and down spins, in terms of the two cross-sections $\sigma \equiv \sigma_{\uparrow\uparrow} = \sigma_{\downarrow\downarrow}$, and $\sigma_\times \equiv \sigma_{\uparrow\downarrow}$, of spin conserving collisions.

Consider the classes of collisions described by cross-sections $\sigma \equiv \sigma_{\uparrow\uparrow} = \sigma_{\downarrow\downarrow}$, and $\sigma_\times \equiv \sigma_{\uparrow\downarrow}$. We can write the Boltzmann equations for the densities as

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_\uparrow}{\partial t} - \{\mathcal{H}_\uparrow, f_\uparrow\} = \int d^2p_2 d\Omega\, |v_1 - v_2| \Big\{ &\frac{d\sigma}{d\Omega}\left[f_\uparrow\left(\overrightarrow{p_1}'\right) f_\uparrow\left(\overrightarrow{p_2}'\right) - f_\uparrow\left(\overrightarrow{p_1}\right) f_\uparrow\left(\overrightarrow{p_2}\right)\right] + \\ &\frac{d\sigma_\times}{d\Omega}\left[f_\uparrow\left(\overrightarrow{p_1}'\right) f_\downarrow\left(\overrightarrow{p_2}'\right) - f_\uparrow\left(\overrightarrow{p_1}\right) f_\downarrow\left(\overrightarrow{p_2}\right)\right]\Big\},\end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_\downarrow}{\partial t} - \{\mathcal{H}_\downarrow, f_\downarrow\} = \int d^2p_2 d\Omega\, |v_1 - v_2| \Big\{ &\frac{d\sigma}{d\Omega}\left[f_\downarrow\left(\overrightarrow{p_1}'\right) f_\downarrow\left(\overrightarrow{p_2}'\right) - f_\downarrow\left(\overrightarrow{p_1}\right) f_\downarrow\left(\overrightarrow{p_2}\right)\right] + \\ &\frac{d\sigma_\times}{d\Omega}\left[f_\downarrow\left(\overrightarrow{p_1}'\right) f_\uparrow\left(\overrightarrow{p_2}'\right) - f_\downarrow\left(\overrightarrow{p_1}\right) f_\uparrow\left(\overrightarrow{p_2}\right)\right]\Big\}.\end{aligned}$$

(c) Show that $d\mathrm{H}/dt \leq 0$, where $\mathrm{H} = \mathrm{H}_\uparrow + \mathrm{H}_\downarrow$ is the sum of the corresponding H functions. - The usual Boltzmann H-Theorem states that $d\mathrm{H}/dt \leq 0$, where

$$\mathrm{H} = \int d^2q d^2p f(\vec{q},\vec{p},t) \ln f(\vec{q},\vec{p},t)$$

For the electron gas in a magnetic field, the H function can be generalized to

$$\mathrm{H} = \int d^2q d^2p \left[f_\uparrow \ln f_\uparrow + f_\downarrow \ln f_\downarrow\right],$$

where the condition $d\mathrm{H}/dt \leq 0$ is proved as follows:

$$\frac{d\mathrm{H}}{dt} = \int d^2qd^2p \left[\frac{\partial f_\uparrow}{\partial t}\left(\ln f_\uparrow + 1\right) + \frac{\partial f_\downarrow}{\partial t}\left(\ln f_\downarrow + 1\right)\right]$$
$$= \int d^2qd^2p \left[\left(\ln f_\uparrow + 1\right)\left(\{f_\uparrow, \mathcal{H}_\uparrow\} + C_{\uparrow\uparrow} + C_{\uparrow\downarrow}\right) + \left(\ln f_\downarrow + 1\right)\left(\{f_\downarrow, \mathcal{H}_\downarrow\} + C_{\downarrow\downarrow} + C_{\downarrow\uparrow}\right)\right],$$

with $C_{\uparrow\uparrow}$, etc., defined via the right hand side of the equations in part (b). Hence

$$\frac{d\mathrm{H}}{dt} = \int d^2qd^2p \left(\ln f_\uparrow + 1\right)\left(C_{\uparrow\uparrow} + C_{\uparrow\downarrow}\right) + \left(\ln f_\downarrow + 1\right)\left(C_{\downarrow\downarrow} + C_{\downarrow\uparrow}\right)$$
$$= \int d^2qd^2p \left(\ln f_\uparrow + 1\right) C_{\uparrow\uparrow} + \left(\ln f_\downarrow + 1\right) C_{\downarrow\downarrow} + \left(\ln f_\uparrow + 1\right) C_{\uparrow\downarrow} + \left(\ln f_\downarrow + 1\right) C_{\downarrow\uparrow}$$
$$\equiv \frac{d\mathrm{H}_{\uparrow\uparrow}}{dt} + \frac{d\mathrm{H}_{\downarrow\downarrow}}{dt} + \frac{d}{dt}\left(\mathrm{H}_{\uparrow\downarrow} + \mathrm{H}_{\downarrow\uparrow}\right),$$

where the $\mathrm{H}'s$ are in correspondence to the integrals for the collisions. We have also made use of the fact that $\int d^2pd^2q \left\{f_\uparrow, \mathcal{H}_\uparrow\right\} = \int d^2pd^2q \left\{f_\downarrow, \mathcal{H}_\downarrow\right\} = 0$. Dealing with each of the terms in the final equation individually,

$$\frac{d\mathrm{H}_{\uparrow\uparrow}}{dt} = \int d^2qd^2p_1d^2p_2d\Omega \left|v_1 - v_2\right| \left(\ln f_\uparrow + 1\right) \frac{d\sigma}{d\Omega}\left[f_\uparrow\left(\vec{p}_1'\right) f_\uparrow\left(\vec{p}_2'\right) - f_\uparrow\left(\vec{p}_1\right) f_\uparrow\left(\vec{p}_2\right)\right].$$

After symmetrizing this equation, as done in the text,

$$\frac{d\mathrm{H}_{\uparrow\uparrow}}{dt} = -\frac{1}{4}\int d^2qd^2p_1d^2p_2d\Omega \left|v_1 - v_2\right| \frac{d\sigma}{d\Omega}\left[\ln f_\uparrow\left(\vec{p}_1\right) f_\uparrow\left(\vec{p}_2\right) - \ln f_\uparrow\left(\vec{p}_1{}'\right) f_\uparrow\left(\vec{p}_2{}'\right)\right]$$
$$\cdot\left[f_\uparrow\left(\vec{p}_1\right) f_\uparrow\left(\vec{p}_2\right) - f_\uparrow\left(\vec{p}_1{}'\right) f_\uparrow\left(\vec{p}_2{}'\right)\right] \leq 0.$$

Similarly, $d\mathrm{H}_{\downarrow\downarrow}/dt \leq 0$. Dealing with the two remaining terms,

$$\frac{d\mathrm{H}_{\uparrow\downarrow}}{dt} = \int d^2qd^2p_1d^2p_2d\Omega \left|v_1 - v_2\right| \left[\ln f_\uparrow\left(\vec{p}_1\right) + 1\right] \frac{d\sigma_\times}{d\Omega}\left[f_\uparrow\left(\vec{p}_1{}'\right) f_\downarrow\left(\vec{p}_2{}'\right) - f_\uparrow\left(\vec{p}_1\right) f_\downarrow\left(\vec{p}_2\right)\right]$$
$$= \int d^2qd^2p_1d^2p_2d\Omega \left|v_1 - v_2\right| \left[\ln f_\uparrow\left(\vec{p}_1{}'\right) + 1\right] \frac{d\sigma_\times}{d\Omega}\left[f_\uparrow\left(\vec{p}_1\right) f_\downarrow\left(\vec{p}_2\right) - f_\uparrow\left(\vec{p}_1{}'\right) f_\downarrow\left(\vec{p}_2{}'\right)\right],$$

where we have exchanged $\left(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \leftrightarrow \vec{p}_1{}', \vec{p}_2{}'\right)$. Averaging these two expressions together,

$$\frac{d\mathrm{H}_{\uparrow\downarrow}}{dt} = -\frac{1}{2}\int d^2qd^2p_1d^2p_2d\Omega \left|v_1 - v_2\right| \frac{d\sigma_\times}{d\Omega}\left[\ln f_\uparrow\left(\vec{p}_1\right) - \ln f_\uparrow\left(\vec{p}_1{}'\right)\right]$$
$$\cdot\left[f_\uparrow\left(\vec{p}_1\right) f_\downarrow\left(\vec{p}_2\right) - f_\uparrow\left(\vec{p}_1{}'\right) f_\downarrow\left(\vec{p}_2{}'\right)\right].$$

Likewise

$$\frac{d\mathrm{H}_{\downarrow\uparrow}}{dt} = -\frac{1}{2}\int d^2qd^2p_1d^2p_2d\Omega \left|v_1 - v_2\right| \frac{d\sigma_\times}{d\Omega}\left[\ln f_\downarrow\left(\vec{p}_2\right) - \ln f_\downarrow\left(\vec{p}_2{}'\right)\right]$$
$$\cdot\left[f_\downarrow\left(\vec{p}_2\right) f_\uparrow\left(\vec{p}_1\right) - f_\downarrow\left(\vec{p}_2{}'\right) f_\uparrow\left(\vec{p}_1{}'\right)\right]$$

Combining these two expressions,

$$\frac{d}{dt}\left(\mathrm{H}_{\uparrow\downarrow} + \mathrm{H}_{\downarrow\uparrow}\right) = -\frac{1}{4}\int d^2qd^2p_1d^2p_2d\Omega \left|v_1 - v_2\right| \frac{d\sigma_\times}{d\Omega}$$
$$\left[\ln f_\uparrow\left(\vec{p}_1\right) f_\downarrow\left(\vec{p}_2\right) - \ln f_\uparrow\left(\vec{p}_1{}'\right) f_\downarrow\left(\vec{p}_2{}'\right)\right]\left[f_\uparrow\left(\vec{p}_1\right) f_\downarrow\left(\vec{p}_2\right) - f_\uparrow\left(\vec{p}_1{}'\right) f_\downarrow\left(\vec{p}_2{}'\right)\right] \leq 0.$$

Since each contribution is separately negative, we have

$$\frac{d\mathrm{H}}{dt} = \frac{d\mathrm{H}_{\uparrow\uparrow}}{dt} + \frac{d\mathrm{H}_{\downarrow\downarrow}}{dt} + \frac{d}{dt}\left(\mathrm{H}_{\uparrow\downarrow} + \mathrm{H}_{\downarrow\uparrow}\right) \leq 0.$$

(d) Show that $d\mathrm{H}/dt = 0$ for any $\ln f$ which is, at each location, a linear combination of quantities conserved in the collisions.

For $d\mathrm{H}/dt = 0$ we need each of the three square brackets in the previous derivation to be zero. The first two contributions, from $d\mathrm{H}_{\uparrow\downarrow}/dt$ and $d\mathrm{H}_{\downarrow\downarrow}/dt$, are similar to those discussed in the notes for a single particle, and vanish for any $\ln f$ which is a linear combination of quantities conserved in collisions

$$\ln f_\alpha = \sum_i a_i^\alpha(\vec{q})\chi_i(\vec{p})$$

where $\alpha = (\uparrow \text{ or } \downarrow)$. Clearly at each location $\vec{q}$, for such f_α,

$$\ln f_\alpha\left(\vec{p}_1\right) + \ln f_\alpha\left(\vec{p}_2\right) = \ln f_\alpha\left(\vec{p}_1{}'\right) + \ln f_\alpha\left(\vec{p}_2{}'\right).$$

If we consider only the first two terms of $d\mathrm{H}/dt = 0$, the coefficients $a_i^\alpha(\vec{q})$ can vary with both $\vec{q}$ and $\alpha = (\uparrow$ or $\downarrow)$. This changes when we consider the third term $d\left(\mathrm{H}_{\uparrow\downarrow} + \mathrm{H}_{\downarrow\uparrow}\right)/dt$. The conservations of momentum and kinetic energy constrain the corresponding four functions to be the same, i.e. they require $a_i^\uparrow(\vec{q}) = a_i^\downarrow(\vec{q})$. There is, however, no similar constraint for the overall constant that comes from particle number conservation, as the numbers of spin-up and spin-down particles is separately conserved, i.e. $a_0^\uparrow(\vec{q}) = a_0^\downarrow(\vec{q})$. This implies that the densities of up and down spins can be different in the final equilibrium, while the two systems must share the same velocity and temperature.

(e) Show that the streaming terms in the Boltzmann equation are zero for any function that depends only on the quantities conserved by the one body Hamiltonians.

The Boltzmann equation is

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} = -\left\{f_\alpha, \mathcal{H}_\alpha\right\} + C_{\alpha\alpha} + C_{\alpha\beta}$$

where the right hand side consists of streaming terms $\{f_\alpha, \mathcal{H}_\alpha\}$, and collision terms C. Let I_i denote any quantity conserved by the one body Hamiltonian, i.e. $\{I_i, \mathcal{H}_\alpha\} = 0$. Consider f_α which is a function only of the $I_i's$

$$f_\alpha \equiv f_\alpha\left(I_1, I_2, \cdots\right)$$

Then

$$\left\{f_\alpha, \mathcal{H}_\alpha\right\} = \sum_j \frac{\partial f_\alpha}{\partial I_j}\left\{I_j, \mathcal{H}_\alpha\right\} = 0$$

(f) Show that angular momentum $\vec{L} = \vec{q} \times \vec{p}$, is conserved during, and away from collisions.

Conservation of momentum for a collision at $\vec{q}$

$$(\vec{p}_1 + \vec{p}_2) = (\vec{p}_1' + \vec{p}_2')$$

implies

$$\vec{q} \times (\vec{p}_1 + \vec{p}_2) = \vec{q} \times \left(\vec{p_1}' + \vec{p}_2{}'\right),$$

or

$$\vec{L}_1 + \vec{L}_2 = \vec{L}_1{}' + \vec{L}_2{}',$$

where we have used $\vec{L}_i = \vec{q} \times \vec{p}_i$. Hence angular momentum $\vec{L}$ is conserved during collisions. Note that only the z-component L_z is present for electrons moving in 2-dimensions, $\vec{q} \equiv (x_1, x_2)$, as is the case for the electron gas studied in this problem. Consider the Hamiltonian discussed in (a)

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2m}\vec{p} \times \vec{B} \cdot \vec{q} + \frac{e^2}{8m}\left(B^2 q^2 - (\vec{B} \cdot \vec{q})^2\right) \pm \mu_B |\vec{B}|$$

Let us evaluate the Poisson brackets of the individual terms with $L_z = \vec{q} \times \vec{p}\,|_z$. The first term is

$$\left\{|\vec{p}|^2, \vec{q} \times \vec{p}\right\} = \varepsilon_{ijk}\left\{p_l p_l, x_j p_k\right\} = \varepsilon_{ijk} 2 p_l \frac{\partial}{\partial x_l}\left(x_j p_k\right) = 2\varepsilon_{ilk} p_l p_k = 0,$$

where we have used $\varepsilon_{ijk} p_j p_k = 0$ since $p_j p_k = p_k p_j$ is symmetric. The second term is proportional to L_z,

$$\left\{\vec{p} \times \vec{B} \cdot \vec{q}, L_z\right\} = \left\{B_z L_z, L_z\right\} = 0.$$

The final terms are proportional to q^2, and $\left\{q^2, \vec{q} \times \vec{p}\right\} = 0$ for the same reason that $\left\{p^2, \vec{q} \times \vec{p}\right\} = 0$, leading to

$$\left\{\mathcal{H}, \vec{q} \times \vec{p}\right\} = 0.$$

Hence angular momentum is conserved away from collisions as well.

(g) Write down the most general form for the equilibrium distribution functions for particles confined to a circularly symmetric potential.

The most general form of the equilibrium distribution functions must set both the collision terms, and the streaming terms to zero. Based on the results of the previous parts, we thus obtain

$$f_\alpha = A_\alpha \exp\left[-\beta \mathcal{H}_\alpha - \gamma L_z\right].$$

The collision terms allow for the possibility of a term $-\vec{u} \cdot \vec{p}$ in the exponent, corresponding to an average velocity. Such a term will not commute with the potential set up by a stationary box, and is thus ruled out by the streaming terms. On the other hand, the angular momentum does commute with a circular potential $\{V(\vec{q}), L\} = 0$, and is allowed by the streaming terms. A non-zero γ describes the electron gas rotating in a circular box.

(h) How is the result in part (g) modified by including scattering from magnetic and non-magnetic impurities? - Scattering from any impurity removes the conservation of $\vec{p}$, and hence $\vec{L}$, in collisions. The γ term will no longer be needed. Scattering from magnetic impurities mixes populations of up and down spins, necessitating $A_\uparrow = A_\downarrow$; non-magnetic impurities do not have this effect.

(i) Do conservation of spin and angular momentum lead to new hydrodynamic equations?

Conservation of angular momentum is related to conservation of $\vec{p}$, as shown in

(f), and hence does not lead to any new equation. In contrast, conservation of spin leads to an additional hydrodynamic equation involving the magnetization, which is proportional to $(n_\uparrow - n_\downarrow)$.

Kardar.prt-3.6 The Lorentz gas

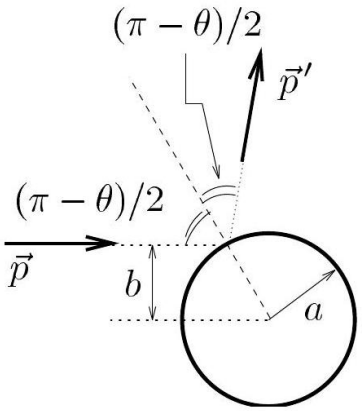
The Lorentz gas describes non-interacting particles colliding with a fixed set of scatterers. It is a good model for scattering of electrons from donor impurities. Consider a uniform two dimensional density n_0 of fixed impurities, which are hard circles of radius a.

(a) Show that the differential cross section of a hard circle scattering through an angle θ is

$$d\sigma = \frac{a}{2}\sin\frac{\theta}{2}d\theta$$

and calculate the total cross section.

Let b denote the impact parameter, which (see figure) is related to the angle θ between $\vec{p}'$ and $\vec{p}$ by



$$b(\theta) = a\sin\frac{\pi-\theta}{2} = a\cos\frac{\theta}{2}.$$

The differential cross section is then given by

$$d\sigma = 2|db| = a\sin\frac{\theta}{2}d\theta.$$

Hence the total cross section

$$\sigma_{\rm tot} = \int_0^\pi d\theta a\sin\frac{\theta}{2} = 2a\left[-\cos\frac{\theta}{2}\right]_0^\pi = 2a.$$

(b) Write down the Boltzmann equation for the one particle density $f(\vec{q},\vec{p},t)$ of the Lorentz gas (including only collisions with the fixed impurities). (Ignore the electron spin.)

The corresponding Boltzmann equation is

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{q}} + \vec{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{p}}$$
$$= \int d\theta \frac{d\sigma}{d\theta}\frac{|\vec{p}|}{m} n_0[-f(\vec{p})) + f(\vec{p}')\Big] = \frac{n_o|\vec{p}|}{m}\int d\theta\frac{d\sigma}{d\theta}\left[f(\vec{p}') - f(\vec{p})\right] \equiv C[f(\vec{p})].$$

(c) Find the eigenfunctions and eigenvalues of the collision operator.

(d) Using the definitions $\vec{F} \equiv -\partial U/\partial\vec{q}$, and

$$n(\vec{q},t) = \int d^2\vec{p} f(\vec{q},\vec{p},t), \quad \text{and} \quad \langle g(\vec{q},t)\rangle = \frac{1}{n(\vec{q},t)}\int d^2\vec{p} f(\vec{q},\vec{p},t) g(\vec{q},t),$$

show that for any function $\chi(|\vec{p}|)$, we have

$$\frac{\partial}{\partial t}(n\langle\chi\rangle)+\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\cdot\left(n\left\langle\frac{\vec{p}}{m}\chi\right\rangle\right)=\vec{F}\cdot\left(n\left\langle\frac{\partial\chi}{\partial\vec{p}}\right\rangle\right).$$

Using the definitions $\vec{F}\equiv-\partial U/\partial\vec{q}$,

$$n(\vec{q},t)=\int d^2\vec{p}f(\vec{q},\vec{p},t),\quad\text{and}\quad\langle g(\vec{q},t)\rangle=\frac{1}{n(\vec{q},t)}\int d^2\vec{p}f(\vec{q},\vec{p},t)g(\vec{q},t),$$

we can write

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(n\langle\chi(|\vec{p}|)\rangle)&=\int d^2p\chi(|\vec{p}|)\left[-\frac{\vec{p}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial\vec{q}}-\vec{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial\vec{p}}+\int d\theta\frac{d\sigma}{d\theta}\frac{|\vec{p}|}{m}n_o\left(f(\vec{p})-f\left(\vec{p}'\right)\right)\right]\\&=-\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\cdot\left(n\left\langle\frac{\vec{p}}{m}\chi\right\rangle\right)+\vec{F}\cdot\left(n\left\langle\frac{\partial\chi}{\partial\vec{p}}\right\rangle\right).\end{aligned}$$

Rewriting this final expression gives the hydrodynamic equation

$$\frac{\partial}{\partial t}(n\langle\chi\rangle)+\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\cdot\left(n\left\langle\frac{\vec{p}}{m}\chi\right\rangle\right)=\vec{F}\cdot\left(n\left\langle\frac{\partial\chi}{\partial\vec{p}}\right\rangle\right).$$

(e) Derive the conservation equation for local density $\rho\equiv mn(\vec{q},t)$, in terms of the local velocity $\vec{u}\equiv\langle\vec{p}/m\rangle$. Using $\chi=1$ in the above expression

$$\frac{\partial}{\partial t}n+\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\cdot\left(n\left\langle\frac{\vec{p}}{m}\right\rangle\right)=0$$

In terms of the local density $\rho=mn$, and velocity $\vec{u}\equiv\langle\vec{p}/m\rangle$, we have

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho+\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\cdot(\rho\vec{u})=0$$

(f) Since the magnitude of particle momentum is unchanged by impurity scattering, the Lorentz gas has an infinity of conserved quantities $|\vec{p}|^m$. This unrealistic feature is removed upon inclusion of particle-particle collisions. For the rest of this problem focus only on $p^2/2m$ as a conserved quantity. Derive the conservation equation for the energy density

$$\epsilon(\vec{q},t)\equiv\frac{\rho}{2}\left\langle c^2\right\rangle,\quad\text{where}\quad\vec{c}\equiv\frac{\vec{p}}{m}-\vec{u},$$

in terms of the energy flux $\vec{h}\equiv\rho\left\langle\vec{c}c^2\right\rangle/2$, and the pressure tensor $P_{\alpha\beta}\equiv\rho\left\langle c_\alpha c_\beta\right\rangle$.
With the kinetic energy $\chi=p^2/2m$ as a conserved quantity, the equation found in **(c)** gives

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{n}{2m}\left\langle|\vec{p}|^2\right\rangle\right)+\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\cdot\left(\frac{n}{2}\left\langle\frac{\vec{p}}{m}\frac{p^2}{m}\right\rangle\right)=\vec{F}\cdot\left(n\frac{\langle\vec{p}\rangle}{m}\right).$$

Substituting $\vec{p}/m=\vec{u}+\vec{c}$, where $\langle\vec{c}\rangle=0$, and using $\rho=nm$,

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\rho}{2}u^2+\frac{\rho}{2}\left\langle c^2\right\rangle\right]+\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\cdot\left[\frac{\rho}{2}\left\langle(\vec{u}+\vec{c})\left(u^2+c^2+2\vec{u}\cdot\vec{c}\right)\right\rangle\right]=\frac{\rho}{m}\vec{F}\cdot\vec{u}$$

From the definition $\varepsilon=\rho\left\langle c^2\right\rangle/2$, we have

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\rho}{2}u^2+\varepsilon\right]+\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\cdot\left[\frac{\rho}{2}\left(\vec{u}u^2+\vec{u}\left\langle c^2\right\rangle+\left\langle\vec{c}c^2\right\rangle+2\vec{u}\cdot\langle\vec{c}\vec{c}\rangle\right)\right]=\frac{\rho}{m}\vec{F}\cdot\vec{u}.$$

Finally, by substituting $\vec{h}\equiv\rho\left\langle\vec{c}c^2\right\rangle/2$ and $P_{\alpha\beta}=\rho\left\langle c_\alpha c_\beta\right\rangle$, we get

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\rho}{2}u^2+\varepsilon\right]+\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\cdot\left[\vec{u}\left(\frac{\rho}{2}u^2+\varepsilon\right)+\vec{h}\right]+\frac{\partial}{\partial q_\alpha}\left(u_\beta P_{\alpha\beta}\right)=\frac{\rho}{m}\vec{F}\cdot\vec{u}.$$

(g) Starting with a one particle density

$$f^0(\vec{p},\vec{q},t)=n(\vec{q},t)\exp\left[-\frac{p^2}{2mk_BT(\vec{q},t)}\right]\frac{1}{2\pi mk_BT(\vec{q},t)},$$

reflecting local equilibrium conditions, calculate $\vec{u},\vec{h}$, and $P_{\alpha\beta}$. Hence obtain the zeroth order hydrodynamic equations.

There are only two quantities, 1 and $p^2/2m$, conserved in collisions. Let us start with the one particle density

$$f^0(\vec{p},\vec{q},t) = n(\vec{q},t)\exp\left[-\frac{p^2}{2mk_BT(\vec{q},t)}\right]\frac{1}{2\pi mk_BT(\vec{q},t)}.$$

Then

$$\vec{u} = \left\langle \frac{\vec{p}}{m} \right\rangle_0 = 0, \quad \text{and} \quad \vec{h} = \left\langle \frac{\vec{p}}{m}\frac{p^2}{m} \right\rangle_0 \frac{\rho}{2} = 0,$$

since both are odd functions of $\vec{p}$, while f^o is an even function of $\vec{p}$, while

$$P_{\alpha\beta} = \rho\left\langle c_\alpha c_\beta \right\rangle = \frac{n}{m}\left\langle p_\alpha p_\beta \right\rangle = \frac{n}{m}\delta\alpha\beta \cdot mk_BT = nk_BT\delta_{\alpha\beta}.$$

Substituting these expressions into the results for
(c) and (d), we obtain the zeroth-order hydrodynamic equations

$$\begin{cases} \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0, \\ \frac{\partial}{\partial t}\varepsilon = \frac{\partial}{\partial t}\frac{\rho}{2}\left\langle c^2 \right\rangle = 0. \end{cases}$$

The above equations imply that ρ and ε are independent of time, i.e.

$$\rho = n(\vec{q}), \quad \text{and} \quad \varepsilon = k_BT(\vec{q}),$$

or

$$f^0 = \frac{n(\vec{q})}{2\pi mk_BT(\vec{q})}\exp\left[-\frac{p^2}{2mk_BT(\vec{q})}\right].$$

(h) Show that in the single collision time approximation to the collision term in the Bolzmann equation, the first order solution is

$$f^1(\vec{p},\vec{q},t) = f^0(\vec{p},\vec{q},t)\left[1 - \tau\frac{\vec{p}}{m}\cdot\left(\frac{\partial\ln\rho}{\partial\vec{q}} - \frac{\partial\ln T}{\partial\vec{q}} + \frac{p^2}{2mk_BT^2}\frac{\partial T}{\partial\vec{q}} - \frac{\vec{F}}{k_BT}\right)\right].$$

The single collision time approximation is

$$C[f] = \frac{f^0 - f}{\tau}.$$

The first order solution to Boltzmann equation

$$f = f^0(1+g),$$

is obtained from

$$\mathcal{L}\left[f^0\right] = -\frac{f^0 g}{\tau}$$

as

$$g = -\tau\frac{1}{f^0}\mathcal{L}\left[f^0\right] = -\tau\left[\frac{\partial}{\partial t}\ln f^0 + \frac{\vec{p}}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\ln f^0 + \vec{F}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{p}}\ln f^0\right].$$

Noting that

$$\ln f^0 = -\frac{p^2}{2mk_BT} + \ln n - \ln T - \ln\left(2\pi mk_B\right),$$

where n and T are independent of t, we have $\partial\ln f^0/\partial t = 0$, and

$$\begin{aligned} g &= -\tau\left\{\vec{F}\cdot\left(\frac{-\vec{p}}{mk_BT}\right) + \frac{\vec{p}}{m}\cdot\left[\frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial\vec{q}} - \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial\vec{q}} + \frac{p^2}{2mk_BT^2}\frac{\partial T}{\partial\vec{q}}\right]\right\} \\ &= -\tau\left\{\frac{\vec{p}}{m}\cdot\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial\vec{q}} - \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial\vec{q}} + \frac{p^2}{2mk_BT^2}\frac{\partial T}{\partial\vec{q}} - \frac{\vec{F}}{k_BT}\right)\right\}. \end{aligned}$$

(i) Show that using the first order expression for f, we obtain

$$\rho\vec{u} = n\tau\left[\vec{F} - k_BT\nabla\ln(\rho T)\right].$$

Clearly $\int d^2q f^0(1+g) = \int d^2q f^0 = n$, and

$$u_\alpha = \left\langle \frac{p_\alpha}{m} \right\rangle = \frac{1}{n}\int d^2p \frac{p_\alpha}{m} f^0(1+g)$$
$$= \frac{1}{n}\int d^2p \frac{p_\alpha}{m}\left[-\tau\frac{p_\beta}{m}\left(\frac{\partial \ln\rho}{\partial q_\beta} - \frac{\partial \ln T}{\partial q_\beta} - \frac{F_\beta}{k_BT} + \frac{p^2}{2mk_BT^2}\frac{\partial T}{\partial q_\beta}\right)\right] f^0.$$

Wick's theorem can be used to check that

$$\langle p_\alpha p_\beta\rangle_0 = \delta_{\alpha\beta} mk_BT$$
$$\left\langle p^2 p_\alpha p_\beta\right\rangle_0 = (mk_BT)^2\left[2\delta_{\alpha\beta} + 2\delta_{\alpha\beta}\right] = 4\delta_{\alpha\beta}(mk_BT)^2$$

resulting in

$$u_\alpha = -\frac{n\tau}{\rho}\left[\delta_{\alpha\beta}k_BT\left(\frac{\partial}{\partial q_\beta}\ln\left(\frac{\rho}{T}\right) - \frac{1}{k_BT}F_\beta\right) + 2k_B\frac{\partial T}{\partial q_\beta}\delta_{\alpha\beta}\right]$$

Rearranging these terms yields

$$\rho u_\alpha = n\tau\left[F_\alpha - k_BT\frac{\partial}{\partial q_\alpha}\ln(\rho T)\right]$$

(j) From the above equation, calculate the velocity response function $\chi_{\alpha\beta} = \partial u_\alpha/\partial F_\beta$.
The velocity response function is now calculated easily as

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial F_\beta} = \frac{n\tau}{\rho}\delta_{\alpha\beta}$$

(k) Calculate $P_{\alpha\beta}$, and $\vec{h}$, and hence write down the first order hydrodynamic equations.
The first order expressions for pressure tensor and heat flux are

$$P_{\alpha\beta} = \frac{\rho}{m^2}\langle p_\alpha p_\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}nk_BT, \quad \text{and} \quad \delta^1 P_{\alpha\beta} = 0,$$
$$h_\alpha = \frac{\rho}{2m^3}\langle p_\alpha p^2\rangle = -\frac{\tau\rho}{2m^3}\left\langle p_\alpha p^2\frac{p_i}{m}\left(a_i + b_i p^2\right)\right\rangle_0.$$

The latter is calculated from Wick's theorem results

$$\langle p_i p_\alpha p^2\rangle = 4\delta_{\alpha i}(mk_BT)^2, \quad \text{and}$$
$$\langle p_i p_\alpha p^2 p^2\rangle = (mk_BT)^3\left[\delta_{\alpha i}(4+4) + 4\times 2\delta\alpha i + 4\times 2\delta_{\alpha i}\right] = 24\delta_{\alpha i},$$

as

$$h_\alpha = -\frac{\rho\tau}{2m^3}\left[(mk_BT)^2\left(\frac{\partial}{\partial q_\alpha}\ln\frac{\rho}{T} - \vec{F}\right) + \frac{24(mk_BT)^3}{2mk_bT}\frac{\partial}{\partial q_\alpha}\ln T\right]$$
$$= -12nk_B^2T\tau\frac{\partial T}{\partial q_\alpha}.$$

Substitute these expressions for $P_{\alpha\beta}$ and h_α into the equation obtained in (e)

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\rho}{2}u^2 + \epsilon\right] + \frac{\partial}{\partial\vec{q}}\cdot\left[\vec{u}\left(\frac{\rho}{2}u^2 + \epsilon\right) - 11nk_B^2T\tau\frac{\partial T}{\partial\vec{q}}\right] + \frac{\partial}{\partial\vec{q}}(\vec{u}nk_BT) = \frac{\rho}{m}\vec{F}\cdot\vec{u}.$$

13.12.2 Problems about Kinetic Theory of Gases 2

Kardar.prt-3.7 Thermal conductivity

Consider a classical gas between two plates separated by a distance w. One plate at $y = 0$ is maintained at a temperature T_1, while the other plate at $y = w$ is at a different temperature T_2. The gas velocity is zero, so that the initial zeroth order approximation to the one particle density is,

$$f_1^0(\vec{p}, x, y, z) = \frac{n(y)}{[2\pi mk_BT(y)]^{3/2}}\exp\left[-\frac{\vec{p}\cdot\vec{p}}{2mk_BT(y)}\right]$$

(a) What is the necessary relation between $n(y)$ and $T(y)$ to ensure that the gas velocity $\vec{u}$ remains zero? (Use this relation between $n(y)$ and $T(y)$ in the remainder of this problem.)

Since there is no external force acting on the gas between plates, the gas can only flow locally if there are variations in pressure. Since the local pressure is $P(y) = n(y)k_BT(y)$, the condition for the fluid to be stationary is

$$n(y)T(y) = \text{ constant.}$$

(b) Using Wick's theorem, or otherwise, show that

$$\left\langle p^2 \right\rangle^0 \equiv \langle p_\alpha p_\alpha \rangle^0 = 3\,(mk_BT)\,, \quad \text{and} \quad \left\langle p^4 \right\rangle^0 \equiv \langle p_\alpha p_\alpha p_\beta p_\beta \rangle^0 = 15\,(mk_BT)^2$$

where $\langle \mathcal{O} \rangle^0$ indicates local averages with the Gaussian weight f_1^0. Use the result $\left\langle p^6 \right\rangle^0 = 105\,(mk_BT)^3$ in conjunction with symmetry arguments to conclude

$$\left\langle p_y^2 p^4 \right\rangle^0 = 35\,(mk_BT)^3$$

The Gaussian weight has a covariance $\langle p_\alpha p_\beta \rangle^0 = \delta_{\alpha\beta}\,(mk_BT)$. Using Wick's theorem gives

$$\left\langle p^2 \right\rangle^0 = \langle p_\alpha p_\alpha \rangle^0 = (mk_BT)\,\delta_{\alpha\alpha} = 3\,(mk_BT)$$

Similarly

$$\left\langle p^4 \right\rangle^0 = \langle p_\alpha p_\alpha p_\beta p_\beta \rangle^0 = (mk_BT)^2\,(\delta_{\alpha\alpha} + 2\delta_{\alpha\beta}\delta_{\alpha\beta}) = 15\,(mk_BT)^2$$

The symmetry along the three directions implies

$$\left\langle p_x^2 p^4 \right\rangle^0 = \left\langle p_y^2 p^4 \right\rangle^0 = \left\langle p_z^2 p^4 \right\rangle^0 = \frac{1}{3}\left\langle p^2 p^4 \right\rangle^0 = \frac{1}{3} \times 105\,(mk_BT)^3 = 35\,(mk_BT)^3\,.$$

(c) The zeroth order approximation does not lead to relaxation of temperature/density variations related as in part (a). Find a better (time independent) approximation $f_1^1(\vec{p}, y)$, by linearizing the Boltzmann equation in the single collision time approximation, to

$$\mathcal{L}\left[f_1^1\right] \approx \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{p_y}{m}\frac{\partial}{\partial y}\right] f_1^0 \approx -\frac{f_1^1 - f_1^0}{\tau_K}$$

where τ_K is of the order of the mean time between collisions.
Since there are only variations in y, we have

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{p_y}{m}\frac{\partial}{\partial y}\right] f_1^0 &= f_1^0 \frac{p_y}{m}\partial_y \ln f_1^0 = f_1^0 \frac{p_y}{m}\partial_y \left[\ln n - \frac{3}{2}\ln T - \frac{p^2}{2mk_BT} - \frac{3}{2}\ln(2\pi m k_B)\right] \\ &= f_1^0 \frac{p_y}{m}\left[\frac{\partial_y n}{n} - \frac{3}{2}\frac{\partial_y T}{T} + \frac{p^2}{2mk_BT}\frac{\partial T}{T}\right] = f_1^0 \frac{p_y}{m}\left[-\frac{5}{2} + \frac{p^2}{2mk_BT}\right]\frac{\partial_y T}{T},\end{aligned}$$

where in the last equality we have used $nT =$ constant to get $\partial_y n/n = -\partial_y T/T$. Hence the first order result is

$$f_1^1(\vec{p}, y) = f_1^0(\vec{p}, y)\left[1 - \tau_K \frac{p_y}{m}\left(\frac{p^2}{2mk_BT} - \frac{5}{2}\right)\frac{\partial_y T}{T}\right].$$

(d) Use f_1^1, along with the averages obtained in part (b), to calculate h_y, the y component of the heat transfer vector, and hence find K, the coefficient of thermal conductivity.
Since the velocity $\vec{u}$ is zero, the heat transfer vector is

$$h_y = n\left\langle c_y \frac{mc^2}{2}\right\rangle^1 = \frac{n}{2m^2}\left\langle p_y p^2 \right\rangle^1.$$

In the zeroth order Gaussian weight all odd moments of p have zero average. The corrections in f_1^1, however, give a non-zero heat transfer

$$h_y = -\tau_K \frac{n}{2m^2}\frac{\partial_y T}{T}\left\langle \frac{p_y}{m}\left(\frac{p^2}{2mk_BT} - \frac{5}{2}\right) p_y p^2 \right\rangle^0.$$

Note that we need the Gaussian averages of $\left\langle p_y^2 p^4 \right\rangle^0$ and $\left\langle p_y^2 p^2 \right\rangle^0$. From the results of part (b), these averages are equal to $35\,(mk_BT)^3$ and $5\,(mk_BT)^2$, respectively. Hence

$$h_y = -\tau_K \frac{n}{2m^3}\frac{\partial_y T}{T}(mk_BT)^2\left(\frac{35}{2} - \frac{5\times 5}{2}\right) = -\frac{5}{2}\frac{n\tau_K k_B^2 T}{m}\partial_y T.$$

The coefficient of thermal conductivity relates the heat transferred to the temperature gradient by $\vec{h} = -K\nabla T$, and hence we can identify

$$K = \frac{5}{2}\frac{n\tau_K k_B^2 T}{m}$$

(e) What is the temperature profile, $T(y)$, of the gas in steady state?
Since $\partial_t T$ is proportional to $-\partial_y h_y$, there will be no time variation if h_y is a constant. But $h_y = -K\partial_y T$, where K, which is proportional to the product nT, is a constant in the situation under investigation. Hence $\partial_y T$ must be constant, and $T(y)$ varies linearly between the two plates. Subject to the boundary conditions of $T(0) = T_1$, and $T(w) = T_2$, this gives

$$T(y) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{w} y$$

Kardar.prt-3.8 Zeroth-order hydrodynamics

The hydrodynamic equations resulting from the conservation of particle number, momentum, and energy in collisions are (in a uniform box):

$$\begin{cases} \partial_t n + \partial_\alpha (n u_\alpha) = 0 \\ \partial_t u_\alpha + u_\beta \partial_\beta u_\alpha = -\frac{1}{mn}\partial_\beta P_{\alpha\beta} \\ \partial_t \varepsilon + u_\alpha \partial_\alpha \varepsilon = -\frac{1}{n}\partial_\alpha h_\alpha - \frac{1}{n} P_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} \end{cases},$$

where n is the local density, $\vec{u} = \langle \vec{p}/m \rangle, u_{\alpha\beta} = (\partial_\alpha u_\beta + \partial_\beta u_\alpha)/2$, and $\varepsilon = \left\langle mc^2/2 \right\rangle$, with $\vec{c} = \vec{p}/m - \vec{u}$.
(a) For the zeroth order density

$$f_1^0(\vec{p}, \vec{q}, t) = \frac{n(\vec{q}, t)}{(2\pi m k_B T(\vec{q}, t))^{3/2}} \exp\left[-\frac{(\vec{p} - m\vec{u}(\vec{q}, t))^2}{2mk_B T(\vec{q}, t)} \right]$$

calculate the pressure tensor $P^0_{\alpha\beta} = mn \left\langle c_\alpha c_\beta \right\rangle^0$, and the heat flux $h^0_\alpha = nm \left\langle c_\alpha c^2/2 \right\rangle^0$. - The PDF for $\vec{c}$ is proportional to the Gaussian $\exp\left(-mc^2/(2k_B T)\right)$, from which we immediately get

$$\left\langle c_\alpha c_\beta \right\rangle^0 = \frac{k_B T}{m}\delta_{\alpha\beta} \Longrightarrow P^0_{\alpha\beta} = nk_B T \delta_{\alpha\beta}, \quad \text{and} \quad \varepsilon = \frac{3}{2} k_B T.$$

All odd expectation values of the symmetric weight are zero, specifically $\langle \vec{c} \rangle = 0$, and $\left\langle \vec{h}^0 \right\rangle = 0$.
(b) Obtain the zeroth order hydrodynamic equations governing the evolution of $n(\vec{q}, t)$, $\vec{u}(\vec{q}, t)$, and $T(\vec{q}, t)$.
Substituting $P^0_{\alpha\beta} = nk_B T\delta_{\alpha\beta}, \varepsilon = 3k_B T/2$, and $\left\langle \vec{h}^0 \right\rangle = 0$ in the hydrodynamic equations gives:

$$\begin{cases} \partial_t n + u_\alpha \partial_\alpha n = -n\partial_\alpha u_\alpha \\ \partial_t u_\alpha + u_\beta \partial_\beta u_\alpha = -\frac{k_B}{mn}\partial_\alpha (nT) \\ \frac{3}{2}\left(\partial_t T + u_\alpha \partial_\alpha T\right) = -T\partial_\alpha u_\alpha \end{cases}.$$

(c) Show that the above equations imply $D_t \ln\left(nT^{-3/2}\right) = 0$, where $D_t = \partial_t + u_\beta \partial_\beta$ is the material derivative along streamlines.
Using $D_t = \partial_t + u_\beta \partial_\beta$, the above equations can be written as

$$\begin{cases} D_t \ln n = -\partial_\alpha u_\alpha \\ D_t u_\alpha = -\frac{k_B}{mn}\partial_\alpha (nT) \\ \frac{3}{2} D_t \ln T = -\partial_\alpha u_\alpha \end{cases}.$$

Eliminating $\partial_\alpha u_\alpha$ between the first and third equations gives the required result of $D_t \ln\left(nT^{-3/2}\right) = 0$.
(d) Write down the expression for the function $\mathrm{H}^0(t) = \int d^3\vec{q} d^3\vec{p} f_1^0(\vec{p}, \vec{q}, t) \ln f_1^0(\vec{p}, \vec{q}, t)$, after performing the integrations over $\vec{p}$, in terms of $n(\vec{q}, t), \vec{u}(\vec{q}, t)$, and $T(\vec{q}, t)$.
Using the expression for f_1^0,

$$\mathrm{H}^0(t) = \int d^3\vec{q} d^3 \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left[-\frac{(\vec{p} - m\vec{u})^2}{2mk_B T} \right] \times \left[\ln\left(nT^{-3/2}\right) - \frac{3}{2}\ln(2\pi m k_B) - \frac{(\vec{p} - m\vec{u})^2}{2mk_B T} \right]$$

The Gaussian averages over $\vec{p}$ are easily performed to yield

$$\mathrm{H}^0(t) = \int d^3\vec{q} n \left[\ln\left(nT^{-3/2}\right) - \frac{3}{2}\ln(2\pi m k_B) - \frac{3}{2} \right].$$

(e) Using the hydrodynamic equations in
(b) calculate $d\mathrm{H}^0/dt$.
Taking the time derivative inside the integral gives

$$\frac{d\mathrm{H}^0}{dT} = \int d^3\vec{q} \left[\partial_t n \ln\left(nT^{-3/2}\right) + n\partial_t \ln\left(nT^{-3/2}\right) \right].$$

Use the results of parts
(b) and
(c) to substitute for $\partial_t n$ and $\partial_t \ln\left(nT^{-3/2}\right)$, to get

$$\begin{aligned}\frac{d\mathrm{H}^0}{dT} &= -\int d^3\vec{q}\left[\ln\left(nT^{-3/2}\right)\partial_\alpha\left(nu_\alpha\right) + nu_\alpha\partial_\alpha \ln\left(nT^{-3/2}\right)\right] \\ &= -\int d^3\vec{q}\partial_\alpha\left[nu_\alpha \ln\left(nT^{-3/2}\right)\right] = 0,\end{aligned}$$

since the integral of a complete derivative is zero.
(f) Discuss the implications of the result in
(e) for approach to equilibrium.

The expression for $-\mathrm{H}^0$ is related to the entropy of the gas. The result in (f) implies that the entropy of the gas does not change if its $n\vec{u}$, and T vary according to the zeroth order equations. The corrections due to first order hydrodynamics are necessary in order to describe the increase in entropy.

Kardar.prt-3.9 Viscosity

Consider a classical gas between two plates separated by a distance w. One plate at $y = 0$ is stationary, while the other at $y = w$ moves with a constant velocity $v_x = u$. A zeroth order approximation to the one particle density is,

$$f_1^0(\vec{p},\vec{q}) = \frac{n}{\left(2\pi m k_B T\right)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{2mk_BT}\left(\left(p_x - m\alpha y\right)^2 + p_y^2 + p_z^2\right)\right],$$

obtained from the uniform Maxwell-Boltzmann distribution by substituting the average value of the velocity at each point.)$\alpha = u/w$ is the velocity gradient.)
(a) The above approximation does not satisfy the Boltzmann equation as the collision term vanishes, while $df_1^0/dt \neq 0$. Find a better approximation, $f_1^1(\vec{p})$, by linearizing the Boltzmann equation, in the single collision time approximation, to

$$\mathcal{L}\left[f_1^1\right] \approx \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\right] f_1^0 \approx -\frac{f_1^1 - f_1^0}{\tau_\times},$$

where $\tau_\times$is a characteristic mean time between collisions.
We have

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{q}}\right) f_1^0 = \frac{\alpha}{mk_BT} p_y\left(p_x - m\alpha y\right) f_1^0$$

whence

$$f_1^1 = f_1^0\left\{1 - \tau_x\frac{\alpha}{mk_BT}p_y\left(p_x - m\alpha y\right)\right\}.$$

(b) Calculate the net transfer Π_{xy} of the x component of the momentum, of particles passing through a plane at y, per unit area and in unit time.
The transfer of x-momentum in the y direction, across a plane at y, per unit area and per unit time, is calculated as

$$\begin{aligned}\Pi_{xy} &= \int\limits_{p_y>0} d^3p\frac{p_y}{m}p_x f_1^1(y) - \int\limits_{p_y<0} d^3p\frac{(-p_y)}{m}p_x f_1^1(y) \\ &= \int d^3p\frac{p_y}{m}p_x f_1^1(y) \\ &= \int d^3p\frac{p_y}{m}p_x\left(-\frac{\tau_x\alpha}{mk_BT}\right)p_y\left(p_x - m\alpha y\right)f_1^0 \\ &= -\frac{\tau_x\alpha n}{m^2k_BT}\left\{\int dp_x\left(p_x - m\alpha y\right)^2\frac{\exp\left(-\frac{(p_x-m\alpha y)^2}{2mk_BT}\right)}{\sqrt{2\pi mk_BT}}\right\}\cdot\left\{\int dp_y p_y^2\frac{\exp\left(-\frac{p_y^2}{2mk_BT}\right)}{\sqrt{2\pi mk_BT}}\right\} \\ &= -\frac{\tau_x\alpha n}{m^2k_BT}\left(mk_BT\right)^2 = -\alpha n\tau_x k_BT.\end{aligned}$$

(c) Note that the answer to
(b) is independent of y, indicating a uniform transverse force $F_x = -\Pi_{xy}$, exerted by the gas on each plate. Find the coefficient of viscosity, defined by $\eta = F_x/\alpha$.
From part (b),

$$\eta = \frac{F_x}{a} = n\tau_x k_BT$$

Kardar.prt-3.10 Light and matter

In this problem we use kinetic theory to explore the equilibrium between atoms and radiation.

(a) The atoms are assumed to be either in their ground state a_0, or in an excited state a_1, which has a higher energy ε. By considering the atoms as a collection of N fixed two-state systems of energy E (i.e. ignoring their coordinates and momenta), calculate the ratio n_1/n_0 of densities of atoms in the two states as a function of temperature T.

The energy and temperature of a two-state system are related by

$$E = \frac{N\epsilon}{1+\exp\left(\epsilon/k_BT\right)}$$

leading to

$$n_0 = \frac{N-E/\epsilon}{V} = \frac{N}{V}\frac{\exp\left(\epsilon/k_BT\right)}{1+\exp\left(\epsilon/k_{\rm B}T\right)}, \quad \text{and} \quad n_1 = \frac{E/\epsilon}{V} = \frac{N}{V}\frac{1}{1+\exp\left(\epsilon/k_BT\right)},$$

so that

$$\frac{n_1}{n_0} = \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_BT}\right)$$

Consider photons γ of frequency $\omega = \varepsilon/\hbar$ and momentum $|\vec{p}| = \hbar\omega/c$, which can interact with the atoms through the following processes:

(i) Spontaneous emission: $a_1 \to a_0 + \gamma$.

(ii) Adsorption: $a_0 + \gamma \to a_1$.

(iii) Stimulated emission: $a_1 + \gamma \to a_0 + \gamma + \gamma$.

Assume that spontaneous emission occurs with a probability $\sigma_{\rm sp}$, and that adsorption and stimulated emission have constant (angle-independent) differential cross-sections of $\sigma_{\rm ad}/4\pi$ and $\sigma_{\rm st}/4\pi$, respectively.

(b) Write down the Boltzmann equation governing the density f of the photon gas, treating the atoms as fixed scatterers of densities n_0 and n_1.

The Boltzmann equation for photons in the presence of fixed scatterers reads

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{p}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{q}} = -\sigma_{\rm ad}n_0cf + \sigma_{\rm st}n_1cf + \sigma_{\rm sp}n_1$$

(c) Find the equilibrium density $f_{\rm eq.}$ for the photons of the above frequency.

In uniform equilibrium, the left-hand side vanishes, leaving

$$-\sigma_{\rm ad}n_0cf_{\rm eq.} + \sigma_{\rm st}n_1cf_{\rm eq.} + \sigma_{\rm sp}n_1 = 0$$

i.e.

$$f_{\rm eq.} = \frac{1}{c}\frac{\sigma_{\rm sp}}{\sigma_{\rm ad}n_0/n_1 - \sigma_{\rm st}} = \frac{1}{c}\frac{\sigma_{\rm sp}}{\sigma_{\rm ad}\exp\left(\epsilon/k_{\rm B}T\right) - \sigma_{\rm st}}$$

(d) According to Planck's law, the density of photons at a temperature T depends on their frequency ω as $f_{\rm eq.} = \left[\exp\left(\hbar\omega/k_BT\right)-1\right]^{-1}/h^3$. What does this imply about the above cross sections?

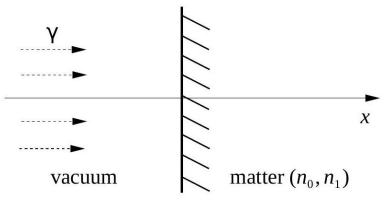
The result of part

(c) agrees with Planck's law if

$$\sigma_{\rm ad} = \sigma_{\rm st}, \quad \text{and} \quad \sigma_{\rm sp} = \frac{c}{h^3}\sigma_{\rm st},$$

a conclusion first reached by Einstein, and verified later with explicit quantum mechanical calculations of cross-sections.

(e) Consider a situation in which light shines along the x axis on a collection of atoms whose boundary coincides with the $x = 0$ plane, as illustrated in the figure.



Clearly, f will depend on x (and p_x), but will be independent of y and z. Adapt the Boltzmann equation you propose in part

(b) to the case of a uniform incoming flux of photons with momentum $\vec{p} = \hbar\omega\hat{x}/c$. What is the penetration length across which the incoming flux decays?

In this situation, the Boltzmann equation reduces to

$$p_x \frac{\partial f}{\partial x} = \sigma_{\rm st} c \left[(n_1 - n_0) f + \frac{n_1}{h^3} \right] \theta(x).$$

To the uniform solution obtained before, one can add an exponentially decaying term for $x > 0$, i.e.

$$f(p_x, x > 0) = A(p_x) e^{-ax/p_x} + f_{\rm eq.}\ (p_x).$$

The constant $A(p_x)$ can be determined by matching to solution for $x < 0$ at $x = 0$, and is related to the incoming flux. The penetration depth d is the inverse of the decay parameter, and given by

$$d = \frac{p_x}{a}, \quad \text{with} \quad a = \sigma_{\rm st} c (n_0 - n_1) > 0$$

Kardar.prt-3.11 Equilibrium density

Consider a gas of N particles of mass m, in an external potential $U(\vec{q})$. Assume that the one body density $\rho_1(\vec{p}, \vec{q}, t)$, satisfies the Boltzmann equation. For a stationary solution, $\partial \rho_1 / \partial t = 0$, it is sufficient from Liouville's theorem for ρ_1 to satisfy $\rho_1 \propto \exp\left[-\beta \left(p^2/2m + U(\vec{q})\right)\right]$. Prove that this condition is also necessary by using the H-theorem as follows.

(a) Find $\rho_1(\vec{p}, \vec{q})$ that minimizes $\mathrm{H} = N \int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \rho_1(\vec{p}, \vec{q}) \ln \rho_1(\vec{p}, \vec{q})$, subject to the constraint that the total energy $E = \langle \mathcal{H} \rangle$ is constant. (Hint: Use the method of Lagrange multipliers to impose the constraint.)

Using Lagrange multipliers to impose the constraints, $\langle \mathcal{H} \rangle = E$ and $\int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \rho_1 = 1$, minimizing H with the given constraints reduces to minimizing,

$$N \int d^3\vec{p} d^3\vec{q} (\rho_1 \ln \rho_1 + \beta \rho_1 \mathcal{H} + \alpha \rho_1) - \beta E - \alpha N$$

Differentiating with respect to α, β, and the function ρ_1 we get,

$$\begin{aligned} N \int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \rho_1 = N \to & \int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \rho_1 = 1 \\ \int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \rho_1 \mathcal{H} = E \to & \int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \rho_1 \mathcal{H} = E/N, \\ \ln \rho_1 + \beta \mathcal{H} + \alpha = 0 \to & \quad \rho_1 = \exp(-\beta \mathcal{H} - \alpha), \end{aligned}$$

respectively. Hence we conclude,

$$\rho_1 = \frac{\exp(-\beta \mathcal{H})}{\int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \exp(-\beta \mathcal{H})},$$

where β is determined by,

$$\frac{\int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \mathcal{H} \exp(-\beta \mathcal{H})}{\int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \exp(-\beta \mathcal{H})} = \frac{E}{N}$$

(b) For a mixture of two gases (particles of masses m_a and m_b) find the distributions $\rho_1^{(a)}$ and $\rho_1^{(b)}$ that minimize $\mathrm{H} = \mathrm{H}^{(a)} + \mathrm{H}^{(b)}$ subject to the constraint of constant total energy. Hence show that the kinetic energy per particle can serve as an empirical temperature. - If we have N_a and N_b of each particle type with total energy E, then H is minimized with the total energy constraint by extremizing,

$$\begin{aligned} \int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \Big(& N_a \rho_1^{(a)} \ln \rho_1^{(a)} + N_b \rho_1^{(b)} \ln \rho_1^{(b)} + \beta \left(N_a \mathcal{H}_a \rho_1^{(a)} + N_b \mathcal{H}_b \rho_1^{(b)} \right) \\ & + N_a \alpha \rho_1^{(a)} + N_b \alpha' \rho_1^{(b)} \Big) - \beta E - \alpha N_a - \alpha' N_b \end{aligned}.$$

Differentiating this expression with respect to $\alpha, \alpha', \beta, \rho_1^{(a)}$, and $\rho_1^{(b)}$, we get,

$$\begin{aligned} \int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \rho_1^{(a)} &= 1, \\ \int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \rho_1^{(b)} &= 1, \\ \int d^3\vec{p} d^3\vec{q} \left(N_a \mathcal{H}_a \rho_1^{(a)} + N_b \mathcal{H}_b \rho_1^{(b)} \right) &= E, \\ \ln \rho_1^{(a)} + \beta \mathcal{H}_a + \alpha &= 0, \\ \ln \rho_1^{(b)} + \beta \mathcal{H}_b + \alpha' &= 0. \end{aligned}$$

So we get,

$$\rho_1^{(a)} = \frac{\exp\left(-\beta\mathcal{H}_a\right)}{\int d^3\vec{p}d^3\vec{q}\exp\left(-\beta\mathcal{H}_a\right)},$$
$$\rho_2^{(a)} = \frac{\exp\left(-\beta\mathcal{H}_b\right)}{\int d^3\vec{p}d^3\vec{q}\exp\left(-\beta\mathcal{H}_b\right)}.$$

where β is obtained by,

$$N_a\frac{\int d^3\vec{p}d^3\vec{q}\mathcal{H}_a\exp\left(-\beta\mathcal{H}_a\right)}{\int d^3\vec{p}d^3\vec{q}\exp\left(-\beta\mathcal{H}_a\right)} + N_b\frac{\int d^3\vec{p}d^3\vec{q}\mathcal{H}_b\exp\left(-\beta\mathcal{H}_b\right)}{\int d^3\vec{p}d^3\vec{q}\exp\left(-\beta\mathcal{H}_b\right)} = E.$$

Note that β is a value defined for both gases a and b, and hence can serve as an empirical temperature. For the specific case of

$$\mathcal{H}_a = \frac{p^2}{2m_a} + U_a(\vec{q}), \quad \mathcal{H}_b = \frac{p^2}{2m_a} + U_b(\vec{q}),$$

the kinetic energy per particle in a distribution with equal β is also equal, since

$$\begin{aligned}\frac{\int d^3\vec{p}d^3\vec{q}\frac{p^2}{2m_a}\exp\left[-\beta\left(p^2/2m_a + U_a(\vec{q})\right)\right]}{\int d^3\vec{p}d^3\vec{q}\exp\left(-\beta\mathcal{H}_a\right)} &= \frac{\int d^3\vec{q}\exp\left(-\beta U_a\right)\int d^3\vec{p}\frac{p^2}{2m_a}\exp\left(-\beta p^2/2m_a\right)}{\int d^3\vec{q}\exp\left(-\beta U_a\right)\int d^3\vec{p}\exp\left(-\beta p^2/2m_a\right)} \\ &= \frac{4\pi\int_0^\infty dp\frac{p^4}{2m_a}\exp\left(-\beta p^2/2m_a\right)}{4\pi\int_0^\infty dpp^2\exp\left(-\beta p^2/2m_a\right)} \\ &= \frac{1}{\beta}\frac{\int_0^\infty dtt^4e^{-t^2}}{\int_0^\infty dtt^2e^{-t^2}} = \frac{3}{2\beta}\end{aligned}$$

So we see that the kinetic energy per particle for the gas can also serve as an empirical temperature in this case.

Kardar.prt-3.12 Moments of momentum

Consider a gas of N classical particles of mass m in thermal equilibrium at a temperature T, in a box of volume V.

(a) Write down the equilibrium one particle density $f_{\text{eq.}}$ $(\vec{p},\vec{q})$, for coordinate $\vec{q}$, and momentum $\vec{p}$.

The equilibrium Maxwell-Boltzmann distribution reads

$$f(\vec{p},\vec{q}) = \frac{n}{\left(2\pi mk_BT\right)^{3/2}}\exp\left(-\frac{p^2}{2mk_BT}\right).$$

(b) Calculate the joint characteristic function, $\langle\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{p})\rangle$, for momentum.

Performing the Gaussian average yields

$$\tilde{p}(\vec{k}) = \left\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{p}}\right\rangle = \exp\left(-\frac{mk_BT}{2}k^2\right).$$

(c) Find all the joint cumulants $\left\langle p_x^\ell p_y^m p_z^n\right\rangle_c$.

The cumulants are calculated from the characteristic function, as

$$\begin{aligned}\left\langle p_x^\ell p_y^m p_z^n\right\rangle_c &= \left[\frac{\partial}{\partial\left(-ik_x\right)}\right]^\ell\left[\frac{\partial}{\partial\left(-ik_y\right)}\right]^m\left[\frac{\partial}{\partial\left(-ik_z\right)}\right]^n\ln\tilde{p}(\vec{k})\Big|_{\vec{k}=0} \\ &= mk_BT\left(\delta_{\ell 2}\delta_{m0}\delta_{n0} + \delta_{\ell 0}\delta_{m2}\delta_{n0} + \delta_{\ell 0}\delta_{m0}\delta_{n2}\right)\end{aligned}$$

i.e., there are only second cumulants; all other cumulants are zero.

(d) Calculate the joint moment $\langle p_\alpha p_\beta(\vec{p}\cdot\vec{p})\rangle$.

Using Wick's theorem

$$\begin{aligned}\langle p_\alpha p_\beta(\vec{p}\cdot\vec{p})\rangle &= \langle p_\alpha p_\beta p_\gamma p_\gamma\rangle \\ &= \langle p_\alpha p_\beta\rangle\langle p_\gamma p_\gamma\rangle + 2\langle p_\alpha p_\gamma\rangle\langle p_\beta p_\gamma\rangle \\ &= \left(mk_BT\right)^2\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\gamma} + 2\left(mk_BT\right)^2\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\gamma} \\ &= 5\left(mk_BT\right)^2\delta_{\alpha\beta}.\end{aligned}$$

Alternatively, directly from the characteristic function,

$$\begin{aligned}\langle p_\alpha p_\beta(\vec{p}\cdot\vec{p})\rangle &= \frac{\partial}{\partial(-ik_\alpha)}\frac{\partial}{\partial(-ik_\beta)}\frac{\partial}{\partial(-ik_\gamma)}\frac{\partial}{\partial(-ik_\gamma)}\tilde{p}(\vec{k})\Big|_{\vec{k}=0}\\ &= \frac{\partial}{\partial(-ik_\alpha)}\frac{\partial}{\partial(-ik_\beta)}\left[3mk_B-(mk_BT)^2\vec{k}^2\right]e^{-\frac{mk_BT}{2}\vec{k}^2}\Big|_{\vec{k}=0}\\ &= 5(mk_BT)^2\delta_{\alpha\beta}.\end{aligned}$$

Kardar.prt-3.13 Generalized ideal gas

Consider a gas of N particles confined to a box of volume V in d-dimensions.

The energy, ϵ, and momentum, $\mathbf{p}$, of each particle are related by $\epsilon = p^s$, where $p = |\mathbf{p}|$. (For classical particles $s = 2$, while for highly relativistic ones $s = 1$.) Let $f(v)dv$ denote the probability of finding particles with speeds between v and $v + dv$, and $n = N/V$.

(a) Calculate the number of impacts of gas molecules per unit area of the wall of the box, and per unit time as follows:

(i) Show that the number of particles hitting area A in a time dt arriving from a specific direction $\vec{\Omega}$, with a speed v, is proportional to $A\cdot vdt\cos\theta\cdot nf(v)dv$, where θ is the angle between the direction $\vec{\Omega}$ and the normal to the wall.

(ii) Summing over all directions $\vec{\Omega}$ with the same polar angle θ, demonstrate that

$$dN(\theta,v) = A\cdot vdt\cos\theta\cdot nf(v)dv\cdot\frac{S_{d-1}\sin^{d-2}\theta d\theta}{S_d}$$

where $S_d = 2\pi^{d/2}/(d/2-1)$!is the total solid angle in d dimensions.

(iii) By averaging over v and θ show that

$$\frac{N}{Adt} = \frac{S_{d-1}}{(d-1)S_d}\cdot n\bar{v},\quad \text{where}\quad \bar{v} = \int vf(v)dv\quad \text{is the average speed.}$$

(b) Each (elastic) collision transfers a momentum $2p\cos\theta$ to the wall. By examining the net force on an element of area prove that the pressure P equals $\frac{s}{d}\cdot\frac{E}{V}$, where E is the average (kinetic) energy. (Note that the velocity $\mathbf{v}$ is not $\mathbf{p}/m$ but $\partial\epsilon/\partial\mathbf{p}$.) Hint: Clearly upon averaging over all directions $\langle\cos^2\theta\rangle = 1/d$.

(c) Using thermodynamics and the result in

(b) show that along an adiabatic curve PV^γ is constant, and calculate γ.

(d) According to the equipartition theorem, each degree of freedom which appears quadratically in the energy has an energy $k_BT/2$. Calculate the value of γ if each gas particle has ℓ such quadratic degrees of freedom in addition to its translational motion. What values of γ are expected for helium and hydrogen at room temperature?

(e) Consider the following experiment to test whether the motion of ants is random. 250 ants are placed inside a 10 cm × 10 cm box. They cannot climb the wall, but can escape through an opening of size 5 mm in the wall. If the motion of ants is indeed random, and they move with an average speed of 2mms^{-1}, how may are expected to escape the box in the first 30 seconds?

Solution

(?? решений нет в его файле!)

Kardar.prt-3.14 Effusion

A box contains a perfect gas at temperature T and density n.

(a) What is the one-particle density, $\rho_1(\vec{v})$, for particles with velocity $\vec{v}$?

A small hole is opened in the wall of the box for a short time to allow some particles to escape into a previously empty container.

(b) During the time that the hole is open what is the flux (number of particles per unit time and per unit area) of particles into the container? (Ignore the possibility of any particles returning to the box.)

(c) Show that the average kinetic energy of escaping particles is $2k_BT$. (Hint: calculate contributions to kinetic energy of velocity components parallel and perpendicular to the wall separately.)

(d) The hole is closed and the container (now thermally insulated) is allowed to reach equilibrium. What is the final temperature of the gas in the container?

(e) A vessel partially filled with mercury (atomic weight 201), and closed except for a hole of area 0.1 mm^2 above the liquid level, is kept at 0^0C in a continuously evacuated enclosure. After 30 days it is found that 24mg of mercury has been lost. What is the vapor pressure of mercury at 0^0C?

Solution

(?? решений нет в его файле!)

Kardar.prt-3.15 Adsorbed particles (!?!!)

Consider a gas of classical particles of mass m in thermal equilibrium at a temperature T, and with a density n. A clean metal surface is introduced into the gas. Particles hitting this surface with normal velocity less than v_t are reflected back into the gas, while particles with normal velocity greater than v_t are absorbed by it.
(a) Find the average number of particles hitting one side of the surface per unit area and per unit time.
(b) Find the average number of particles absorbed by one side of the surface per unit area and per unit time.

Solution

(?? решений нет в его файле!)

Kardar.prt-3.16 Electron emission

When a metal is heated in vacuum, electrons are emitted from its surface. The metal is modeled as a classical gas of noninteracting electrons held in the solid by an abrupt potential well of depth ϕ (the work function) relative to the vacuum.
(a) What is the relationship between the initial and final velocities of an escaping electron?
(b) In thermal equilibrium at temperature T, what is the probability density function for the velocity of electrons?
(c) If the number density of electrons is n, calculate the current density of thermally emitted electrons.

Solution

(?? решений нет в его файле!)

13.12.3 Problems about Solid State Physics

Арсеев-2021.7 Полупроводник

В полупроводнике есть локализованные состояния с энергией E_0, лежащие ниже зоны проводимости ($E_0 < 0$, если энергии отсчитывать от дна зоны проводимости). Зона проводимости описывается как свободные электроны с квадратичным законом дисперсии. При $T = 0$ все электроны находятся на локализованных состояниях, концентрация которых N_0 (т.е. в системе фиксировано число электронов N_0). Написать выражения, определяющие изменение химического потенциала с температурой и определить зависимость числа частиц (концентрации) в зоне проводимости от температуры для случая двумерной и трехмерной систем.

Solution

$$n_F(\varepsilon_p) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p - \mu}{kT}} + 1} \tag{8}$$

Рассмотрим случай $T = 0$ – все электроны находятся на уровне $\varepsilon = E_0 < 0$:

$$N_0 = G_0 n_F(-E_0) = G_0 \tag{9}$$

где G_0 – число состояний с энергией ε.

В случае $T \neq 0$ электроны могут располагаться в состояниях с положительной энергией:

$$N_0 = V \int_0^\infty \nu(\varepsilon) n_F(\varepsilon) d\varepsilon + G_0 n_F(-E_0) \tag{10}$$

$$N_0 = V \int_0^\infty \frac{\nu(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} d\varepsilon + \frac{N_0}{e^{\frac{E_0-\mu}{kT}}+1} \tag{11}$$

Число частиц в зоне проводимости:

$$N_{\text{пр}} = \frac{N_0}{1+e^{\frac{\mu-E_0}{kT}}} = V \int_0^\infty \frac{\nu(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} d\varepsilon \tag{12}$$

Solution для 2D

$$\nu_{2D}(\varepsilon) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \tag{13}$$

$$\frac{N_0}{1+e^{\frac{\mu-E_0}{kT}}} = \frac{mV}{2\pi\hbar^2} \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} = -\frac{mVkT}{2\pi\hbar^2} \ln\left(1-e^{\frac{\mu}{kT}}\right) \tag{14}$$

Получилось уравнение на μ:

$$\frac{N_0}{1+e^{\frac{\mu-E_0}{kT}}} = -\frac{mVkT}{2\pi\hbar^2} \ln\left(1-e^{\frac{\mu}{kT}}\right) \tag{15}$$

Число частиц в зоне проводимости:

$$N_{\text{пр}} = \frac{N_0}{1+e^{\frac{\mu-E_0}{kT}}} \tag{16}$$

Провёл численное решение двух последних уравнений (см. графики 7 и 8).

Найдём приближённое решение уравнения (15) при низких температурах (при этом $|\frac{\mu}{kT}| \gg 1$):

$$\frac{N_0}{e^{\frac{\mu-E_0}{kT}}} = \frac{mVkT}{2\pi\hbar^2} e^{\frac{\mu}{kT}} \tag{17}$$

$$\mu(T) = \frac{kT}{2} \ln \frac{2\pi\hbar^2}{mVkT} - \frac{kT}{2} \ln T + \frac{E_0}{2} \tag{18}$$

Число частиц в зоне проводимости:

$$N_{\text{пр}} = N_0 e^{\frac{E_0}{2kT}} T \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BV}} \tag{19}$$

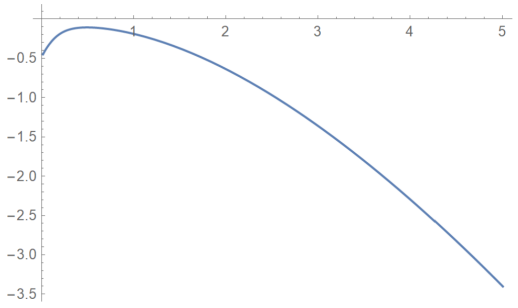


Figure 7: Зависимость $\mu(T)$ полупроводника в приведённых координатах в 2D

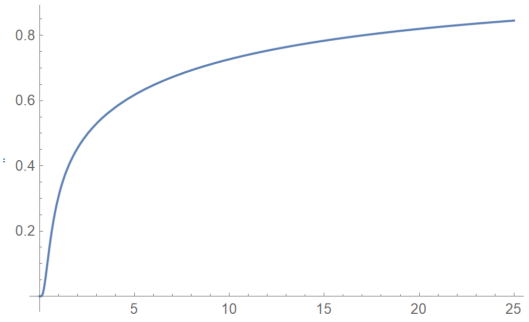


Figure 8: Зависимость $N_{\text{пр}}(T)$ полупроводника в приведённых координатах в 2D

Solution для 3D

Рассмотрим трёхмерную систему. Плотность числа состояний для 3D:

$$\nu(\varepsilon) = \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi\hbar)^3}\sqrt{\varepsilon} \tag{20}$$

$$\frac{N_0}{1+e^{\frac{E_0+\mu}{kT}}} = \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}V}{(2\pi\hbar)^3}\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} = -\frac{(mkT)^{\frac{3}{2}}V}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}\hbar^3}\mathrm{Li}_{\frac{3}{2}}\left(e^{\frac{\mu}{kT}}\right) \tag{21}$$

Получилось уравнение на μ:

$$\frac{N_0}{1+e^{\frac{E_0+\mu}{kT}}} = -\frac{(mkT)^{\frac{3}{2}}V}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}\hbar^3}\mathrm{Li}_{\frac{3}{2}}\left(e^{\frac{\mu}{kT}}\right) \tag{22}$$

Число частиц в зоне проводимости:

$$N_{\text{пр}} = \frac{N_0}{1+e^{\frac{E_0+\mu}{kT}}} \tag{23}$$

Провёл численное решение двух последних уравнений (см. графики 9 и 10).

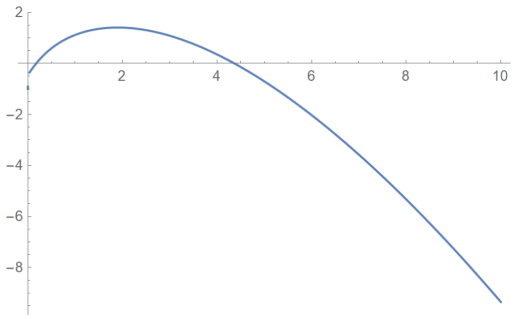


Figure 9: Зависимость $\mu(T)$ полупроводника в приведённых координатах в 3D

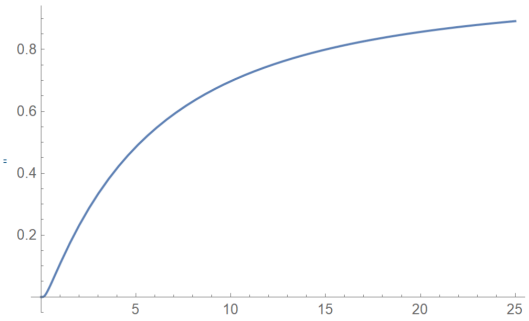


Figure 10: Зависимость $N_{\text{пр}}(T)$ полупроводника в приведённых координатах в 3D

Kardar.prt-7.12. Exciton dissociation in a semiconductor

Shining an intense laser beam on a semiconductor can create a metastable collection of electrons (charge $-e$, and effective mass m_{e}) and holes (charge $+e$, and effective mass m_{h}) in the bulk. The oppositely charged particles may pair up (as in a hydrogen atom) to form a gas of excitons, or they may dissociate into a plasma. We shall examine a much simplified model of this process.

(a) Calculate the free energy of a gas composed of N_{e} electrons and N_{h} holes, at temperature T, treating them as classical non-interacting particles of masses m_{e} and m_{h}.

(b) By pairing into an excition, the electron hole pair lowers its energy by ε.
[The binding energy of a hydrogen-like exciton is $\varepsilon \approx me^4/\left(2\hbar^2\epsilon^2\right)$, where ϵ is the dielectric constant, and $m^{-1} = m_{\text{e}}^{-1} + m_{\text{h}}^{-1}$.] Calculate the free energy of a gas of N_{p} excitons, treating them as classical non-interacting particles of mass $m = m_{\text{e}} + m_{\text{h}}$.

(c) Calculate the chemical potentials $\mu_{\text{e}}, \mu_{\text{h}}$, and μ_{p} of the electron, hole, and exciton states, respectively.

Sloution to a

The canonical partition function of gas of non-interacting electrons and holes is the product of contributions from the electron gas, and from the hole gas, as

$$Z_{\mathrm{e-h}} = Z_{\mathrm{e}} Z_{\mathrm{h}} = \frac{1}{N_{\mathrm{e}}!}\left(\frac{V}{\lambda_{\mathrm{e}}^3}\right)^{N_{\mathrm{e}}} \cdot \frac{1}{N_{\mathrm{h}}!}\left(\frac{V}{\lambda_{\mathrm{h}}^3}\right)^{N_{\mathrm{h}}}$$

where $\lambda_\alpha = h/\sqrt{2\pi m_\alpha k_B T} (\alpha = \mathrm{e}, \mathrm{h})$. Evaluating the factorials in Stirling's approximation, we obtain the free energy

$$F_{\mathrm{e-h}} = -k_B T \ln Z_{\mathrm{e-h}} = N_{\mathrm{e}} k_B T \ln\left(\frac{N_{\mathrm{e}}}{eV}\lambda_{\mathrm{e}}^3\right) + N_{\mathrm{h}} k_B T \ln\left(\frac{N_{\mathrm{h}}}{eV}\lambda_{\mathrm{h}}^3\right).$$

Sloution to b

Similarly, the partition function of the exciton gas is calculated as

$$Z_{\mathrm{p}} = \frac{1}{N_{\mathrm{p}}!}\left(\frac{V}{\lambda_{\mathrm{p}}^3}\right)^{N_{\mathrm{p}}} e^{-\beta(-N_{\mathrm{p}}\epsilon)}$$

leading to the free energy

$$F_{\mathrm{p}} = N_{\mathrm{p}} k_B T \ln\left(\frac{N_{\mathrm{p}}}{eV}\lambda_{\mathrm{p}}^3\right) - N_{\mathrm{p}}\epsilon$$

where $\lambda_{\mathrm{p}} = h/\sqrt{2\pi\left(m_{\mathrm{e}} + m_{\mathrm{h}}\right) k_B T}$.

Sloution to c

- The chemical potentials are derived from the free energies, through

$$\begin{aligned}
\mu_{\mathrm{e}} &= \left.\frac{\partial F_{\mathrm{e-h}}}{\partial N_{\mathrm{e}}}\right|_{T,V} = k_B T \ln\left(n_{\mathrm{e}}\lambda_{\mathrm{e}}^3\right), \\
\mu_{\mathrm{h}} &= \left.\frac{\partial F_{\mathrm{e}} - \mathrm{h}}{\partial N_{\mathrm{h}}}\right|_{T,V} = k_B T \ln\left(n_{\mathrm{h}}\lambda_{\mathrm{h}}^3\right), \\
\mu_{\mathrm{p}} &= \left.\frac{\partial F_{\mathrm{p}}}{\partial N_{\mathrm{p}}}\right|_{T,V} = k_B T \ln\left(n_{\mathrm{p}}\lambda_{\mathrm{p}}^3\right) - \epsilon,
\end{aligned}$$

where $n_\alpha = N_\alpha/V (\alpha = \mathrm{e}, \mathrm{h}, \mathrm{p})$.

(d) Express the equilibrium condition between excitons and electron/holes in terms of their chemical potentials.

The equilibrium condition is obtained by equating the chemical potentials of the electron and hole gas with that of the exciton gas, since the exciton results from the pairing of an electron and a hole,

$$\text{electron} \ + \ \text{hole} \ \rightleftharpoons \ \text{exciton}.$$

Thus, at equilibrium

$$\mu_{\mathrm{e}}\left(n_{\mathrm{e}}, T\right) + \mu_{\mathrm{h}}\left(n_{\mathrm{h}}, T\right) = \mu_{\mathrm{p}}\left(n_{\mathrm{p}}, T\right),$$

which is equivalent, after exponentiation, to

$$n_{\mathrm{e}}\lambda_{\mathrm{e}}^3 \cdot n_{\mathrm{h}}\lambda_{\mathrm{h}}^3 = n_{\mathrm{p}}\lambda_{\mathrm{p}}^3 e^{-\beta\epsilon}$$

(e) At a high temperature T, find the density n_{p} of excitons, as a function of the total density of excitations $n \approx n_{\mathrm{e}} + n_{\mathrm{h}}$.

The equilibrium condition yields

$$n_{\mathrm{p}} = n_{\mathrm{e}} n_{\mathrm{h}} \frac{\lambda_{\mathrm{e}}^3 \lambda_{\mathrm{h}}^3}{\lambda_{\mathrm{p}}^3} e^{\beta\epsilon}$$

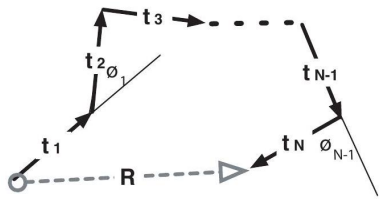
At high temperature, $n_{\mathrm{p}} \ll n_{\mathrm{e}} = n_{\mathrm{h}} \approx n/2$, and

$$n_{\mathrm{p}} = n_{\mathrm{e}} n_{\mathrm{h}} \frac{\lambda_{\mathrm{e}}^3 \lambda_{\mathrm{h}}^3}{\lambda_{\mathrm{p}}^3} e^{\beta\epsilon} = \left(\frac{n}{2}\right)^2 \frac{h^3}{\left(2\pi k_B T\right)^{3/2}} \left(\frac{m_{\mathrm{e}} + m_{\mathrm{h}}}{m_{\mathrm{e}} m_{\mathrm{h}}}\right)^{3/2} e^{\beta\epsilon}.$$

13.12.4 Problems about Polymers

Kardar.prt-2.12 Semi-flexible polymer

Semi-flexible polymer in two dimensions Configurations of a model polymer can be described by either a set of vectors $\{\mathbf{t}_i\}$ of length a in two dimensions (for $i = 1, \cdots, N$), or alternatively by the angles $\{\phi_i\}$ between successive vectors, as indicated in the figure below.



The polymer is at a temperature T, and subject to an energy

$$\mathcal{H} = -\kappa \sum_{i=1}^{N-1} \mathbf{t}_i \cdot \mathbf{t}_{i+1} = -\kappa a^2 \sum_{i=1}^{N-1} \cos\phi_i$$

where κ is related to the bending rigidity, such the probability of any configuration is proportional to $\exp\left(-\mathcal{H}/k_B T\right)$.

(a) Show that $\langle \mathbf{t}_m \cdot \mathbf{t}_n \rangle \propto \exp(-|n-m|/\xi)$, and obtain an expression for the persistence length $\ell_p = a\xi$. (You can leave the answer as the ratio of simple integrals.)

In terms of the angles, the dot product can be written as

$$\mathbf{t}_m \cdot \mathbf{t}_n = a^2 \cos\left(\phi_m + \phi_{m+1} + \cdots + \phi_{n-1}\right) = a^2 \Re e^{i(\phi_m + \phi_{m+1} + \cdots + \phi_{n-1})}.$$

Note that the angles $\{\phi_n\}$ are independent variables, distributed according to the Boltzmann weight

$$p\left[\{\phi_n\}\right] \propto \prod_{n=1}^{N-1} \exp\left(\frac{\kappa a^2}{k_B T} \cos\phi_n\right).$$

Hence the average of the product is the product of averages, and

$$\langle \mathbf{t}_m \cdot \mathbf{t}_n \rangle = a^2 \Re \prod_{k=m}^{n-1} \left\langle e^{i\phi_n} \right\rangle = a^2 \left[\frac{\int d\phi \cos\phi e^{\frac{\kappa a^2}{k_B T} \cos\phi}}{\int d\phi e^{\frac{\kappa a^2}{k_B T} \cos\phi}} \right]^{|n-m|}.$$

The persistence length is thus given by

$$\ell_p = \frac{a}{\ln\left[\int d\phi e^{\frac{\kappa a^2}{k^2 T} \cos\phi} / \int d\phi \cos\phi e^{\frac{\kappa a^2}{k^2 T} \cos\phi}\right]}.$$

(b) Consider the end-to-end distance $\mathbf{R}$ as illustrated in the figure. Obtain an expression for $\left\langle R^2 \right\rangle$ in the limit of $N \gg 1$.

Using $\mathbf{R} = \sum_{n=1}^{N-1} \mathbf{t}_n$, we obtain

$$\left\langle R^2 \right\rangle = \sum_{m,n} \langle \mathbf{t}_m \cdot \mathbf{t}_n \rangle = \sum_{m,n} a^2 e^{-|n-m|/\xi}$$

The above sum decays exponentially around each point. Ignoring corrections from end effects, which are asymptotically negligible for $N \to \infty$, we obtain

$$\left\langle R^2 \right\rangle \simeq a^2 N \left[1 + 2\frac{e^{-1/\xi}}{1 - e^{-1/\xi}}\right] = a^2 N \coth\frac{1}{2\xi}.$$

(c) Find the probability $p(\mathbf{R})$ in the limit of $N \gg 1$.

Since $\mathbf{R} = \sum_{n=1}^{N-1} \mathbf{t}_n$, we can use the central limit theorem to conclude that in the limit of $N \to \infty$, the probability distribution $p(\mathbf{R})$ approaches a Gaussian form. Thus, we just need to evaluate the mean and variance of $\mathbf{R}$. Since the mean $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$ by symmetry, the variance is equal to $\left\langle R^2 \right\rangle$ calculated in part (b). Noting that in two dimensions, $\left\langle R_x^2 \right\rangle = \left\langle R_y^2 \right\rangle = \left\langle R^2 \right\rangle / 2$, the properly normalized Gaussian form is

$$p(\mathbf{R}) = \frac{1}{\pi \left\langle R^2 \right\rangle} \exp\left[-\frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{R}}{\left\langle R^2 \right\rangle}\right]$$

(d) If the ends of the polymer are pulled apart by a force $\mathbf{F}$, the probabilities for polymer configurations are modified by the Boltzmann weight $\exp\left(\frac{\mathbf{F}\cdot\mathbf{R}}{k_BT}\right)$. By expanding this weight, or otherwise, show that

$$\langle\mathbf{R}\rangle = K^{-1}\mathbf{F} + \mathcal{O}\left(F^3\right)$$

and give an expression for the Hookian constant K in terms of quantities calculated before.
- Let us indicate by $\langle..\rangle_0$ averages taken for $\mathbf{F}=0$. Then the average of $\mathbf{R}$ at finite $\mathbf{F}$ is given by

$$\langle\mathbf{R}\rangle = \frac{\left\langle\mathbf{R}e^{\beta\mathbf{F}\cdot\mathbf{R}}\right\rangle_0}{\left\langle e^{\beta\mathbf{F}\cdot\mathbf{R}}\right\rangle_0},$$

where $\beta = 1/(k_BT)$. The exponential factors can now be expanded in powers of F. Noting that zero-force averages of odd powers of R are zero by symmetry, we obtain

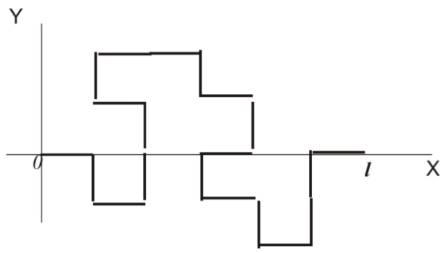
$$\langle R_\mu\rangle = \beta F_\nu \langle R_\nu R_\mu\rangle_0 + \mathcal{O}\left(F^3\right)$$

By symmetry $\langle R_\nu R_\mu\rangle_0 = \delta_{\mu\nu}\left\langle R^2\right\rangle_0/2$, where $\left\langle R^2\right\rangle_0$ is the zero-force expression calculated in the previous part. Thus,

$$\langle\mathbf{R}\rangle = K^{-1}\mathbf{F} + \mathcal{O}\left(F^3\right), \quad \text{with} \quad K = \frac{2k_BT}{\left\langle R^2\right\rangle_0}.$$

Арсеев-2021.2 Полимер

Рассмотрим следующую модель полимера. Полимер состоит из звеньев (палочек), которые соединяют непрерывным образом узлы квадратной решетки. Длина звена a, общее число звеньев N, концы полимера лежат на оси X, расстояние между концами l. При этом $N \gg 1$, $\frac{l}{a} \gg 1$, $N \gg \frac{l}{a}$, число звеньев в направлении Y тоже всегда считается большим.
Оценить свободную энергию F такого полимера при фиксированной длине l и найти силу упругости как $\frac{\partial F(l)}{\partial l}$.



Solution

Нужно записать формулу для числа состояний, потом максимально грубо аппроксимировать, это самое сложное, а дальше всё по шаблонам.

Обозначим через $n_\rightarrow$ число элементов, повернутых вправо, через $n_\leftarrow$ – повёрнутых влево, через $n_\uparrow$ – повёрнутых вверх, через $n_\downarrow$ – повёрнутых вниз. Выразим через эти числа расстояние между концами цепочки l и число звеньев:

$$l = (n_\rightarrow - n_\leftarrow)a, \quad N = n_\rightarrow + n_\leftarrow + n_\uparrow + n_\downarrow \tag{24}$$

Условие того, что концы полимера лежат на оси X:

$$n_\uparrow = n_\downarrow \tag{25}$$

При помощи 3 соотношений можно выразить все числа через $n_\rightarrow$, N, l:

$$n_\leftarrow = n_\rightarrow - \frac{l}{a}, \quad n_\uparrow = n_\downarrow = \frac{N}{2} + \frac{l}{2a} - n_\rightarrow \tag{26}$$

Поскольку все числа неотрицательны, то на $n_\rightarrow$ накладываются условия:

$$\frac{l}{a} \le n_\rightarrow \le \frac{N}{2} + \frac{l}{2a} \tag{27}$$

В отличие от одномерного аналога, это число не задано. Число конфигураций с одним и тем же $n_\rightarrow$:

$$\Omega_{n_\rightarrow} = \frac{N!}{n_\rightarrow! n_\leftarrow! n_\uparrow! n_\downarrow!} \tag{28}$$

Число состояний с фиксированными l, N:

$$\Omega = \sum_{n_\rightarrow = \frac{l}{a}}^{\frac{N}{2}+\frac{l}{2a}} \frac{N!}{n_\rightarrow! n_\leftarrow! n_\uparrow! n_\downarrow!} = \sum_{n_\rightarrow = \frac{l}{a}}^{\frac{N}{2}+\frac{l}{2a}} \frac{N!}{n_\rightarrow! (n_\rightarrow - \frac{l}{a})! ((\frac{N}{2} + \frac{l}{2a} - n_\rightarrow)!)^2} \tag{29}$$

Пусть $n := n_\rightarrow$. Найдём максимальное слагаемое в этой сумме.

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \tag{30}$$

$$\begin{aligned} n! \left(n - \frac{l}{a}\right)! \left(\left(\frac{N}{2} + \frac{l}{2a} - n\right)!\right)^2 = \\ = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi \left(n - \frac{l}{a}\right)} \left(\frac{n - \frac{l}{a}}{e}\right)^{n - \frac{l}{a}} 2\pi \left(\frac{N}{2} + \frac{l}{2a} - n\right) \left(\frac{\frac{N}{2} + \frac{l}{2a} - n}{e}\right)^{N + \frac{l}{a} - 2n} = \\ = 4\pi^2 \frac{n^{n+\frac{1}{2}}}{e^N} \left(n - \frac{l}{a}\right)^{n - \frac{l}{a} + \frac{1}{2}} \left(\frac{N}{2} + \frac{l}{2a} - n\right)^{N + \frac{l}{a} + 1 - 2n} \end{aligned} \tag{31}$$

Максимальному слагаемому соответствует минимальный знаменатель:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n} \left(n^{n+\frac{1}{2}} \left(n - \frac{l}{a}\right)^{n - \frac{l}{a} + \frac{1}{2}} \left(\frac{N}{2} + \frac{l}{2a} - n\right)^{N + \frac{l}{a} + 1 - 2n}\right) = \\ = n^{n+\frac{1}{2}} \left(n - \frac{l}{a}\right)^{n - \frac{l}{a} + \frac{1}{2}} \left(\frac{N}{2} + \frac{l}{2a} - n\right)^{N + \frac{l}{a} + 1 - 2n} \left(\frac{1}{2n} + \frac{1}{2\left(n - \frac{l}{a}\right)} - \frac{1}{N + \frac{l}{2a} - n} - \right. \\ \left. - 2 \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{l}{2a} - n\right) + \ln \left(n - \frac{l}{a}\right) + \ln n\right) = 0 \end{aligned} \tag{32}$$

$$\frac{1}{2n} + \frac{1}{2\left(n - \frac{l}{a}\right)} - \frac{1}{N + \frac{l}{2a} - n} \approx 0,$$

$$2 \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{l}{2a} - n\right) = \ln \left(n - \frac{l}{a}\right) + \ln n \tag{33}$$

$$n \left(n - \frac{l}{a}\right) = \left(\frac{N}{2} + \frac{l}{2a} - n\right)^2 \tag{34}$$

$$n^2 - \frac{nl}{a} = \frac{N^2}{4} + \frac{l^2}{4a^2} + n^2 + \frac{Nl}{2a} - nN - \frac{ln}{a} \tag{35}$$

$$n_{\max} \equiv n_{\mathrm{m}} = \frac{\left(N + \frac{l}{a}\right)^2}{4N} = \frac{N}{4} + \frac{l}{2a} + \frac{l^2}{4a^2 N} \overset{\frac{l}{a} \ll N}{\approx} \frac{N}{4} + \frac{l}{2a} \tag{36}$$

$$\begin{aligned} \Omega \approx \frac{N!}{n_{\mathrm{m}}! (n_{\mathrm{m}} - \frac{l}{a})! ((\frac{N}{2} + \frac{l}{2a} - n_{\mathrm{m}})!)^2} = \frac{N!}{(\frac{N}{4} + \frac{l}{2a})! (\frac{N}{4} - \frac{l}{2a})! (\frac{N}{4}!)^2} \approx \\ \approx \frac{\sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N}{\frac{\pi N}{2} \left(\frac{N}{4e}\right)^{\frac{N}{2}} \pi \left(\frac{N}{2e} - \frac{l}{ae}\right)^{\frac{N}{4} - \frac{l}{2a} + \frac{1}{2}} \left(\frac{N}{2e} + \frac{l}{ae}\right)^{\frac{N}{4} + \frac{l}{2a} + \frac{1}{2}}} = \\ = \frac{2^{N + \frac{3}{2}} N^{\frac{N-1}{2}}}{\pi^{\frac{3}{2}} e \left(\frac{N}{2} - \frac{l}{a}\right)^{\frac{N}{4} - \frac{l}{2a} + \frac{1}{2}} \left(\frac{N}{2} + \frac{l}{a}\right)^{\frac{N}{4} + \frac{l}{2a} + \frac{1}{2}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S = k_B \ln \Omega = k_B \left(\left(N + \frac{3}{2}\right) \ln 2 + \frac{N-1}{2} \ln N - \frac{3}{2}\pi - 1 - \left(\frac{N}{4} - \frac{l}{2a} + \frac{1}{2}\right) \ln \left(\frac{N}{2} - \frac{l}{a}\right) - \right. \\ \left. - \left(\frac{N}{4} + \frac{l}{2a} + \frac{1}{2}\right) \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{l}{a}\right)\right) \end{aligned} \tag{37}$$

$$F = E - TS = -TS \tag{38}$$

$$F = kT\left(-\frac{N\ln N}{2} + \left(\frac{N}{4} - \frac{l}{2a}\right)\ln\left(\frac{N}{2} - \frac{l}{a}\right) + \left(\frac{N}{4} + \frac{l}{2a}\right)\ln\left(\frac{N}{2} + \frac{l}{a}\right)\right) \tag{39}$$

$$f = -\frac{\partial F}{\partial l} = kT\left(\frac{\frac{N}{2}+\frac{l}{a}}{a(\frac{l}{a}+\frac{N}{2})} - \frac{\frac{N}{2}-\frac{l}{a}}{a(\frac{N}{2}-\frac{l}{a})} + \frac{1}{2a}\ln\left(\frac{\frac{N}{2}+\frac{l}{a}}{\frac{N}{2}-\frac{l}{a}}\right)\right) \approx \frac{kT}{2a}\ln\left(\frac{\frac{N}{2}+\frac{l}{a}}{\frac{N}{2}-\frac{l}{a}}\right) \tag{40}$$

$$f = \frac{2kTl}{Na^2} \tag{41}$$

13.12.5 Problems about thermodynamics of unusual objects

Б-3.2.35 Термодинамика черной дыры

При учете квантовых эффектов черная дыра может не только поглощать, но и рождать частицы. Состав излучения зависит от массы черной дыры: для тяжелых черных дыр это в основном безмассовые частицы (фотоны, нейтрино, гравитоны), а в спектре легких черных дыр начинают присутствовать и частицы с ненулевой массой (электроны, позитроны и другие). Термодинамическое равновесие черной дыры может быть описано как состояние абсолютно черного тела, нагретого до температуры

$$T = \frac{\hbar\varkappa}{2\pi c} \quad \text{and} \quad \varkappa = \frac{GM}{R_g^2}.$$

Здесь $\varkappa$ - ускорение свободного падения на поверхности черной дыры, G - постоянная тяготения Ньютона, M - масса черной дыры и $R_g = 2GM/c^2$ - ее размер или гравитационный радиус. Предполагая, что излучение черной дыры в основном связано с испусканием фононов, оценить время жизни черной дыры массой M.

Solution

Суть решения в том, что

Полная интенсивность излучения фононов абсолютно черным телом площадью $4\pi R_g^2$ равна $4\pi R_g^2\sigma T^4$, где $\sigma = \pi^2/\left(60\hbar^3c^2\right)$ - постоянная Стефана-Больцмана. Потери массы черной дыры в процессе ее испарения даются уравнением баланса энергии:

$$-\frac{d}{dt}\left(Mc^2\right) = 4\pi R_g^2\sigma T^4 = \frac{1}{2^{10}}\frac{1}{15\pi}\frac{\hbar c^6}{G^2M^2}.$$

Время жизни черной дыры оказывается конечным и равным

$$\tau = 15\cdot 2^{10}\pi\frac{G^2}{\hbar c^4}\int_0^M M^2dM = 5\cdot 2^{10}\pi\frac{G^2M^3}{\hbar c^4} = \frac{320}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{M}{M_\rho}\right)^3 t_\rho.$$

Последнее равенство записано в планковских единицах массы $M_p = (\hbar c/8\pi G)^{1/2}$ и времени $t_p = \left(\hbar G/c^5\right)^{1/2}$.

(??? analyze, if it is big or not???)

Part VII
Advanced Problems for Practice

13.13 Problems on the Laws of Thermodynamics

13.13.1 Problems about Mathematical Introduction

1.1. Доказать, что если каждая из трех переменных A, B, C является дифференцируемой функцией двух других, рассматриваемых каю независимые, то:
а)

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -1$$
$$\left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B = \frac{1}{(\partial C/\partial A)_B}$$

б)

Solution

Пусть функциональная зависимость A от B и C выражается соотношением $f(A, B, C) = 0$; тогда

$$\left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)_{B,C} dA + \left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)_{A,C} dB + \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_{A,B} dC = 0$$

Если A - постоянная, то имеем отсюда

$$\left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)_{A,C} \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A = -\left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)_{A,B}$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A = -\frac{(\partial f/\partial C)_{A,B}}{(\partial f/\partial B)_{A,C}}$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -\frac{(\partial f/\partial A)_{B,C}}{(\partial f/\partial C)_A, B}$$
$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C = -\frac{(\partial f/\partial B)_A, C}{(\partial f/\partial A)_{B,C}}$$

Перемножение этих трех уравнений дает

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -1$$

Меняя местами A и C во втором из этих соотношений, получаем

$$\left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B = \frac{1}{(\partial C/\partial A)_B}$$

• P. T. Landsberg, Department of Applied Mathematics and Mathematical Physics, University College, Cardiff.
1.2. а) Проинтегрировать дифференциальные формы

$$du \equiv dx + dy$$
$$dv \equiv x(dx + dy)$$

по следующим двум траекториям на плоскости:
(I) прямые линии $(x_1, y_1) \to (x_2, y_1) \to (x_2, y_2)$;
(II) прямые линии $(x_1, y_1) \to (x_1, y_2) \to (x_2, y_2)$.
$P(x_1, y_1), Q(x_2, y_2)$ - две точки и $x_1 \neq x_2, y_1 \neq y_2$.
Показать, что

$$\int\limits_{(\mathrm{I})} du = \int\limits_{(\mathrm{II})} du = u(Q) - u(P)$$

где $u = x + y$ и и

$$\int\limits_{(\mathrm{I})} dv \neq \int\limits_{(\mathrm{II})} dv$$

обсудить результат.

[Мы будем обозначать дифференциальные формы с такими свойствами через v вместо dv и называть их неполными дифференциалами, в то время как du - полный дифференциал. В соотношениях типа $du(x, y, ...) = g(x, y, ...)\ v(x, y, ...)$ функция $g(x, y, ...)$ называется интегрирующим множителем.]
б) Показать, что если форма

$$dF = X(x, y)dx + Y(x, y)dy$$

является полным дифферендиалом, то

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$$

в) Пфафффова форма имет общий вид

$$dv(\text{ или } v) = \sum_{j=1}^{n} X_j\,(x_1, x_2, ..., x_n)\,dx_j$$

(т. е. dv может быть полным или неполным дифференциалом).
Показать, что при $n = 2$, если X_j - однозначные, непрерывные и дифференцируемые функции, v всегда имеет интегрирующий множитель при условип, что функция X_2 не равна нулю в рассматриваемой области изменения переменных.
г) Убедиться, что пфаффова форма при $n = 3$ не всегда имеет интегрирующий множитель; для этого рассмотреть выражение $v = xdy + kdz$, где k - не равная нулю константа.

Solution

а) Имеем

$$\int\limits_{(\mathrm{I})} (dx + dy) = (x_2 - x_1) + (y_2 - y_1)\,,$$

$$\int\limits_{(\mathrm{II})} (dx + dy) = (y_2 - y_1) + (x_2 - x_1)\,.$$

Эти два линейных интеграла имеют одинаковые значения, а именно

$$u(Q) - u(P) = (x_2 + y_2) - (x_1 + y_1)$$

С другой стороны,

$$\int\limits_{(\mathrm{I})} dv = \frac{1}{2}\left(x_2^2 - x_1^2\right) + x_2\,(y_2 - y_1)$$

$$\int\limits_{(\mathrm{II})} dv = x_1\,(y_2 - y_1) + \frac{1}{2}\left(x_2^2 - x_1^2\right)$$

Эти два ревультата оказываются неодинаковыми; следовательно, не существует такой бункции $v(x, y)$, для которой приведенную в условиях задачи дифференциальную форму dv можно рассматривать как ее полный дифференцнал, так как в противном случае оба интеграла должны давать $v(Q) - v(P)$.
В рассматриваемом случае v, хотя и не является полным дифференциалом, имеет интегрирующий множитель, т. в. существует функция $g(x, y)$, преобразующая v в полный дифференциал

$$dF = gv.$$

Если существует один интегрирующий множитель, то существует бесконечно много интегрирующих множителей, и простейшим из них в рассматриваемом случае является функдия

$$g = \frac{1}{x}; \quad \text{тогда} \quad dF = g.dv = dx + dy$$

б) Для полного дифференциала справедливо соотношение

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy = Xdx + Ydy$$

так что

$$\frac{!\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$$

в) Пусть

$$\mathrm{d}f = Xdx + Ydy$$

где X, Y - непрерывные, дифффферендируемые и однозначные функции независимых переменных x, y. Это ограничение на X
и Y вместе с условием $Y \neq 0$ означает, что уравнение

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{X}{Y}$$

пмеет решение вида

$$F(x,y) = C, \quad \text{т. е.} \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy = 0$$

где C - постоянная.
Сравнивая коффициенты в уравнениях $f = 0$ и $dF = 0$, получаем

$$\frac{1}{X}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{Y}\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \equiv g(x,y)$$

Следоватльно,

$$g\ \mathrm{d}f = gXdx + gYdy = dF$$

и $\mathrm{d}f$ имеет интегрирующий множитель $g(x,y)$.
г) Положім $v(x,y,z) \equiv xdy + kdz = g(x,y,z)dF$. Тогда

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} = 0, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{x}{g}, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{k}{g}$$

Из пункта «б» следует, что

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = 0 = \frac{1}{g} - \frac{1}{g^2}\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y,z}$$
$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial z} = 0 = -\frac{k}{g^2}\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y,z}$$
$$\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial z} = -\frac{x}{g^2}\left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{x,y} = -\frac{k}{g^2}\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x,z}$$

Ограничнная функция $g(x,y,z)$ не может удовлетворять этим уравнениям.

13.13.2 Problems about Quasi-Static Processes

1.3. Для газов и других простых веществ возможными переменными являются давление p, объем v и эмпирическая температура t. Они связаны уравнением состояния, так что только две из этих трех переменных являются независимыми. Элементарное количество тепла, полученное пр квазистатическом процессе, может быть выражено следующими эквивалеитными способами:

$$\mathrm{d}Q = C_v dt + l_v dv = C_p dt + l_p dp = m_v dv + m_p dp$$

где коэффициенты, которые сами могут зависеть от p, v и t, являются величинами, характерными для данного газа или жидкости. Термин эмпирическая температура относится к произвольной

• Процессы, состоящие из множества равновесных состояний.

шкале и применяется для отличия от абсолютной температуры, обозначаемой через T.

Доказать, что выполняются следующие соотношения:
а) $m_v = \frac{l_v C_p}{C_p - C_v}, \quad m_p = -\frac{l_p C_v}{C_p - C_v}, \quad \frac{m_v}{l_v} + \frac{m_p}{l_p} = 1$
б) $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = -\frac{C_p - C_v}{l_p}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \frac{C_p - C_v}{l_v}.$
в) Пояснить физический смыст коэффициентов в выражеши для $\mathrm{d}Q$.

Solution

а) Из первых двух выражений для Q получается уравнение для dt :

$$(C_p - C_v)\, dt = l_v dv - l_p dp$$

Подставляя теперь dt во второе выражение для Q, имеем

$$\mathrm{d}Q_j = \frac{l_v C_p}{C_p - C_v} dv + \left(l_p - \frac{l_p C_p}{C_p - C_v}\right) dp$$

Сравнение с последним приведенным в условиях выражениел для Q приводит к искомому результату.
б) Искомый результат получается сразу из первого уравнения в п. «а».
в) C_v - ноличество тепла, необходимое для увеличения эмпирической температуры на единицу при постоннном объеме, называемое также теплоемкостью при постоянном объеме; l_p - количество тепла, необходимое для увеличения давления на единицу измерения при постоянной температуре, называемое иногда скрытой теплотой увеличения давления. Другие коэффициенты могут быть объяснены аналогично.
1.4. Пусть

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$$

• коэфбичиент объемного расширения при постоянном давлении, п пусть

$$K_t \equiv -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t$$

• изотермическая сжимаемость газа или жидкости (используются обозначения задачи 1.3).
а) Показать, что коэффициент Гронайзена $\Gamma \equiv \alpha_p v / K_t C_v$ для вещества удовлетворяет соотношению

$$\Gamma = \frac{v(\partial p/\partial t)_v}{C_v}$$

б) Показать, что отношение теплоемкостей $\gamma \equiv C_p / C_0$ удовлетворяет соотношениям

$$\gamma = \frac{(\partial p/\partial v)_a}{(\partial p/\partial v)_t}$$
$$\frac{1}{\gamma - 1} = \frac{(\partial v/\partial t)_a}{(\partial v/\partial t)_p}$$
$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} = \frac{(\partial p/\partial t)_a}{(\partial p/\partial t)_v}$$

где $(...)_a$ обозначает величину, определенную для квазистатического адиабатического процесса, т. е. при $\mathrm{d}Q = 0$.
в) Доказать, что

$$\frac{K_t}{K_a} = \gamma$$

где K_a - адиабатическая сжимаемость.
г) Рассматривая $d(\ln v)$, показать, что

$$\left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial p}\right)_t = -\left(\frac{\partial K_t}{\partial t}\right)_p$$

Solution

а) В соответствии с задачей 1.1, п. «а» имеем

$$\Gamma = -\frac{v(\partial v/\partial t)_p(\partial p/\partial v)_t}{C_v} = \frac{v(\partial p/\partial t)_0}{C_v}$$

б) Из уравнения приведенного в задаче 1.3, п, «а», имем

$$\begin{array}{ll} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_a = -\frac{m_v}{m_p} = \frac{C_p l_v}{C_v l_p}, & \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = \frac{l_v}{l_p} \\ \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_a = -\frac{C_v}{l_v}, & \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \frac{C_p}{m_v} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_a = -\frac{C_p}{l_v}, & \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{C_p - C_v}{l_p} \end{array}$$

Возьмем теперь отношения величин, стоящих в левом столбце, к соответствующим величинам в правом столбде. Первая пара сразу дает выражение для γ. Вторая пара дает

$$-\frac{C_v m_v}{C_p l_v} = -\frac{C_v}{C_p}\frac{C_p}{C_p - C_v} = -\frac{1}{\gamma - 1}$$

где использованы выражения, приведенные в задаче 1.3, п. «а». Третья пара приводит к выражению для $\gamma/(\gamma - 1)$.
в) Искомый результат следует из п. «б».
г) В качестве независимых переменных следует выбрать t и p. Вид уравнения, которое следует доказать, наводит на мысль, что можно воспользоваться методом, описанным в задаче 1.2, п. «б». Поскольку, согласно условиям, мы должны рассмотреть $d(\ln v)$,
можно написать

$$d(\ln v) = \frac{1}{v}dv = \frac{1}{v}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t dp\right]$$

Эта величина равна $\alpha_p dt - K_t dp$, и мы действительно можем применить метод, использованный в задаче 1.2, п. «б».

13.13.3 Problems about the First Law of Thermodynamics

1.5. Согласно первому закону термодинамики, существует такая функция U, называемая внутренней энергией, что для газов или подобных веществ в дополнение к первому уравнению задачи 1.3 справедливо соотношение

$$Q = dU + pdv$$

где p - давление и pdv - механическая работа, производимая системой.
а) Показать, что дифференциальное выражение для работы $dW = pdv$ не является полным дифференциалом.
б) Доказать, что для коэффициента Грюнайзена (см. задачу 1.4) справедливо выражение

$$\Gamma = \frac{v}{(\partial U/\partial p)_v} = \frac{v}{m_p}$$

в) Найти наиболее общее уравнение состояния газа, для которого коаффициент Грюнайзена не зависит от давления.

Solution

а) Замечая, что у нас имеются две нзависимые переменные, можем написать

$$W = pdv + xdy$$

где $x = 0$ и $y = T$ или $y = p$. Если бы величина W была полным дифференциалом, то мы имели бы

$$\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_0 = \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_y = 0$$

Если теперь положить $y = p$, то получим $1 = 0$; следовательно, W не является полным дифференциалом .
б) Из выражения

$$\mathrm{d}Q = dU + pdv = C_v dt + l_v dv = m_v dv + m_p dp$$

находим

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = m_p$$

См. примечание редактора перевода в конце главы. Прим. ред.
Подставляя эти соотношенияя в выражение, полученное в задаче 1.4, I. «а», получаем

$$\Gamma = \frac{v(\partial p/\partial t)_v}{C_v} = \frac{v}{(\partial U/\partial p)_v} = \frac{v}{m_p}$$

в) Интегрируя результат п. «б», находим искомое уравнени состояния газа

$$U = \frac{1}{\Gamma(v)}[pv + f(v)]$$

где Γ п f могут быть функциям объема и f/Γ - постоянная интегрирования по p. Уравнение состояния твердого тела иногда выбирается именно в этом виде:

$$pv = \Gamma(v)U(v,T) - f(v)$$

1.6. Показать, что
а)

$$m_p = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v$$
$$m_v = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p + p$$
$$\left(\frac{\partial m_p}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial m_v}{\partial p}\right)_v - 1$$

б)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$$

в)

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$$

Solution

а) Из соотношения

$$\mathrm{d}Q = dU + pdv = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p + p\right]dv + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v dp$$

находим

$$m_p = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v$$
$$m_v = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p + p$$

Диффренцируя, получаем

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial p} = \left(\frac{\partial m_p}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial m_v}{\partial p}\right)_v - 1$$

б) Выберем в качестве независимых переменных (v,t) и (p,t), поскольку нам может потребоваться замена одной прменной
двумя другими. Имеем

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t dv + \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v dt =$$
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t \left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t dp + \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt\right] + \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v dt =$$
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v\right] dt$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$$

в) Из первых уравнений задач 1.3 и 1.5 находим

$$\mathrm{d}Q = C_p dt + l_p dp = dU + pdv$$

откуда

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$$

Комбинируя это выражение с соотношением, доказанным в п. «б», и с выралением $C_v = (\partial U/\partial t)_v$, приходим к искомому результату.

13.13.4 Problems about the Second Law of Thermodynamics

1.7. Согласно второму закону термодинамики, обратная абсолютная температура $1/T$ является интегрирующим множителем для QQ; получающаяся в результате функция состояния называется энтропией S, так что для квазистатических процессов $\delta S = dQ/T$. Это дополняет соотношения, приведенные в начале задач 1.3 п 1.5 . Используя эти соотношения, где в качестве эмпирической температуры следует выбрать абсолютную температуру как наиболее удобную, установить следующие результаты. [Заметим, что для квазистатического адиабатического продесса энтропия постоянна.]
а) Рассматривая соотношения $dU = TdS - pdv$, $\dot{} \equiv d(U - TS), dH \equiv d(U + pv)$ пи $dG \equiv d(U + pv - TS)$, получить соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_T$$

[Здесь F - свободная энергия, П - энтальпия (тепловая функция) и G - термодинамический потенциал Гиббса .]
б)

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v, \quad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$
$$l_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad l_p = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$
$$m_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v, \quad m_0 = T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p$$

в) $l_p m_v = -TC_p, \quad l_v m_p = TC_v, l_v l_p = -T\left(C_p - C_v\right)$.
г) Имея в виду эти и предыдущие соотношения, указать, какие из шести функций C, l, m следует использовать как независимые величины, через которые могут быть выражены остальные.

---

01) Употребляемые в оригинале термины «свободная энергия Гельмгольца» и "свободная энергия Гиббса» при переводе заменены на общепринятые в советской литературе. - Прим. ред.

Solution

а) Применяя процедуру, указанную в задаче 1.2, п. «б», к уравнению для dU, приходим к первому искомому результату. Затем этот же метод можно применить к выражению

$$d(U - TS) = dU - TdS - SdT = -pdv - SdT$$

Это дает последнее искомое соотношение. Два оставшихся результата получаются аналогично.
б) Эти результаты неносредственно следуют из уравнения, приведенного в начале задачи 1.3, за исключением выражений для l_v и l_p, для установления которых нужны, кроме того, соотношения Максвелла. Например, из соотношения $TdS = C_v dT + l_v dv$ следует

$$l_0 = T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

в) Имем из п. «б»

$$l_p m_v = -T^2\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -TC_p$$

$$l_v m_p = T^2\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = TC_v$$

В задаче 1.3, п. «а» было показано, что

$$\frac{m_v}{l_v} + \frac{m_p}{l_p} = 1$$

Подставляя новые соотношения для m_v и m_p, получающиеся из второго закона, приходим к искомому результату

$$-\frac{TC_p}{l_p l_v} + \frac{TC_v}{l_v l_p} = 1$$

г) Выберем l_v и теплоемкости. Для других величин имеем

$$m_p = \frac{TC_v}{l_v} \quad (\text{ см. п. «в»}) ,$$

$$m_v = \frac{l_v C_p}{C_p - C_v} (\text{ см. результат задачи 1.3}),$$

$$l_p = -\frac{C_p - C_v}{l_v} T (\text{ см. п. «в»}).$$

1.8. В обозначениях задачи 1.4 получить следующие результаты:
а)

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = Tv\frac{\alpha_p^2}{K_T}$$

б)

$$K_T - K_a = Tv\frac{\alpha_p^{\leftarrow}}{C_p}$$

в) Используя задачу 1.5, показать, что при адиабатическом квазистатическом процессе величина

$$T\exp\left[\int_{v_0}^{p} \Gamma d(\ln v)\right]$$

для простого газа остается постоянной; здесь Г - коэффициент Грюнайзена, введенный в задаче 1.4, и v_0 - удельный объем.

Solution

а) Из соотношения $C_v dT + l_v dv = C_p dT + l_p dp$ следует, что

$$C_p - C_v = l_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

где ислользован результат задачи 1.7, п. «б». Это первое уравнение. Применяя теперь тождество задачи 1.1, п. «б», можно написать

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -T \left(v\alpha_p\right)^2 \left(-\frac{1}{vK_T}\right)$$

б) Из задачи 1.4, п. «в» имеем $K_T/K_a = \gamma = C_p/C_v$. Следовательно, из п. «а»

$$\left(K_T - K_a\right) C_p = K_T \left(1 - \frac{C_v}{C_p}\right) C_p = Tv\alpha_p^2$$

в) В задаче 1.5 было показано, что $\Gamma = v/m_p$. Но, согласно задаче 1.7, г. «б», имеем в соответствии с вторым законом

$$m_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_0 = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S$$

Следовательно, для адиабатического процесса

$$\Gamma d(\ln v) + d(\ln T) = 0$$

откуда следует, что величина

$$T \exp\left[\int \Gamma d(\ln v)\right]$$

постоянна.

13.13.5 Problems about Simple Ideal Gases

1.9. а) Получить следующие результаты:

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_D$$
$$p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

б) Закон Джоуля для газа илш жидкости гласит, что $(\partial U/\partial v)_T = 0$. Исходя из результата п. «а» и используя закон Джоуля, показать существование фуннции объема $f(v)$, такой, что

$$pf(v) = T$$

в) Газ, подчиняющийся уравнению состояния $pv = AT$, где A - постоянная, называется идеальным ълассическим газом. Исходя из соотношений, приведенных в п. «а», показать, что для пего справедлив закон Джоуля. Можно ли с помощью соотношения $p_v = At$, в котором используется эмпирическая температура t, вывести закон Джоуля?
г) Убедиться, что для идеального классического газа в обозначениях задачи 1.4 справедливы соотнотения

$$\alpha_p = \tfrac{1}{T}, \quad C_p - C_v = A$$
$$K_T = \tfrac{1}{p}, \quad \Gamma = \gamma - 1$$

д) Газ, удовлетворяющий уравнению состояния $pv = gU$, где g - постоянная, носит название идеального пвантового газа . Исходя из задачи 1.5, п. «б», показать, что для такой систеиы коэффиient Грюнайзена равен $\Gamma = g$ и, таним образом, является постоянным. [Это утверждение носит название закона Грюнайзена.]
е) Доказать, что идеальный классический газ с постоянной теплоемкостью C_p является идеальным квантовым газом, у кото [1)] Это макроскопическое определение было дано Ландсбергом [1]; см. также работы [2 − 4].
рого $g = \gamma - 1$ и $C_v = A/g$, при условии, что его внутренняя энергия обрацается в нуль при абсолютном нуле температуры.

Solution

а) Независимыми переменными являются v и T. Запишем уравнение, объединяющее первый и второй законы (основное уравнение термодинамики), в виде

$$dU = TdS - pdv$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT = T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT - pdv$$

Сравнивая коэффициенты при dv п используя соотношение Максвелла, находим искомый ревультат. Второй ревультат получается аналогично, если в качестве независимых переменных принять p и T и сравнивать козффициенты при dp.
б) Используя закон Джоуля, результат, полученный в п. «а», можно привестi к виду $p = T(\partial p/\partial T)_v$. Интегрирование этого выраяения при постоянном объеме приводит к соотношении $\ln p + \ln f = \ln T$, где величина $\ln f$ является постоянной интегрирования и, конечно, может зависеть от объема; таким образом, имеем $pf(v) = T$.
в) Результат п. «а» справедлив при использовании абсолютной температуры T в качестве независимой переменной и приводит для системы, удовлетворяющей уравнепию состояния $pv = At$, к соотношению

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \frac{dt}{dT} - p = T\frac{p}{t}\frac{dt}{dT} - p = p\left(\frac{d\ln t}{d\ln T} - 1\right)$$

Таким образом, если $t = T^m$, то

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right) = (m-1)p$$

т. е. закон Джоуля получается, только если $t = T$.
г) Значения величин α_p и K_T находим непосредственно из уравнения состояния $pv = AT$. Для вычисления разности $C_p - C_v$ можно использовать задачу 1.6, п. «в» вместе с соотношеиием $(\partial U/\partial v)_T = 0$ из п. «б» настоящей задачп. Это приводит к выражению

$$C_p - C_v = p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = A$$

Подстановка этих результатов в определение величины Γ, приведенное в задаче 1.4, дает

$$\Gamma = \frac{\alpha_p v}{K_T C_v} = \frac{v}{T}\frac{p}{C_v} = \frac{A}{C_v} = \frac{C_p - C_0}{C_v} = \gamma - 1$$

д) Если $pv = gU$, то в соответствии с рзультатом задачи 1.5, II. «б» инеем

$$\Gamma = \frac{v}{(\partial U/\partial p)_0} = g$$

е) Если теплоемкость C_p постоянна, то из п. «г» следует постоянство величин $C_v = C_p - A$ и $\gamma = C_p/C_v$. В соответствин с пг. «в» такой газ подчиняется закону Джоуля, так что функция $U(v,T)$ зависит только от T и $dU = C_v dT$; поэтому $U = C_v T +$ ÷ const. Так как U обращается в нуль при $T = 0$, констаита в этом вьражении равна нулю. Далее пз п. «г» имеем

$$C_v T = \frac{C_v AT}{C_p - C_v} = \frac{AT}{\gamma - 1} = \frac{pv}{\gamma - 1}$$

Отсюда следует сотношение

$$pv = (\gamma - 1)U$$

характернов для идеальных квантовых газов. Аналогично из соотномения

$$pv = gU = AT$$

вытекает

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{A}{g}$$

1.10. а) Газ, уравнение состояния которого имеет вид $pv = At$, где A - постоянная, испытывает квазистатический адиабатический процесс. Используя результат задачи 1.4, п. «б» и считая величину γ постоянной, установить следующие законы:

$$pv = B_1^\gamma, \quad tv^{\gamma-1} = B_2^{\gamma-1}, \quad \frac{'t}{p^{(\gamma-1)/\gamma}} = B_3$$

где B_i - постоянные. Показать, что

$$B_1^\gamma = AB_2^{\gamma-1} = A^\gamma B_3^\gamma$$

б) Предположим, что рассмтриваемый газ является идеальным нлассическим газом с постоянным значением γ, т. е. что в п. «а» выбирается абсолютная шкала температуры. Показать, что постоянные B_i могут быть выражены через энтропию S газа посредством соотношения вида

$$B_2 = A\exp\left(\frac{S}{A} - i\right)$$

где i - термодинамически неопределимая постоянная (но не $\sqrt{-1}$).
в) Газ, рассмотренный в п. «б», расширяется из начального состояния (T_1, v_1) в вакуум, так что его обтем возрастает до зна чения v_2. Получить выражение для увеличения нтропии ΔS и определить совершенную газом работу.

[В качестве постоянных в п. «а» целесообразно выбрать величины B_1^γ и $B_2^{\gamma-1}$, а не просто B_1 и B_2; см. задачу 1.23.]

Solution

а) Из задачи 1.4, п. «б», испольвуя соотношенпе $pv = {}'At$, получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_a = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = -\frac{\gamma At}{v^2} = -\frac{\gamma p}{v}$$

Следовательно, для квазистатического адиабатического продесса при постоянном γ имеем

$$\frac{dp}{p} = -\gamma\frac{dv}{v},\ \text{т. е. } pv^\gamma = B\gamma$$

где $B\gamma$ - постоянная интегрирования.
При тех же условиях имеем также

$$tv^{\gamma-1} = \frac{t}{pv}pv^\gamma = \frac{B_1^\gamma}{A} \equiv B_2^{\gamma-1}$$

Наконец,

$$\frac{t}{p^{(\gamma-1)/\gamma}} = \frac{tv^{\gamma-1}}{\left(pv^\gamma\right)^{(\gamma-1)/\gamma}} = \frac{B_1^\gamma/A}{B\gamma_1^{-1}} = \frac{B_1}{A} \equiv B_{3n}$$

Эти законы можно было бы получить и исходя из любого другого соотношения, установленного в задаче 1.4, п. «б».
б) Из первого и второго законов получаем соотношение

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdv) = \frac{1}{T}\left[C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + pdv\right]$$

Так как $(\partial U/\partial v)_T = 0$ (см. задачу 1.9, п. «в») и $p/T = A/v$, имеем

$$dS = C_v d\ln T + Ad\ln v = C_v d\ln\left(Tv^{\gamma-1}\right) =$$
$$= C_v(\gamma-1)d\ln\left(T^{1/(\gamma-1)}v\right) = Ad\ln\left(T^{1/(\gamma-1)}v\right)$$

Поскольку γ - постоянная величина, интегрирование дат

$$S = A\ln\left(T^{1/(\gamma-1)}v\right) - \ln\left(\frac{A^{-A}}{e^i}\right)$$

где последний член является постоянной интегрирования. Отсюда следут, что

$$B_2 = vT^{1/(\gamma-1)} = A\exp\left(\frac{S}{A} - i\right) = A\exp\left(\frac{S}{C_p - C_v} - i\right)$$
$$B_1 = A^{1/\gamma}B_2^{(\gamma-1)/\gamma} = A\exp\left(\frac{S}{C_p} - i\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)$$
$$B_3 = \frac{B_1}{A} = \exp\left(\frac{S}{C_p} - i\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)$$

в) Из п. «а» и «б» имеем $S = C_v\ln(pv^\gamma) + \text{const}$. Следовательно,

$$\Delta S = C_v \ln\left[\frac{p_2}{p_1}\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma}\right] = C_v \ln\left[\frac{T_2}{T_1}\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\nu-1}\right]$$

Так как выполняется закон Джоуля (см. задачу 1.9, п. «б»), то $U_1 = U_2$, т. е.

$$\int_0^{T_1} C_v dT = \int_0^{T_2} C_v dT$$

таті что $T_1 = T_2$. Отсюда следует, что
$\Delta S = C_v(\gamma - 1)\ln\frac{v_2}{v_1} = (C_p - C_v)\ln\frac{v_2}{v_1} = A\ln\frac{v_2}{v_1}$ (задача 1.9, п. «г»).
Работа гава при расширении в пустоту равна пулю, так как при этом он не преодолевает никакого сопротивления .
1.11. а) Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса имеет вия

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = At$$

где a, b, A - постоянные. На (p, v)-диграмме точки экстремумов функции в левой части для различных значений t образуют некоторую кривую. Найти уравнение этой кривой.
б) Показать, что максимум найденной в п. «а» кривой отвечает следующим значениям переменных:

$$v_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad t_c = \frac{8a}{27Ab}$$

так что $At_c/p_c v_s = 2,667$.

[Эта точка называется критической точкой.]
в) Показать, что уравнение Ван-дер-Ваальса может быть записано в виде

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau$$

где

$$\varphi = \frac{v}{v_c}, \quad \pi = \frac{p}{p_c}, \quad \tau = \frac{t}{t_c}$$

г) Иногда обпее уравнение состояния записывают в виде

$$pv = E_1 + E_2 p + E_3 p^2 + \ldots$$

где $E_1, E_2, E_3, \ldots$. являются функциями от t п называются соответственно первым, вторым, третьмм, ... вириальными коэффициентами.
[1] См. примечание редактора перевода в конце главы. - Прим. ред.
Пожазать, что при достаточно малых a и b второй вириальный коэффициент для газа Ван-дер-Ваальса приближенно определяется выраженисм

$$E_2 = b - \frac{a}{At}.$$

д) Темиература Бойля t_B определяется соотношением [д (pv) / $\partial p|_{p=0} = 0$, так что $E_2 = 0$, и состоянде газа приближенно описывается газовым законом Бойля (для малых $E_n, n \geqslant 3$) в окрестности этой температуры.
Показитт, что для газа Ван-дер-Ваальса

$$\frac{t_B}{t_c} = 3,375$$

е) Показать, что C_v для газа Ван-дер-Ваальса не завісит от объема.
ж) Показать, что при $v = v_c$

$$K_t = \frac{4b}{3A(t - t_c)}, \quad \alpha_p = \frac{2}{3(t - t_c)},$$

так что этн величины расходятся при $t = t_c$.

[Уравнение состояния считается здесь заданным. Близкое к рассматриваемому уравнение выводится с помощью статистической механики в задаче 9.7. Применяются различные определения вириальных коффициентов; наиболее часто применяемое определение дано в задаче 9.8. См. также задачу 10.1.]

Solution

а) Из уравнения состояния

$$p = \frac{At}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = -\frac{At}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

Таким образом, для экстремальных значений, обозначенных через i, имеем

$$\frac{v_i^3}{2a} = \frac{(v_i-b)^2}{At} = \frac{(v_i-b)^2}{(p_i + a/v_i^2)(v_i-b)}.$$

Следовательно, уравнение искомой кривой на (p, v)-диаграмме имеет вид

$$p_i = \frac{a}{v_i^2} - \frac{2ab}{v_i^3}$$

б) Полученная кривая имеет максимум, когда v_i удовлтворяет соотношению

$$-\frac{2a}{v_i^3} + \frac{6ab}{v_i^4} = \frac{2a}{v_i^4}(3b - v_i) = 0$$

Убедимся, что это действительно условие максимума; для этого рассмотрим вторую производную

$$\frac{d^2 p_i}{dv_i^2} = \frac{6a}{v_i^4} - \frac{24ab}{v_i^5} = \frac{6a}{v_i^4}\left(1 - \frac{4b}{v_i}\right)$$

В точке, в которой производная dp_i/dv_i равна нулю, эта величина отрицательна, что отвечает условию максимума. Следовательно, в точке максимума $v_c = 3b$ и $p_i = p_c$, так что

$$p_\mathrm{c} = \frac{a}{9b^2} - \frac{2ab}{27b^3} = \frac{a}{27b^2}$$

Подставляя это значение в уравнение Ван-дер-Ваальса, получаем теперь стедующее значение t_c:

$$At_c = \left(\frac{a}{27b^2} + \frac{a}{9b^2}\right)(3b - b) = \frac{8a}{27b}$$

в) Очевидный алгебраический результат.
г) Запишем

$$pv = At\left(1 + \frac{a}{pv^2}\right)^{-1}\left(1 - \frac{b}{v}\right)^{-1} \approx At - \frac{aAt}{pv^2} + \frac{bAt}{v}$$

Для малых a, b приближенное уравнение имеет вид $pv = At$. Используя это выражение в двух поправочных членах, получаем

$$pv \approx At - \frac{ap}{At} + bp, \quad \text{т. е.} \quad E_2 = b - \frac{a}{At}$$

д) $E_2 = 0$, сли $t = t_B = a/Ab$. Следовательно,

$$\frac{t_B}{t_c} = \frac{a}{Ab} \cdot \frac{27Ab}{8a} = \frac{27}{8} = 3,375$$

е) Каж показано в задаче 1.9, ш. «а»,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

Дифференцируя это уравнение по температуре при постоянном объеме, получаем

$$\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_v = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

Для газа Ван-дер-Ваальса правая часть обращается в нуль.
ж) Дифференцируя решение, полученное в п. «я», находпм

$$K_t = \frac{1}{[Avt/(v-b)^2] - (2a/v^2)}, \quad \alpha_p = \frac{AK_t}{v-\iota}$$

Полагая $c = v_c = 3b$ п используя значение для t_c, находим искомый результат.
1.12. а) Идеальный звантовый газ, уравнешие состояния которого, как указапо в задаче 1.9, п. «д», имеет вид $pv = gU$, обладает внутренней эпергией, удовлетворяющей уравнению

$$U = T\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v - \frac{v}{g}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$$

Получить этот результат (можно использовать решение задачи 1.9, п. «а») и убедиться, что этому уравнепию удовлетворяет репение вида

$$U = v^{-g} f\left(Tv^g\right)$$

где $f(x)$ - некоторая функция.
б) Пожазать, что если этот газ испытывает квазистатический адиабатический процесс, то следующие величины остаются постоянными:

$$pv^{1+g}, \quad Tv^g, \quad \frac{T}{p^{g/(g+1)}}$$

Solution

а) Из решения задачи 1.9, п. «а», имеем

$$p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$$

Умножая это выражение на v/g и используя соотношение $pv/g = U$, находим

$$U = T\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v - \frac{v}{g}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$$

Пусть $U = v^{-g} f\left(Tv^g\right)$; тогда, если $f'(z) \equiv df/dz$, имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = f'$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = -\frac{gU}{v} + \frac{gT}{v} f'$$

так что уравнение для U удовлетворяется.
б) Умножим $dS = T^{-1}(dU + pdv)$ на Tv^g, тогда

$$Tv^g dS = v^g\left(dU + \frac{gU}{v}dv\right) = d\left(Uv^g\right)$$

В соответствии с п. «а» правая часть равна $d\left[f\left(Tv^g\right)\right]$, откуда видно, что энтропия должна быть функцией только от Tvg. Следо вательно, при процессе, для которого энтропия постоянна, величина Tv^g таюже постоянна. Согласно п. «а», из постоянства величины Tv^g следует, что величина

$$Uv^g = \frac{1}{g_{\text{vis}}} pv^{1+g}$$

также постоянна. Дсля постоянную Tv^g на постоянную pv^{1+g}, находим новую пост янную для рассматриваемого адиабатического процесса: $T/p^{g/(1+z)}$.

Заметим, что входящая в аналогичпые адпабатические закопb для идеальнюго классического газа величина γ - отношение постоянных теплоемкостей - заменяется здрсь величиной 1 - g, как и следовало ожддать на осповании задачи 1.9, п. «е».
1.13. Политропным процессом с пожазателем n называется такой процесс, при котором величина pv^n остается постоянной .
а) Идеальный классический газ с постоянными теплоемкостями C_p, C_v совершает квазистатитеский процесс, для поторого $Q = CdT$, где C - некоторая юнстанта. Показать, что рас сматриваемый продесс являетьs политропным с показателем

$$n = \frac{C_1 - C}{C_v - C}$$

Показать далее, что в ходе рассматрнваемого процесса остаются постоянными следующие величины:

$$pv^n = B_1^n \quad Tv^{n-1} = \frac{B_1^n}{A}, \quad \frac{T}{p^{(n-1)/n}} = \frac{B_1}{A}$$

б) В каком смысле п. «а» является обобщением результата задачи 1.10, п. «а»?
в) Объяснить, почему теплоемкость C для шолитропного процесса может быть отрицательной.
г) Идеальный квантовый газ испытывает процесс, при котором $Q = bC_v dT$, где b - постоянная, тогда как теплоемю гь C_v не обязательно является постоянной. Показать, что вличина $Tv^{g/(1-b)}$ для такого процесса постоянна.

Solution

а) Лз основных уравнений задач 1.3 и 1.5 имеем

$$\mathrm{d}Q = dU + pdv = C_v dT + l_v dv$$

Нетрудно видеть, что

$$l_v = p + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$$

Поэтому для рассматриваемого процесса получаем

$$CdT = C_{\boldsymbol{v}} dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T\right] dv$$

Используя результат задачи 1.9, п. «в» о равенстве нулю производной $(\partial U/\partial v)_T$ и деля полученное выражение на T с учетом того, что $p'T = A/v = (C_p - C_v)/v$, находим

$$(C_v - C)\frac{dT}{T} + (C_p - C_v)\frac{dv}{v} = 0$$

При исполыовании приведенного в условиях определения показателя n это выражение принимает вид

$$\frac{dT}{T} + (n-1)\frac{dv}{v} = 0$$

так что если $B_2 = \mathrm{const}$, то

$$Tv^{n-1} = B_2^{n-1}$$

Отсюда следует, что другой константой является

$$B_1^n \equiv ATv^{n-1} = \frac{pv}{T}Tv^{n-1} = pv^n$$

такпм обрразом, газ совершает политронный процесс с показателем n. Последний результат вытекает из соотношения

$$\frac{T}{p^{(n-1)/n}} = \frac{Tv^{n-1}}{(pv^n)^{(n-1)/n}}$$

б) При $C = 0$ процесс является адиабатическим, тогда как при $C = \infty$ процесс изотермичесний; при этом шоказатель n равен соответственно γ и 1. Существуют и другие возможности, так как $-\infty \leqslant C \leqslant \infty$.
в) Из решешия п. «а» имеем

$$\mathrm{d}Q = dU + pdv = C_v dT + pdv$$

откуда $dU = C_D dT$. Из соотношений $pv^n = B_1^n, pv = AT$ также имеем

$$v^{1-n} = \frac{AT}{B_1^n}$$

Следовательно, элментарная работа, совершаемая идеальным классическим газом при политропном продессе, равна

0

• Детальное обсуждение политроп было проведено Цейнером [5]. Теория в основном разработана Эмденом в первой четверти нашего века. Ее применение к проблемам астрономии рассматривается в обзоре Милне [6]; тот обзор был перепечатан в сборнике [7].

$$\mathrm{d}W \equiv pdv = -p\frac{v^n}{n-1}\frac{A}{pv^n}dT = -\frac{A}{n-1}dT = -\frac{C_p - C_v}{n-1}dT$$

Отсюда

$$\mathrm{d}W = -\frac{\gamma-1}{n-1}C_v dT = -\frac{\gamma-1}{n-1}dU$$

Таким образом, если $1 < n < \gamma$, совершенная работа превышает уменьшение внутренней энергии газа. Следовательно, величина $Q = dU + \mathrm{d}W$ положительна, в то время как величина dT отрицательна. Далее, из соотношения

$$C = \frac{n-\gamma}{n-1}C_v$$

сразу видно, что при $1 < n < \gamma$ величина C действительно отрицательна.
г) В решении задачи 1.12, п. «б» было показано, что если $z \equiv Tv^g$, то $Uv^g = f(z)$, и, кроме того,

$$dS = z^{-1}df(z) = z^{-1}f'(z)dz = z^{-1}C_v dz$$

К последней форме записи мы приходим, замечая, что

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = Tv^g\left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)_v = z\cdot z^{-1}f'(z) = f'(z)$$

Происходящий процесс определяется соотношением $TdS = bC_v dT$, откуда

$$b\frac{dT}{T} = \frac{dS}{C_D} = \frac{dz}{z}$$

Интегрирование этого выражения показывает, что величина $2T^{-b} = T^{1-b}v^g$ является постоянной.
1.14. а) Если жидкость находится в равновесии с насыщенным паром, то давление в системе не зависит от объема, а зависит только от температуры. Исходя из соотношений Максвелла, приведенных в задаче 1.7, п. «а», показать, что при этих условиях справедливо уравнение

$$T\frac{dp}{dT} = \frac{\Lambda_T^{1+2}}{v_2 - v_1} \quad \text{(уравнение Клапейрона - Клаузиуса)},$$

где $\Lambda_T^{1\to 2}$ - ноличество тепла, необходимое для изотермического перехода массы m вещества из агрегатного состояния 1 в агрегатное состояние 2, и v_1 и v_2 - объемы, занимаемые веществом в двух агрегатных состояниях. [Если m - единица массы, то Λ скрытая теплота и v - удельные объемы.]
б) Показать, что увеличение давления повышает точку кипения и точку затвердевания нормальной жидкости, но что для воды увеличение давления понижает точку затвердевания.

Solution

а) При указанных условиях получаем

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta S}{\Delta v} = \frac{\Lambda_T^{\Lambda\to 2}}{v_2 - v_1}\frac{1}{T}$$

б) При $\Lambda > 0$ имеем

	Состояние 1	Состояние 2	v_2	$dpp'dT$
Испарение	Жидкое	Пар	$> v_1$	> 0
Плавление (нормальное)	Твердое	Жидкое	$> v_1$	> 0
Таяние льда	Твердое	Жидкое	$< v_1$	< 0

13.13.6 Problems about the Joule–Thomson Effect

1.15. Если газ проникает через пористую перегородку между двумя сосудами, в других отношениях изолированных друг от друга и от окружающей среды, то значение энтальпии $H_1 \equiv \equiv U_1 + p_1v_1$ до начала продесса равно значению энтальпии H_2 после окончания. процесса. Происходящее при этом изменение температуры определяется коффицинтом Джоуля - Томсона $j \equiv (\partial T/\partial p)_{\text{н}}$.
а) Показать, что

$$dH = TdS + vdp$$

и, следоватльно,

$$j = \frac{v}{c_p} = (T\alpha_p - 1)$$

б) Показать, что

$$j = -\frac{T(\partial p/\partial T)_0 + v(\partial p/\partial v)_T}{C_p(\partial p/\partial v)_T}.$$

в) Убедиться, что $j = 0$ для идеального классического газа.
г) Показать, что для газа Ван-дер-Ваальса, введенного в задаче 1.11,

$$j = \frac{2a/v - 3ab/v^2 - bp}{p - a/v^2 + (2ab/v^3)\,C_p}$$

д) Получить уравнение кривой, отделяющей на $p - v$-диаграмме область $j > 0$ от области $j < 0$, для газа Ван-дер-Ваальса. Эта кривая носит название кривой инверсии.

[Расширение ведет к охлаждению только для состояний, лежащих в области $j > 0.1$

е) Показать, что для газа Ван-дер-Ваальса давление, соответствующее максимуму кривой инверсии, есть

$$p_{i0} = 9p_{\mathrm{c}}$$

Показать также, что $T_{i0} = 3T_{\mathrm{c}}$.

[Максимум кривой инверсии соответствует значениям давления и тмпературы, превышающим их критические значения.]

Solution

а) Используя соотношение $dU = TdS - pdv$, получаем

$$dH = dU + pdv + vdp = TdS + vdp$$

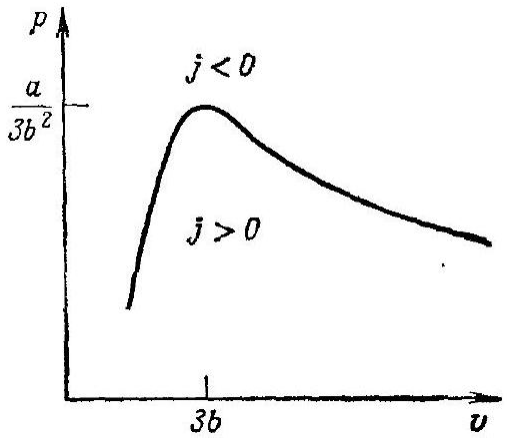
Отсюда следует

$$dH = \left[v + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right]dp + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT$$

так что

$$j \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{T(\partial S/\partial p)_T + v}{T(\partial S/\partial T)_p} = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right]$$

где использовано одно из соотношений Максвелла из задачи 1.7, п. «а». Отсюда вытекает искомый



Фиг. 1.15.1. результат.
б) Из п. «а» и соотнопения Максвелла имеем

$$j = \frac{T(\partial v/\partial T)_p(\partial p/\partial v)_T - v(\partial p/\partial v)_T}{C_p(\partial p/\partial v)_T} =$$
$$= -\frac{T(\partial p/\partial T)_v + v(\partial p/\partial v)_T}{C_p(\partial p/\partial v)_T}$$

Если уравнение $p = p(v, T)$ известно, то это соотношение более удобно, чем соотношение, приведенное в п. «а».
в) Как показано в задаче 1.9, п. «г», имеем $T\alpha_p = 1$.
г) Исходя из соотношения

$$j = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right]$$

прямым вычислением можно получить требуемое выражение.
д) Исходя из результата п. "г», получаем уравнение искомой кривой

$$p_i = \frac{2a}{bv_i} - \frac{3a}{v_i^{\frac{2}{2}}}$$

е) Максимум кривой определяется условием $dp_i/dv_i = 0$, откуда получаем, что $v_i = v_{i0} = 3b$ (фиг. 1.15.1). Соответствующее значение p_i равно

$$p_{i0} = \frac{2a}{3b^2} - \frac{3a}{9b^2} = \frac{a}{3b^2}$$

Отсюда следует, что

$$\frac{p_{i0}}{p_c} = \frac{a}{3b^2}\frac{27b^2}{a} = 9$$

Кроме того,

$$AT_{i_0} = \left(\frac{a}{3b^2} + \frac{a}{9b^2}\right)(3b - b) = \frac{8a}{9b}$$

и

$$\frac{T_{i0}}{T_c} = \frac{8a}{9Ab}\frac{27Ab}{8a} = 3$$

13.13.7 Problems about Thermodynamic Cycles

1.16. а) В элементарном процессе газ получает количество теплоты Q при температуре T. Показать, что для замкнутого цикла сшраведливо соотношение

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leqslant 0 \quad \text{(неравенство Клаузиуса)}$$

где равенство выполняется для квазистатического цикла.
б) В общем квазистатическом цикле газ, совершающий работу, получает тепло при одних температурах и отдает тепло при других температурах. Коэффициент полезного действия (к. п. д.) η цикла определяется как отношение совершенной механической работы к сумме всех (положительыых) количеств полученного тепла. Используя неравенство Клаузиуса, доказать, что

$$\eta \leqslant \frac{T_1 - T_2}{T_1} \,(\equiv \eta_C - \text{к. п. д. цикла Карно})$$

где T_1 - наибольшая температурa, при которой система получает тепло, и T_2 - наименьшая температура, при которой тепло отдается.
в) Ноказать, что при использовании в качестве рабочего тела идеального классического газа с постоянной теплоемкостью максимальный к. п. д. η_c достигается в том случае, когда газ совершает работу между изотермами с температурами T_1 и T_2, разделенными адиабатическим расши рением и адиабатическим сжатием. (Такой цикл называется циклом Карно.)
г) Обобщить доказательство предыдущего пункта таким образом, чтобы оно было справедливо для любого газа, работающего по квазистатическому циклу Карно.

Solution

а) Имеем $Q/T \leqslant dS$, где dS - приращение энтронии газа. Энтропия является функцией состояния газа, и при циклическом процессе ее начальное значение совпадает с конечным значением, откуда

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leqslant 0$$

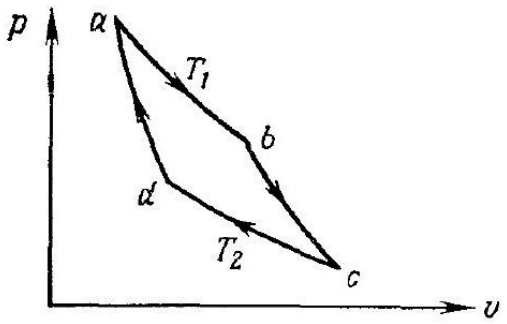
Для квазистатического процесса равенство имеет место для любого Q и, следовательно, для цикла в целом.
б) Разделим цикл на участки, на которых тепло поглощается ($\mathrm{Q}Q_+$) и выделяется ($\mathrm{Q}Q_-$). Затем определим интегралы

$$Q_1 \equiv \int\limits_+ \mathrm{d}Q_+, \quad Q_2 \equiv \int\limits_- \mathrm{d}Q_-$$

по соответствующим участкам; здесь Q_1 — полное (положительное) количество полученного тепла и Q_2 - полное количество отданного тепла, которое также считается положительным. Согласно закону сохранения энергии, совершенная механическая работа определяется выражением $W = Q_1 - Q_2$; к. п. д. равен $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1$. Далее

$$0 = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int\limits_+ \frac{\mathrm{d}Q}{T} - \int\limits_- \frac{\mathrm{d}Q}{T} \geqslant \int\limits_+ \frac{\mathrm{d}Q}{T_1} - \int\limits_- \frac{\mathrm{d}Q}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

Следовательно, $Q_2/Q_1 \geqslant T_2/T_1$, так что $\eta \equiv 1 - Q_2/Q_1 \leqslant \leqslant 1 - T_2/T_1$.
в) В обозначениях, указанных на фиг. 1.16.1, величина $Tv^{\gamma-1}$ постоянна на адиабатах bc и da



Фиг. 1.16.1. (задача 1.10, п. «а»). Следовательно,

$$T_1 v_a^{\gamma-1} = T_2 v_d^{\gamma-1}$$
$$T_1 v_b^{\gamma-1} = T_2 v_c^{\gamma-1}$$

Т. е.

$$\frac{v_b}{v_a} = \frac{v_c}{v_d}$$

Из закона Джоуля следует (задача 1.9, п. «б»), что внутренняя энергия остается постоянной на каждой изотерме, поэтому, согласно уравнению $\mathrm{d}Q = dU + W$, полученное тепло равно произведенной работе. Таким образом,

$$Q_1 = \int\limits_a^b p dv = AT_1 \int\limits_a^b \frac{dv}{v} = AT_1 \ln \frac{v_b}{v_a}$$

$$Q_2 = -\int\limits_c^d p dv = -AT_2 \ln \frac{v_d}{v_c} = AT_2 \ln \frac{v_b}{v_a}$$

следовательно, $\eta = \eta_c$.
Заметим, что работа, совершенная на адиабатах, взаимно сокращается:

$$W_b^c = \int\limits_b^c p dv = -\int\limits_b^c dU = C_v (T_1 - T_2)$$

$$W_d^a = -\int\limits_d^a dU = C_v (T_2 - T_1)$$

г) - В соответствии с первым законом работа, совершенная тепловой машиной, равна теплу, полученному газом за дикл: $W = Q_1 - Q_2$. В соответствии с п. «а» имеем, кроме того,

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Следовательно,

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

1.17. Рабочим телом тепловой машины является идеальный классический газ с постоянной теплоемкостью C_v. Машина совершает работу по следующему квазистатическому циклу:
(I) изотермическое расширение при температуре T_1 от объема v_1 до v_2
(II) охлаждение при постоянном объеме от температуры T_1 до T_2;
(III) изотермическое сжатие при темнературе T_2 от объема v_2 до v_1
(IV) нагревание при постоянном объъеме от температуры T_2 до T_1.

Получить выражения для количества тепла Q_1, полученного газом на участках (I) пI (IV), и количества отданного тепла Q_2 на участках (II) и (III).

Показать, что для описанного выше циюла $\eta < (T_1 - T_2)/T_1$. Как изменится к. п. д., если процессы (II) и (IV) заменить адиабатическим расширением до объема v_2 и адиабатическим сжатием до объема v_1 соответственно?

Solution

Как и в решении задачи 1.16, количество тепла, поглощенного из резервуара при изотермическом изменении ab, равно

$$Q_{ab} = AT_1 \ln \frac{v_b}{v_a}$$

• Такой цикл называется циклом Стирлина. - Прим. ред.

Тепло, выделенное на cd, равно

$$Q_{cd} = AT_2 \ln \frac{v_d}{v_c} = AT_2 \ln \frac{v_b}{v_a}$$

так как $v_a = v_d$ и $v_b = v_c$. Тепло, выделенное при охлаждении bd, есть

$$Q_{bd} = C_v (T_1 - T_2)$$

При нагревании da поглощается тепло

$$Q_{da} = C_v (T_1 - T_2)$$

Следовательно,

$$Q_1 = Q_{da} + Q_{ab} = AT_1 \ln \frac{v_b}{v_a} + C_v (T_1 - T_2)$$

$$Q_1 - Q_2 = A (T_1 - T_2) \ln \frac{v_b}{v_a}$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + C_v (T_1 - T_2)/A \ln (v_2/v_1)} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Если участки (II) и (IV) заменить адиабатическим расширением и сжатием, как указано в условиях задачи, то получится цикл Карно; тогда применимы выводы задачи 1.16, п. «в» и «г».

1.18. а) Два газа F_1, F_2 с фиксированными объемами и постоянными теплоемкостями C_1, C_2 находятся в начальных состояниях с температурами T_1, T_2 $(T_1 > T_2)$ соответственно. Они адиабатически изолированы друг от друга. Работающая квазистатически машина Карно E использует F_1 в качестве источника тепла и F_2 в качестве поглотителя тепла и действует меядду системами до тех пор, пока они не достигнут общей температуры T_0. Получить выражение для T_0 и для работы, совершенной машиной Карно.

б) Если общая температура устанавливается в результате прямого теплообмена между F_1 и F_2, то какова будет конечная температура и каково измешение энтропии?

в) Показать, что для всех положительных C_1, C_2 это изменение положительно.

Solution

а) Так как $C_1 = T(\partial S/\partial T)_v$, потеря энтропии системой F_1 равна

$$S_1 \equiv -C_1 \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} = C_1 \ln \frac{T_1}{T_0}$$

Система F_2 получает энтрошию $S_2 \equiv C_2 \ln (T_0/T_2)$. Если начальное и конечное состояния рабочего тела машины Карно совшадают,
увеличение энтропии всей системы равно

$$S_2 - S_1 = \ln \left[\left(\frac{T_0}{T_2} \right)^{C_2} \left(\frac{T_0}{T_1} \right)^{C_1} \right] = 0$$

Следовательно,

$$T_0 = T_1^a T_2^b$$

где

$$a \equiv \frac{C_1}{C_1 + C_2}, \quad b \equiv \frac{C_2}{C_1 + C_2}$$

Внутренняя энергия, отданная системой F_1 в виде тепла, равна

$$Q_1 = -C_1 \int_{T_1}^{T_0} dT = C_1 (T_1 - T_0)$$

Внутренняя энергия, полученная системой F_2, есть

$$Q_2 = C_2 (T_0 - T_2)$$

Полная потеря внутренней энергии равна

$$Q_1 - Q_2 = C_1 T_1 - C_2 T_2 - (C_1 + C_2) T_0$$

Из закона сохранения энергии следует, что эта величина должна быть равна полному количеству работы, совершенной машиной Карно.
б) В том случае, когда работа не совершается, из закона сохранения энергии имеем

$$C_1 (T_1 - T_0) = C_2 (T_0 - T_2)$$

так что

$$T_0 = aT_1 + bT_2 \quad (a + b = 1)$$

Энтрония, потерянная системой F_1, равна

$$S \equiv -C_1 \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} = C_1 \ln \frac{T_1}{T_0}$$

Энтропия, полученная системой F_2, равна

$$S_2 \equiv C_2 \int_{T_2}^{T_0} \frac{dT}{T} = C_2 \ln \frac{T_0}{T_2}$$

Приращение энтропии всей системы составляет

$$S_2 - S_1 = (C_1 + C_2) \ln \left[\left(\frac{T_0}{T_2} \right)^b \left(\frac{T_0}{T_1} \right)^a \right] = (C_1 + C_2) \ln \frac{T_0}{T_1^a T_2^b}$$

Следовательно,

$$S_2 - S_1 = (C_1 + C_2) \ln \frac{aT_1 + bT_2}{T_1^a T_2^b}$$

в) Рассмотрим выражение

$$y = aT_1 + bT_2 - T_1^a T_2^b$$

где a и b - положительные величины, удовлетворяющие условию $a + b = 1$. Эта функция имеет минимум при $T_1 = T_2$ и поэтому всегда неотрицательна. Следовательно, $S_2 - S_1 \geqslant 0$.
1.19. а) Пожазать, что якобиан

$$\frac{\partial(p,v)}{\partial(T,S)} \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S = 1$$

б) Тепловая мапина работает по циклу, который изображкается замкнутыми кривнми на (p,v) - и (T,S)-диаграммах. Используя тот факт, что работа W, совершенная рабочим газом за цикл, равна затраченному теплу Q, получить результат п. «а».

Solution

а) Имеем

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{S}} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T dS$$

Применяя два соотношения Максвелла из задачи 1.7, п. «а», получаем

$$1 = \left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = \\ = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S$$

б) Для соответствующих областей интегрирования в плоскостях (p,v) и (T,S) имеем выражение

$$W = \iint dpdv = \iint \frac{\partial(p,v)}{\partial(T,S)} dTdS$$

где появление якобиана обусловлено заменой переменных. Далее, $Q = \iint dTdS$. Следовательно, так как $W = Q$ для любой области, получаем искомый результат.

13.13.8 Problems about Chemical Thermodynamics

1.20. Предположим, что мы соединили две одинаковые системы так, чтобы образовалась новая система. Термодинамические величины, изменяющиеся пропорционально количеству вещества в системе, называются экстенсивными, а величины, не зависящие от количества вещества, - интенсивными. Фазой называется термодинамически однородная часть системы, однозначно ошределенная своей внутренней энергией U, объемом v, числом молекул $n_1, n_2, \ldots$ разных химических сортов, содержащихся в системе.
а) Убедиться, что для всех $a > 0$ уравнение

$$S(aU, av, an_1, an_2, \ldots) = aS(U, v, n_1, n_2, \ldots)$$

согласуется с экстенсивным характером величин S, U, v и n_i.
б) Считая, что энтропия есть функция состояния фазы п что она удовтетворяет соотношениям

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{v,n_i} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_{U,n_i} = \frac{p}{T}$$

даже если n_i являются переменными, показать, что

$$TdS = dU + pdv - \sum_i \mu_i dn_i, \quad \mu_i \equiv -T\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{v,c,n_s \neq i}$$

[Величина μ_i, определенная здесь, носит название химического потенциала компонента i.]
в) Дифференцированием по а показать, что

$$G \equiv U - TS + pv = \sum_i \mu_i n_i$$

[G называется термодинамическим потенциалом Гиббса.]
г) Получить уравнение Гиббса - Дюгема

$$SdT - vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

для интенсивных переменных.

Solution

а) Уравнение, приведенное в условии задачи, показывает, что если независимые перемешные (в качестве которых могут быть выбраны только экстенсивные величины) умножаются на a, то энтропия умножается на то же число и поэтому также является экстенсивной величиной.

Из этого уравнения можно получить аналогичное уравнение для U, как это, очевидно, и должно быть, поскольку U тоже является кстенсивной величиной. Предположим, ччо уравнение $S\left(U, v, n_1, ...\right) = S_0$ можно решить относительно U; тогда решение имеет вид

$$U = g\left(S_0, v, n_1, ...\right)$$

где g - некоторая функция. Отсюда следует, что решением уравнения $S\left(aU, av, an_1, ...\right) = aS_0$ является

$$aU = g\left(aS_0, av, an_1, ...\right)$$

$\mathrm{H}_0 aU = ag\left(S_0, v, n_1, ...\right)$, так что имеем

$$g\left(aS_0, av, an_1, ...\right) = ag\left(S_0, v, n_1, ...\right)$$

Это уравнение аналогично приведенному в условиях задачи уравнению для S. Подобным уравнениям удовлетворяют также v и n_i.

б) $TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{v,n_i} dU + T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_{U,n_i} dv + T\sum\limits_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,v} dn_i =$

$$= dU + pdv - \sum_i \mu_i dn_i$$

в) Ecin $S_a \equiv S\left(aU, av, an_1, ...\right)$, то

$$\frac{dS_a}{da} = \frac{\partial S_a}{\partial (aU)}\frac{d(aU)}{da} + \frac{\partial S_a}{\partial (av)}\frac{d(av)}{da} + \sum_i \frac{\partial S_a}{\partial\left(an_i\right)}\frac{d\left(an_i\right)}{da}$$

Следовательно,

$$S = \frac{1}{T}\left(U + pv - \sum_i \mu_i n_i\right)$$

г) Из п. «в» имеем

$$dU - TdS - SdT + pdv + vdp - \sum_i \left(\mu_2 dn_i + n_i d\mu_i\right) = 0$$

Далее, согласно п. «б»,

$$dU - TdS + pdv - \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

Следовательно,

$$SdT - vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

1.21. Каждая из n фаз $1, 2, ..., n$ состоит из молекул одного и того же химического сорта. Из этих фаз формпруется новая система таким образом, что внутренняя нргия U, объем v и число частиц n результирующей системы являются суммами исходных величин для фаз:

$$U = \sum_{i=1}^{n} U_i, \quad v = \sum_{i=1}^{n} v_i, \quad n = \sum_{i=1}^{n} n_i$$

Прп этом никаких дополнительных ограничений на новую систему не накладывается. Используя результат задачи 1.20, п. «б», показать, что для равновесия в новой системе должны выполняться условыя

$$T_1 = T_2 = ... = T_n, \quad p_1 = p_2 = ... = p_n$$
$$... \quad \mu_1 = \mu_2 = ... = \mu_n$$

Solution

Изменение энтропии для фазы i есть

$$\delta S_i = \frac{1}{T_i}\left(\delta U_i + p_i \delta v_i - \mu_i \delta n_i\right)$$

Найдем максимум $\sum\limits_i \delta S_i$ при устовии

$$\sum_i \delta U i = \sum_i \delta v_i = \sum_i \delta n_i = 0$$

Рассмотрим, испошвуя неопределенные множители, выражение

$$f = \sum_i \left[\left(\frac{1}{T_i} - \alpha\right) U_i + \left(\frac{p_i}{T_i} - \beta\right) v_i - \left(\frac{\mu_i}{T_i} - \gamma\right) n_i\right]$$

Здесь $T_i, \mu_i, p_i, \alpha, \beta, \gamma$ - постоянные. Величина f должна быть максимизирована для произвольных и независимых вариаций величин U_i, v_i и n_1. Находим

$$\sum_i \left[\left(\frac{1}{T_i} - \alpha\right) \delta U_i + \left(\frac{p_i}{T_i} - \beta\right) \delta v_i - \left(\frac{\mu_i}{T_i} - \gamma\right) \delta n_i\right] = 0$$

Отсюда следует, что должны выполняться условия

$$T_1 = T_2 = ... = T_n = \frac{1}{\alpha}$$
$$p_1 = p_2 = ... = p_n = \beta T_i = \frac{\beta}{\alpha}$$
$$\mu_1 = \mu_2 = ... = \mu_n = \gamma T_i = \frac{\gamma}{\alpha}.$$

1.22. Второй закон, сформулированный в задачах 1.5 и 1.16, может быть записан в виде $\delta U + p\delta v - T\delta S \leqslant 0$, где δ обозначает бесконечно малое изменение, соответствующее переходу из одного равновесного состояния в другое для закрытой системы (т. е. для системы с фиксированной массой). Предподожим, что δ имеет более общий смысл, а имевно что в уравиении

$$\delta U + p\delta v - T\delta S = \sum_i \mu_i \delta n_i + \sum_j p_j \delta v_j \leqslant 0$$

давления и объемы под знаком суммы могут изменяться за счет внутренних процессов в системе .
а) Система состоит из двух фаз, которые мы обозначим через 1 и 2. Первоначально фазы механически разделены и имеют давления p_1 и p_2. Затем фазы приводятся в механический контакт, но их составы остаются фиксированными. Показать, что при этом фаза, имеющая большее давлевие, будет расширяться.
б) Показать, что если объемы фаз фиксированы, но молекулы ошределенного сорта могут переходить из одной фазы в другую, то этот переход происходит из области с большим химическим потенциалом в область с меньшим химическим потенциалом.
Задачи 1.21 и 1.22 иллюстрируют стремление к выравниванию интенсивных переменных при равновесии.]

Solution

а) Если одна из фаз расширяется, это происходит за счет сжатия другой, так что $\delta v_1 = -\delta v_2$. Следовательно,

$$-p_1\delta v_1 - p_2\delta v_2 = -\left(p_1 - p_2\right)\delta v_1 \leqslant 0$$

Таким образом, если $\delta v_1 > 0$, то $p_1 > p_2$; если $\delta v_1 < 0$, то $p_1 < p_2$. В томи другом случае получается результат, указанный в условии задачи.
б) Обозначим фазы через 1 и 2 ; очевидно, что $\delta n_1 = -\delta n_2$, так как частицы переходят из одной фазы в другую. Тогда

$$\mu_1\delta n_1 + \mu_2\delta n_2 = \left(\mu_1 - \mu_2\right)\delta n_1 \leqslant 0$$

Если $\delta n_1 > 0$, то $\mu_2 > \mu_1$; если $\delta n_1 < 0$, то $\mu_2 < \mu_1$. В обоих случаях отсюда следует результат, указанный в условиях задачи.

0

• Обсуждение этого обобщения см. в работе [8].

1.23. Рассмотрим идеальный классический газ с постоянными теплоемкостями; напомним, что для такой системы

$$\left.\begin{array}{c} pv = gU = AT, \\ C_v = \frac{A}{g}, \quad C_p = \left(1 + \frac{1}{g}\right) A, g = \gamma - 1 \end{array}\right\} \text{ (задача 1.9)},$$

где i - постоянная (но не $\sqrt{-1}$).
а) Две такие системы, имеющие одинаковые теплоемности, удовлетворяют уравнениям состояния $pv = AT, pv = A'T$. Считая только, что A - экстенсивная переменная, доказать, исходя из задачи 1.10, что B_1 и B_2 являются экстенсивными, в то время как B_3 и i - интепсивными величинами.

[Так как A - экстенсивная величина, ее можно записать в виде kN, где k - постоянная Больцмана и N - число молекул.]
б) Показать, что для такого газа

$$S = A\left[\left(1 + \frac{1}{g}\right)\ln T - \ln p + i\right] = A\left[\frac{1}{g}\ln T + \ln v + i - \ln A\right]$$

[Приведенное соотношение называется обобщенным уравнением давления пара Сакура - Тетроде, а i называется здесь химической постоянной.]
в) Показать, что хіимический потенциал газа удовлетворяет условию

$$\frac{\mu}{kT} = \ln p + \left(1 + \frac{1}{g}\right)(1 - \ln T) - i$$

[Химическую постоянную невозможно определить термодинамически; это, однако, возможно сдетать в статистической механике. См. задачу 3.13.]

Solution

а) Имеем

$$B_1^\gamma = AB_2^{\gamma-1} = A^\gamma B_3^\gamma.$$

Следовательно, если $A'/A = \lambda$, то

$$\left(\frac{B_1'}{B_1}\right)^\gamma = \lambda\left(\frac{B_2'}{B_2}\right)^{\gamma-1} = \lambda^\nu\left(\frac{B_3'}{B_3}\right)^\gamma$$

Адиабата, проходящая через данную точку (p_0, T_0), описывается уравнением

$$\frac{t}{p^{(\gamma-1)/\gamma}} = \frac{t_0}{p_0^{(\gamma-1)/\gamma}} = B_3$$

для обоих газов, так что $B_3 = B_3'$. Следовательно, $B_1'/B_1 = B_2'/B_2 = \lambda$, т. е. величины B_1 и B_2 являются экстенсивными. Поэтому подстановка i в выражение для B_2 с помощью соотношения $B_2 = Ae^{S/A-i}$ имеет смысл и i явдяется интенсивной величиной.
б) В задаче 1.10 было показано, что

$$B_3^\gamma = \frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \left(\frac{B_2}{A}\right)^{\gamma-1} = \exp\left[\frac{S}{C_0} - (\gamma-1)i\right]$$

отсюда следует, что

$$\gamma\ln T - (\gamma-1)\ln p = \frac{S}{C_0} - (\gamma-1)i$$

Так как $\gamma = g + 1$ и $C_v = A/g$ (задача 1.9), то, умножая на A/g, получаем

$$S = A\left(\frac{g+1}{g}\ln T - \ln p + i\right)$$

в) Та как $pv = gU = AT$, термодинамический потенциал Гиббса для газа равен

$$G = U + pv - T\dot{S} = \left(1 + \frac{1}{g}\right)pv - TS =$$
$$= AT\left[1 + \frac{1}{g} - \left(1 + \frac{1}{g}\right)\ln T + \ln p - i\right]$$

Но $G = \mu N$ (задача 1.20) и $A = Nk$ (см. п. «а»), используя это, приходим к соотношению

$$\frac{\mu}{kT} = \ln p - \left(1 + \frac{1}{g}\right) \ln T - i + 1 + \frac{1}{g}$$

13.13.9 Problems about the Third Law of Thermodynamics

1.24. Будем считать, что энтропия остается конечной и непрерывной при $T \to 0$. (Это предшоложение эквивалентно теореме Нернста.) Показать, что каждая из величин $X = C_v, C_p, l_v, l_p, m_v, m_p$ стремится к нулю в этом пределе.
Решение
• Как указано в задаче 1.7, п. «а»,

$$d\boldsymbol{F} = dU - TdS - SdT = -SdT - pdv$$

так что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S = \frac{F - U}{T}$$

Если $T \to 0$, то, для того чтобы нтропия S была конечной, величина F должнна стремиться к U; таким образом, правая часть становится неопределенной. Дифференцируя числитель и знаменатель и подставляя значения, соответствующие $T = 0$, получаем

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = \lim_{T\to 0}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v\right],$$

т. е. $S_{T=0} = S_{T=0} + C_{v,T=0}$. Следовательно, $C_v \to 0$.
2) Из соотношения $H = U + pv$ имеем

$$dH = TdS + cdp = C_p dT + (l_p + v)\, dp$$

откуда $C_p = (\partial H/\partial T)_p$. Кроме того,

$$dG = -SdT + vdp \text{ (задача 1.7, п. «а»)}$$

Следовательно, при $T \to 0$ величина

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = S = \frac{H - G}{T}$$

остается неопределенной. Поэтому

$$\lim_{T\to 0}\left[-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right] = \lim_{T\to 0}\left[C_p{}' - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right]$$

откуда $C_p \to 0$.
3) Из задачи 1.3 имеем

$$TdS = C_v dT + l_v dv = C_p dT + l_p dp = m_v dv + m_p dp$$

Если энтропия S остается конечной и непрерывной при $T \to 0$, то

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y = C_v\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y + l_v\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y = \cdots \to 0$$

Рассмотрим различные случаи при $T \to 0$. Находим

(x, y)	(T, v)	(T, p)	(v, T)	(p, T)	(v, p)	(p, v)
Ревультат	$C_v \to 0$	$C_p \to 0$	$l_v \to 0$	$l_p \to 0$	$m_v \to 0$	$m_p \to 0$

Этот вывод включает независкмье доказательства, приведенные в . 1 и 2.
1.25. Возьмем следствие тепловой теоремы Нернста: $(\partial S/\partial x)_y \to \to 0$ при $T \to 0$, где x, y - две независимые переменные (отличные от S). [Это соотношение иногда называют тепловой теоремой Нернста в сильной форме.] Показать, что результат задачи 1.24 может быть теперь усилен: при $T \to 0$ стремится к нулю отношение X/T.

Solution

Согласно решению задачи 1.24, п. 3, мы имеем $(\partial S/\partial x)_y \to 0$, поэтому ясно, что величины $(C_v/T), (C_p/T)$ и т. д. будут обращаться в нуль в пределе $T \to 0$.

1.26. Показать, что идеальный классический газ с постоянными теплоемкостями (определенный в задаче 1.9) не может существовать сколь угодно близко к температуре абсолютного нуля, даже если третий закон берется в слабой форме, приведенной в задаче 1.24. Показать, что поведение идеального квантового газа (определенного в задаче 1.9) не противоречит третьему закону, даже если он взят в сильной форме, приведенной в задаче 1.25, при $(x, y) = (v, T)$.

Solution

Рассмотрим идеальный классический газ. Похученный в задаче 1.9 результат $C_p - C_v = A$ не будет выполняться вблизи точки $T = 0$, так как из задачи 1.24 мы имеем $\mathcal{C}_p \to 0, C_v \to 0$. Если $pv = gU$ (идеальный квантовый газ), то, согласно задаче 1.24,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{g}{v} C_v \to 0$$

Следовательно, из соотношения Максвелла имеем $(\partial S/\partial v)_r \to 0$ при $T \to 0$. Заметим, что для $(x, y) = (T, v)$ теорема Нернста в сильной форме оказывается несправедливой уже для идеального лектронного газа, для которого $(\partial S/\partial T)_v$ стремится к ненулевому значению при $T \to 0$. Чтобы показать это, следует воспользоваться задачей 3.15, i. «г».

[1]) См. примечание редактора перевода в конде главы. - Прим. ред.

13.13.10 Problems about Phase Transitions

1.27. Пусть $T_L(p)$ - линия L в фазовом пространстве газа, характеризуемого двумя независимыми перемепными, определяющая некоторую температуру T_L для любого давления p. Пусть темдература газа T отсчитывается от этой линии: $t = T - T_L(p)$.

а) Покавать, что наклон p'_L тинии L удовлетворяет соотношениям

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_t = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_L = p'_L, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_T = -p'_L$$

б) Показать также, что для любой функции состояния y

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_t = p'_L \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_t, \quad \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_T = -p'_L \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T$$

в) Пусть W и X - две функции состояния газа; убедиться, что

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_X = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_t - p'_L \left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_T \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_t$$

Записать уравнения, получающиеся отсюда, когда $(W, X) = (S, p), (S, v), (v, p)$ и с помощью первого и последнего из них показать, что

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_t + p'_L v \alpha_p$$
$$\alpha_p = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_t + K_T p'_L$$

где α_p и K_T имеют тот же смысл, что и в задаче 1.4. Интерпретировать эти результаты, используя графики соответствующих функций.

г) Снова получить результат

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(задача 1.8, п. «а»)}$$

считая, что линия $t = 0$ является линией постоянного объема.

Solution

а) Выбирая в качестве независимых переменных величины T и p, получаем

$$dt = dT - \frac{1}{p'_L} dp$$

Отсюда вытекает искомый результат.
б) Имеем

$$\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial y}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p$$

и из п. «а»

$$\left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_T = \left(\frac{\partial y}{\partial \rho}\frac{\partial p}{\partial t}\right)_T = -p'_L \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_T$$
$$\left(\frac{\partial y}{\partial T^\tau}\right)_t = \left(\frac{\partial y}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial T}\right)_t = p'_L \left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_t$$

в) Дія двух независимых переменных всегда справедливо следующее общее соотношение:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_Z - \left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z$$

Полагая $Y \to T, Z \to t$, получаем

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_X = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_t - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial X}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_T = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_t - p'_L \left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_T \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_t$$

Используя соотношения Максвелла, получаем следующие три частных результата:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_t + p'_L \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{1.27.1}$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_t - p'_L \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \tag{1.27.2}$$
$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_t - p'_L \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \tag{1.27.3}$$

Последнее из этих уравнений при умножепии на v^{-1} дает связь между α_p и K_T.

Уравнение (1.27.1) показывает, что кривая, изображающая зависимость C_p/T от $(\partial v' \partial T)_p$, вблизи линии L приближается к прямой линии, имеющей угловой коэффициент p'_L и отсекающей отрезок $(\partial S/\partial T)_L$. Обозначение $(\ldots)_L$ указывает на то, что берется значение при $t = 0$, т. е. на линии L.

Уравнение (1.27.2) показывает, что эта же линия является асимптотой для кривой зависимости C_v/T от - $(\partial p/\partial T)_v/(\partial v/\partial p)_T$. Последнее соотношение в п. «в» показывает, что кривая зависимости α_p от K_T имеет асимптоту с угловым коффициентом p'_L и отсекает на оси α_p отрезок $v^{-1}(\partial v/\partial T)_L$.
г) Положим в первом уравнении п. «в» $W = S, \mathrm{X} = p$. Тогда, замечая, что
$-p'_{\mathrm{L}} \left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_T \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_t = -\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_t \left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_T \to \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$,
получим требуемый результат.
1.28. Предположим, что линия L в предыдущей задаче обозначает переход из фазы 1 в фазу 2.
а) Считая производную $(\partial S/\partial T)_t$ непрерывной на L, снова вывести уравнение Клапейрона - Клаузиуса, полученное в зада че 1.14, путем интегрирования уравнения для C_p/T из задачи 1.27, II. «В".
б) Показать, что если p'_L является конечной и ненулевой величиной, то на линии L

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{C_p} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = p'_L$$
$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = 0$$

[Хотя из задачи 1.27, п. «б», следует, что величины C_p, α_p и K_T расходятся на L, связывающие пх соотношения, приведенны в задаче 1.27, п. «в», остаются справедливыми. Эти соотношения представляют собой обобщение соотношений, полученных Пиппардом [1]).]

Solution

а) Проинтегрируем выражение

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_t + p'_L \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v$$

при постоянном давлении в пределах от точки, лежащей вбливи линии L в фазе 1, до подобной точкп в фазе 2 . Тогда

$$\frac{\Lambda_T^{1\to 2}}{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_L (v_2 - v_1)$$

Первый член $(\partial S/\partial T)_t$ не дает вклада.
б) Из задачи 1.27, п. «в», имеем

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_X = \left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_{C_p} - \left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)_p \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{C_p}$$

Так как единственной величиной, пзменяющейся вдоль линии L, является p, последний член обращается в нуль и

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_X = \left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_{C_p}$$

Полагая $W = T$ и $X = S$ или $X = v$, получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{C_p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \text{ на } L$$

Эта величина равна $1/p'_L$ на L. Аналогично

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{1}{p'_L}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

• См. работы [9-11].
Так как p'_L является величиной конечной и не равной нулю и левая часть обращается в нуль на L, то $(\partial p/\partial v)_T = 0$ на L. Аналогично

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \text{ на } L$$

13.13.11 Problems about Thermal and Mechanical Stability

1.29. Два макроскопических термодинамически равновесных газа 1 и 2, свободных от внешнего воздействия, находятся в тепдовом и механическом контакте, причем система в целом является изолированной. На четыре независимые переменные (объемы и энтропии v_1, v_2, S_1, S_2) наложены ограничения, заключающиеся в том, что полный объем v и внутренняя энергия U должны иметь заданные значения

$$v = v_1 + v_2 \tag{1.29.1}$$
$$U = U_1 + U_2 \tag{1.29.2}$$

Поскольку для любого газа $U = U(S, v, n)$, других независимых переменных не существует.
а) Беря за независпмые переменные v_1 и S_1, получить следующие полезные соотношения:

$$\left(\frac{\partial v_2}{\partial v_1}\right)_{S_1} = -1 \tag{1.29.3}$$
$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial v_1}\right)_{S_1} = \frac{(\partial U_2/\partial v_2)_{S_2} - (\partial U_1/\partial v_1)_{S_1}}{(\partial U_2/\partial S_2)_{v_2}} \tag{1.29.4}$$
$$\left(\frac{\partial v_2}{\partial S_1}\right)_{v_1} = 0 \tag{1.29.5}$$
$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial S_1}\right)_{v_1} = -\frac{(\partial U_1/\partial S_1)_{v_1}}{(\partial U_2/\partial S_2)_{v_2}} \tag{1.29.6}$$

б) Согласно второму закону термодинамики (см. задачу 1.22) $\delta U + p\delta v - T\delta S \leqslant 0$, т. е. в равновесном состоянии энтрония S при постоянных U и v должна иметь максимум. Показать, что необходимые условия равновесия между газами 1 и 2, или иначе условия кстремума величины $S = S_1 + S_2$, имеют вид

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial v_1}\right)_{S_1} = \left(\frac{\partial U_2}{\partial v_2}\right)_{S_2} \tag{1.29.7}$$

т. е. $p_1 = p_2 (= p)$ (механическое равновесие), и

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial S_1}\right)_{v_1} = \left(\frac{\partial U_2}{\partial S_2}\right)_{v_2} \tag{1.29.8}$$

т. е. $T_1 = T_2 (= T)$ (тепловое равновесие).
4 – 0386
в) Показать, что условия механической пI тепловой устойqивости, т. е. устовия максимального (а не просто экстремального) значения энтропии S, включают в себя соотношения

$$-\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v_1}\right)_{S_1} + \left(\frac{\partial p}{\partial v_2}\right)_{S}\right]_0 \equiv \left[\left(\frac{1}{vK_S}\right)_1 + \left(\frac{1}{vK_S}\right)_2\right]_0 > 0 \tag{1.29.9}$$

$$\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S_1}\right)_{v} + \left(\frac{\partial T}{\partial S_2}\right)_{v}\right]_0 \equiv \left[\left(\frac{T}{C_v}\right)_1 + \left(\frac{T}{C_v}\right)_2\right]_0 > 0 \tag{1.29.10}$$

где индекс 0 указывает, что значение берется при равновесии.

Solution

а) Заппшем уравнения (1.29.1) п (1.29.2) в виде

$$v_1 + v_2 [v_1, S_1] = v \tag{1.29.11}$$

$$U_1 [v_1, S_1] + U_2 [v_2 (v_1, S_1) ; S_2 (v_1, S_1)] = U \tag{1.29.12}$$

Так как v и U - константы п S_1 п v_1 не зависят друг от друга, частные производные по S_1 п v_1 равны нулю. Дифференируя уравнения (1.29.11) и (1.29.12) по v_1 прп постоянном S_1, получаем

$$1 + \left(\frac{\partial v_2}{\partial v_1}\right)_{S_1} = 0$$

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial v_1}\right)_{S_1} + \left(\frac{\partial U_2}{\partial v_2}\right)_{S_2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial v_1}\right)_{S_1} + \left(\frac{\partial U_2}{\partial S_2}\right)_{v_2}\left(\frac{\partial S_2}{\partial v_1}\right)_{S_1} = 0 \tag{1.29.13}$$

Первое из пих совпадает с уравнением (1.29.3). Подставляя его во второе, получаем уравнение (1.29.4). Далее, продифференцируем уравнения (1.29.11) п (1.29.12) по S_1 при фнксированном v_1:

$$\left(\frac{\partial v_1}{\partial S_1}\right)_{v_1} + \left(\frac{\partial v_2}{\partial S_1}\right)_{v_1} = 0, \text{ т. е. } \left(\frac{\partial v_2}{\partial S_1}\right)_{v_1} = 0$$

$$\left(\frac{\partial U_1}{\partial S_1}\right)_{v_1} + \left(\frac{\partial U_2}{\partial v_2}\right)_{S_2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial S_1}\right)_{v_1} + \left(\frac{\partial U_2}{\partial S_2}\right)_{v_2}\left(\frac{\partial S_2}{\partial S_1}\right)_{v_1} = 0 \tag{1.29.14}$$

Подставляя первое из этих соотіошений во второе, получаем уравнение (1.29.6).
б) Перепишем уравнения (1.29.4) и (1.29.6) в виде

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v_1}\right)_{S_1} = \frac{(\partial U_2/\partial v_2)_{S_2} - (\partial U_1/\partial v_1)_{S_1}}{(\partial U_2/\partial S_2)_{v_2}} = -\frac{p_1 - p_2}{T_2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial S_1}\right)_{v_1} = 1 - \frac{(\partial U_1/\partial S_1)_{v_1}}{(\partial U_2/\partial S_2)_{v_2}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \tag{1.29.15}$$

обе величины при равновесии обращаотся в нуль.
в) Необходимые условия, обеспечивающие выполнение неравенства $\delta S > 0$, состоят в том, что вторые

производные S по S_{t} и v_1 должны быть отрицательны. Дифференцируя уравнение (1.29.13) по v_1 при фиксированном S_1, получаем

$$\left(\frac{\partial^2 U_1}{\partial v_1^2}\right)_{S_1}+\left[\left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial v_2^2}\right)_{S_2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial v_1}\right)_{S_1}+\left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial v_2 \partial S_2}\right)\left(\frac{\partial S_2}{\partial v_1}\right)_{S_1}\right]\left(\frac{\partial v_2}{\partial v_1}\right)_{S_1}+$$
$$++\left(\frac{\partial U_2}{\partial v_2}\right)_{S_2}\left(\frac{\partial^2 v_2}{\partial v_1^2}\right)_{S_1}+\left[\left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial S_2^2}\right)_{v_2}\left(\frac{\partial S_2}{\partial v_1}\right)_{S_1}+\right.$$
$$\left.+\left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial S_2 \partial v_2}\right)\left(\frac{\partial v_2}{\partial v_1}\right)_{S_1}\right]\left(\frac{\partial S_2}{\partial v_1}\right)_{S_1}+\left(\frac{\partial U_2}{\partial S_2}\right)_{v_2}\left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial v_1^2}\right)_{S_1}=0$$

Применяя соотношения

$$\left(\frac{\partial v_2}{\partial v_1}\right)_{S_1}=-1, \quad \left(\frac{\partial^2 v_2}{\partial v_1^2}\right)_{S_1}=0$$

уравнения (1.29.15) и результаты, полученнье в п. а» и «б», приходим к более простому соотношению, справедливому при равновесии:

$$\left[\left(\frac{\partial^2 U_1}{\partial v_1^2}\right)_{S_1}+\left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial v_2^2}\right)_{S_2}+\left(\frac{\partial U_2}{\partial S_2}\right)_{v_2}\left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial v_1^2}\right)_{S_1}\right]_0=0$$

откуда

$$\left\{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial v_1^2}\right)_{S_1}=\left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial v_1^2}\right)_{S_1}=-\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial^2 U_1}{\partial v_1^2}\right)_{S_1}+\left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial v_2^2}\right)_{S_2}\right]\right\}_0 \tag{1.29.16}$$

Далее, дифферепдируя уравнение (1.29.14) по S_1 и пренебреган членами, не дающими вклада, находим

$$\frac{\partial^2 U_1}{\partial S_1^2}+\left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial S_2^2}\frac{\partial S_2}{\partial S_1}+\frac{\partial^2 U_2}{\partial S_2 \partial v_2^2}\frac{\partial v_2}{\partial S_1}\right)\frac{\partial S_2}{\partial S_1}+\frac{\partial U_2}{\partial S_2}\frac{\partial^2 S_2}{\partial S_1^2}=0$$

Воспользуемся результатами, полученными в п. «а» п «б»; это дает

$$\left(\frac{\partial^2 U_1}{\partial S_1^2}+\frac{\partial^2 U_2}{\partial S_2^2}+\frac{\partial U_2}{\partial S_2}\frac{\partial^2 S_2}{\partial S_1^2}\right)_0=0$$

поэтому

$$\left\{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial S_1^2}\right)_{v_1}=\left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial S_1^2}\right)_{v_1}=-\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial^2 U_1}{\partial S_1^2}\right)_{v_1}+\left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial S_2^2}\right)_{v_2}\right]\right\}_0 \tag{1.29.17}$$

Теперь условия максимального (а не просто экстремального) значения энтропии S заключаются в том, что величины (1.29.16) и (1.29.17) должны быть отрицательными, откуда следуют тождества (1.29.9) и (1.29.10).

[З а меч ан пг я.

• Мы показали, что в каждом из двух уравнений (1.29.16) и (1.29.17) сумма двух членов должна быть положительной. Каждый из этих четырех членов зависит только от переменных одной системы, поэтому разумно сделать вывод, что для каждой
системы в отдельности справедливы следующие неравепства:

$$\left(\frac{1}{vK_S}\right)_0=\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{S,0}=\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_{S,0}>0$$
$$\left(\frac{T}{C_v}\right)_0=\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{v,0}=\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{v,0}>0 \tag{1.29.18}$$

• Для полноты следует такке исследовать знак перенрестного члена $\partial^2 S/\partial v_1 \partial S_1$ (см. задачу 1.31).

• Важный случай устойчивости в двухкомпонентной системе при наличии переноса массы исследуется в гл. 7; см., в частности, задачу 7.3.]

1.30. Рассмотреть заново вывод условий устойчивости в задаче 1.29, преднотагая, что система не является изолированной, а каядая часть системы находится в контакте со своим тепловым резервуаром. [У к а з а н и е: Второй закон здесь удобно взять в виде $\delta F+S\delta T+p\delta v\leqslant 0$.][1])

Решене [2])

Пастоящая задача отличается от задачи 1.29 тем, что одно условие на экстенсивные переменные $U_1 + U_2 = U$ заменяется двумя условиямп $T_1 = \text{const}, T_2 = \text{const}$, наложенными на ингенсивные переменные. Это уменьшает число независимых термодинамических переменных на единицу. Если в задаче 1.29, где имеются две независимые переменные, мы получили два условия устойчивости, то следует ожидать, что в настоящей задаче, где имеется одна независимая переменная, должно быть только одно условие устойтивости.

Из четырех переменных v_1, v_2, T_1, T_2 только одно является независимым; возьмем в качестве такового v_1. Условие (1.29.3) принимает вид

$$\frac{dv_2}{dv_1} = -1$$

Равновесию при постоянной температуре соответствует минимум свободной энергии. Итак, по аналогии с $S = S_1 + S_2$ имеем

$$F = F_1(v_1, T_1) + F_2(v_2, T_2)$$

и уравнения (1.29.15) заменяются на

$$\left[\left(\frac{\partial F_1}{\partial v_1}\right)_{T_1} + \left(\frac{\partial F_2}{\partial v_2}\right)_{T_2} \frac{dv_2}{dv_1}\right]_0 = \left[\left(\frac{\partial F_1}{\partial v_1}\right)_{T_1} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial v_2}\right)_{T_2}\right] = 0$$

Таким образом, мы снова получаем следующев условие равновесия (условие экстремума свободной энергии):

$$p_{1,0} = p_{2,0}$$

Из условия минимума, а не просто экстремума, приходим к условию устойчивости

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v_1^2}\right)_{T_1} = \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial v_1^2}\right)_{T_1} - \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial v_2^2}\right)_{T_2} \frac{dv_2}{dv_1} > 0$$

Таним образом,

$$-\left[\left(\frac{\partial p_1}{\partial v_1}\right)_{T_1} + \left(\frac{\partial p_2}{\partial v_2}\right)_{T_2}\right]_0 > 0 \tag{1.30.1}$$

1.31. Чтобы понять соотношение между условиями (1.29.9), (1.29.10) и (1.30.1), рассмотрим один из газов в двух предыдущих задачах.

а) Пусть a, b, h - вещественные постоянные, x, y - переменные, и пусть

$$I(x, y) \equiv ax^2 + 2hxy + by^2$$

Поазать, что $I(x, y)$ имеет один и тот же знак дтя всех вещественных x, y, если $ab > h^2$.

б) Функция $f(x, y)$ разложена в ряд Тейлора вблизи точки (x_0, y_0). Показать, что условие п. «а» для членов второго порядка эквивалентно следующему условию, налагаемому на якобиан:

$$J \equiv \left|\frac{\partial(f_x, f_y)}{\partial(x, y)}\right| \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_0 & \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_0 \\ \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)_0 & \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_0 \end{vmatrix} > 0$$

В данном случае $I(x, y)$ означает $f(x, y) - f(x_0, y_0)$ и индекс 0 указытвает, что производные берутся в точке (x_0, y_0).

в) Показать, тто условия термодинамической устойчивости, приведенные в задачах 1.29 и 1.30, примененные к одной фазе, эквивалентны записанному в соответствуюшей форме условию, приведенному в п. «б», вместе с условием, что один из диагональных членов в якобиане должен быть положительным.

0

• См. примечание редактора перевода в конце главы. - Прим. ред.

[2]) См. работу [12].

Solution

а) Если написать

$$I(x,y)=\frac{1}{a}\left[(ax+hy)^2+\left(ab-h^2\right)y^2\right]$$

то видно, что при $ab>h^2$ знак I совпадает со знаком a. Очевидно, что при этом a и b имеют одинаковые знаки.
б) Если x и y отсчитываются от x_0 и y_0 соответственно и если члешы первого порядка равны нулю, то

$$f(x,y)-f(0,0)=\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{y,0}x^2+2\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y}\right)_0 xy+\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{x,0}y^2$$

Отсюда получаем интерпретацию величин a,b и h, приводящую к искомому результату.
в) Условие, приведенное в п. «а» и «б», имеет вид $f_{xx}f_{yy}>>\left(f_{xy}\right)^2$, т. е.

$$J\equiv\left|\begin{array}{cc} f_{xx} & f_{xy} \\ f_{yx} & f_{yy}\end{array}\right|>0$$

Тогда f_{xy},f_{xx} и f_{yy} имеют одинаковый знак. Этот знак определяется условпем термодинамической устойчивости. Например, при

$$f\to U,\quad x\to v,\quad y\to S$$

мы должны иметь $U(v,S)\geqslant U_0$; условия устойчпвости поэтому могут быть запнсаны в виде

$$J>0,\quad f_{yy}=\frac{T}{C_v}>0 \tag{1.31.1}$$

отсюда следует, что $f_{xx}>0$, т. е.

$$\left[J_3>0, f_{xx}>0\right],\quad \text{откуда } f_{yy}=\frac{T}{C_v}>0 \tag{1.31.2}$$

$$\left[J>0, f_{yy}>0\right],\quad \text{откуда } f_{xx}=-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S=\frac{1}{vK_S}>0 \tag{1.31.3}$$

С другой стороны, если применить уравнение (1.29.18) задачи 1.29 к одной фазе, то получаем

$$f_{xx}>0,\quad f_{yy}>0 \tag{1.31.4}$$

Теперь мы видим, что эти условия должны быть додолнены условиел $J>0$, которое налагает условие на перекрестный член $\partial^2 U\partial r\partial S$
Закончим пекоторыми замечаниями относительно соотношения между результатамп (1.31.1) - (1.31.3) пастоящей задачи и резутьтатом (1.31.4), шолучанощимся нз задачи 1.29. Устовие $J>0$ в этом случае выглядит так:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\left(U_v,U_S\right)}{\partial(v,S)}&=\frac{\partial(-p,T)}{\partial(v,S)}=\frac{\partial(-p,T)/\partial(v,T)}{\partial(v,S)/\partial(v,T)}= \\ &=-\frac{(\partial p/\partial v)_T}{(\partial S/\partial T)_v}=-\frac{T/C_v}{(\partial v/\partial p)_T}=\frac{T/C_v}{vK_T}>0\end{aligned} \tag{1.31.5}$$

а условия (1.31.2), (1.31.3) принимагот вид

$$\frac{T/C_v}{vK_T}>0,\quad vK_S>0,\ \text{откуда } \frac{T}{C_v}>0,\quad vK_T>0 \tag{1.31.6}$$

$$\frac{T/C_v}{vK_T}>0,\quad \frac{T}{C_v}>0,\ \text{откуда } vK_S>0,\quad vK_T>0 \tag{1.31.7}$$

Последние неравенства в (1.31.6) и (1.31.7), очевидно, выдолняются. Результат задачи 1.4, п. «в» позволяет также сделать вывод, что в обоих случаях

$$\frac{vK_T}{vK_S}=\frac{C_p}{C_v}=\frac{T/C_v}{T/C_p}>0,\quad \text{т. е. } \frac{T}{C_p}>0$$

Из результата (1.31.4) этого не следует. В этом случае можно было бы рассуждать следующим образом:

$$vK_S > 0, \quad \frac{T}{C_v} > 0, \text{ откуда } \frac{T/C_v}{vK_T} > 0$$

но. Так как

$$K_T = K_S + Tv\frac{\alpha_p^2}{C_p} \quad \text{(задача 1.8, п. «б»} \Big)$$

это налагает условие на правую часть рассматриваемого уравпения (например, $T_v/C_p > 0$).
Саучай двух газов расслатривается в задачах 7.3 и 7.4.

ПРИМЕЧАНИЯ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

• К задаче 1.5. Доказав, что $\mathrm{d}W = pdv$ не является полным дифференциалом, из уравнения первоге закона термодинамики $Q = dU + W$ ваходим, что и дифференциалынов выражение для количества теплоты, равного сумме нозного и неполного дифференциала, не есть нолный дифференциал. Автор же, наоборот. принимает, что величина б Q но своей природе пе является полным дифференцналом, ил, исходя из уравнения первого закона, устанавливает, что выражение для работы W в общем случае не полний дифференцнал. Такое общее репение вопроса, поставленного в п. «а», нельзя cqитать обоснованным и поэтому онущено при переводе.

• К задаче 1.10. Процесс расширения газа в пустоту является необратимым, ноэтому, несмотря на его адиабатичность, энтрония газа ири этом увеличивается ($\Delta S = S_2 - S_1 > 0$). Основываясь на том, что, согласно второму закону термоднамиии, энтрония является однозначной функцией состояння, ветичину изменения энтропии ΔS при необратимом процессе можно найти, переводл систему из начального состояния в конечное какимлибо нвазистатическим путем и определяя ΔS по этому пути. В случае идеального газа в качестве такого путі можно взять изотермический процесс, поскольку при распииении газа в пустоту температура в начальном и конечном состояниях одинакова. Потому имеем

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dU + pdv}{T} = A \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Одвако работу расширения газа в пустоту нельзя вычислять но этому изотермическому равновесному пути, так как она зависит от нути и при неравновесном процессе всегда меньпе, чем при равновесном. Если же этого не учитывать, то можно прийти к онущенному при переводе неверному результату, содержащемуся в оригинале как в условии, так и в решении задачи, где для работы ри расширении газа в пустоту получено стедующее выражение:

$$W = \int_1^2 pdv = AT_1 \int_1^2 \frac{dv}{v} = AT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = T_1 \Delta S$$

• К задаче 1.26. в сильной форме теорема Нернста имеет вид

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{\boldsymbol{T}} \to 0 \quad \text{при} \quad T \to 0$$

где x - любая независимая переменная (кроме S). В такой форме третий закон термодинамики справедлив для всех равновесных систем. Поскольку классический идеальный газ не подчиняется указанному закону, это означает, что такой газ при $T \to 0$ не существует (т. е. имеет место его вырождение).

Если же сформулировать теорему Нернста епе в более сильной форме:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y \to 0 \quad \text{при} \quad T_s \to 0$$

где x, y - две независимые переменные (отличные от S), то получим, что эта теорема несправедлива для Квантового идеального газа, хотя такой газ может существовать. Это указывает на формальный характер предложенной в задаче более сильной формулировки тепловой теоремы, поэтому она нецелесообразна.

4. К задаче 1.30. Если состояние системы характеризуется значениями температуры T и давлевия p, то ее термодинамическим потевциалом является потенциал Гиббса, $G(T,p) = U - TS + pv$, и второй закон для нераввовесных троцессов можно записать в виде

$$\delta G + S\delta T - v\delta p < 0_0 \tag{1}$$

Отсюда видво, что общим условием устойчивости равновесия фазы при постоянных температуре и давлении является минимум ее термодинамического нотенциала Гиббса.

Различные частные условия устойчивости фазы целесообразнее всего находить, исходя из этого общего условия устойчивости.

Согласво (1), при дандых p п T состолние фазы, характеризуемое координатами (экстенсивными параметрами) v и S, является устойчивым, если при небольшом спонтанном изменепии координиат системы ее термодинамический потевциал G возрастает:

$$\Delta G = G_1 - G > 0$$

или

$$U_1 - U - T\,(S_1 - S) + p\,(v_1 - v) > 0 \tag{2}$$

где U - внутренняя энергия исходного равновесвого состояния системы при данных p и T, а U_1 - внутренняя энергия неравповесного состояния, равная ее равновесному значению при координатах v_1, S_1 и других силах p_1, T_1, удерживающих систему в равновесии в состоянии, характеризующемсн этими координатами.

Аналогично равновесное состолние фазы с координатами v_1, S_1 при постоянных силах p_1 и T_1 будет устойчивым, если при небольшом спонтанном изменении этих координат выполняется условие, аналогичное условию (2):

$$U - U_1 - T_1\,(S - S_1) + p_1\,(v - v_1) > 0 \tag{3}$$

Складывая неравенства (2) и (3), получаем следуюпде соотношение между разпостями различных параметров двух близких устойчивых равновесных состояний однородной системы:

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta v > 0 \tag{4}$$

или

$$\begin{vmatrix} \Delta T & \Delta p \\ \Delta v & \Delta S \end{vmatrix} > 0 \tag{5}$$

где

$$\Delta T = T_1 - T, \quad \Delta S = S_1 - S, \quad \Delta p = p_1 - p, \quad \Delta v = v_1 - v$$

В левой части неравенства (5), являюшегося условием устойчивости, стоит матрица устойчивости. Неравенство (4) для определителя этой матрицы позволяет получить различные частные условия устойчивости фазы.

Действительно, разделим (4) сначала на квадрат изменения первой координаты $(\Delta v)^2$ при постоянном значении термодинамической силы T, сопряжевной другой координате S, а затем на квадрат изменения другой координаты $(\Delta S)^2$ при постоянвой термодинамической силе p, сопряженной первой координате v. Мы получим тогда, что в устойчивом равновесии фазы для небольших изменений любой координаты при постоявстве термодинамических сил, сопряжевных другим ноордиватам, выполняются неравенства

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0 \tag{6}$$

Если разделить (4) сначала на квадрат изменения первой координаты $(\Delta v)^2$ при постоянном значении другой координаты S, а затем на квадрат изменения другой координаты $(\Delta S)^2$ при постоянстве координаты v, то получим, что в состоянии устойчивого равновесия фазы для небольших изменений каждой ее координаты при постоянстве других координат выполняются неравенства

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = \frac{T}{C_v} > 0 \tag{7}$$

Неравепство (4) является необходимым и достаточным условием устойчивости фазы, условия же (6) и (7) - липь достаточными, но не необходимыми условиями, и поэтому возможны такие устойчивые состояния фазы, для которых отдельные условия нарупаются (например, в критической точке).

Общие РАБОТЫ

I. Zemanski M.W., Heat and Thermodynamics, 5th ed., New York, 1968.
II. Becker R., Theory of Heat, 2nd ed., Berlin, 1967.
III. Fisher M. E., Rep. Progr. Phys., 30, 615 (1967).
IV. Rowlinson J. S., Liquids and Liquid Mixtures, 2nd ed., London, 1969. V*. Базаров И. I., Термодинамика, M., 1961.
VI*. Кубо Р., Термодинамика, изд-во «Мир», 1970.
VII*. Вукалович М. П., Новиков И. И., Термодинамика, М., 1972.

Цитированная литература

• Landsberg P. T., Am. Journ. Phys., 29, 695 (1961).
• Uhlenbeck G. E., Uehling E. A., Phys. Rev., 39, 1014 (1932).
• Einbinder H., Phys. Rev., 74, 805 (1948).
• Sssmann G., Hilf E., Proc. Intern. Conf. Thermodynamics, Cardiff, 1970; Pure Appl. Chem., 22, 243 (1970).
• Zeuner G., Grundzge der mechanischen Wrmetheorie, 2. Aufl., Leipzig, 1866, S. 143.
• Milne E. A., Handbuch der Astrophysik, Bd. 3, 1930.
• Selected Papers on the Transfer of Radiation, ed. D. H. Menzel, New York, 1966.
• Landsberg P. T., Thermodynamics with Quantum Statistical Illustrations, New York, 1961, p. 156.
• Buckingham M. J., Fairbanks W. M., в книге: Progress in Low Temperature Physics, ed. C. J. Gorter, vol. 3, Amsterdam, 1961, p. 89.
• Pippard A. B., Phil. Mag., 1, 473 (1956).
• Wilks J., The Properties of Liquid and Solid Helium, Oxford, 1967, p. 302.
• Lopuszanski J. T., Acta Phis. Polonica, 33, 953 (1968).
• Здесъ и далее звездочкой отмечены работы, добавленные редактором перевода. - прм. ред.

ГЛАВА 2

13.14 Problems on Statistical Theory of Information and Ensembles

13.14.1 Problems about Entropy Maximization and Ensembles

В задачах пастоящей главы определяется пнформационная энтропия . Хотя k может представлять собой любую постоянную с размерностью энтропии, обычно в качестве k брут постоянную Вольцмана.
2.1. Система может находиться в любом из N состояний. Вероятность того, что система находится в i-м состоянии, равна p_i $(i = 1, 2, ..., N)$, причем $\sum\limits_{i=1}^{N} p_i = 1$. Применяя метод нсопределенных множителей, показать, что распределение вероятностi, соответствующее максимуму информацонной птропии $S \equiv -k \sum\limits_i p_i \ln p_i$, имеет вид

$$p_1 = p_2 = ... = p_N = \frac{1}{N}$$

и что

$$S = S_1 \equiv k \ln N$$

Solution

Мы доджны получить максшмум информационной энтропии $S = -k \sum p_i \ln p_i$ при условии $\sum\limits_i p_i = 1$. Пусть α - неопределенный множитель; рассмотрим теперь максимизацию выражения

$$f = -k \sum_i (p_i \ln p_i - \alpha p_i)$$

по всем p_i. Отсюда находим условие

$$\frac{\partial f}{\partial p_j} = -k (\ln p_j + 1 - \alpha) = 0$$

Следовательно, $\ln p_j = \alpha - 1$ для всех j. Поэтому все p_j равны между собой. Условие нормировки ириводит к требуемому результату для p_j. Для максимальной информационной энтропип получаем

$$S_1 \equiv S_{\text{макс}} = -k \sum_i \left(-\frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} \right) = k \ln N$$

0

• P. T. Landsberg, Department of Applied Mathematics and Mathematical Physics, University College, Cardiff.

1) В оригинале введенную К. Пенноном информационную энтронию автор называет статистической и, чтобы отличить ее от термодинамической, пишет слово «нтропия» с заглавной буквы, опуская ошределение. Однако для удобства читателей в переводе каждый раз приводится полное пазвание с малевькой буквы. - Прим. ред.

2.2. Пусть экстенсивная переменная x приншает значение x_i, когда система, рассмотренная в предыдущей задаче, находится в i-м состояни. Нересмотреть нахождение максмузн информационной энтропии, выполненное в предыдущей задаче, если известно, что среднее значение $x\left(=\sum_{i=1}^{N} p_i x_i\right)$ имеет заданную велічину x_0. Показать, что для $j = 1, 2, ..., N$ п неотределенного множітеля β

$$p_j = \frac{1}{Z(x)} \exp(-\beta x_j)$$

где

$$Z(x) \equiv \sum_j \exp(-\beta x_j)$$

Показать тагжже, что

$$x_0 = -\left[\frac{\partial \ln Z(x)}{\partial \beta}\right]_{x_1, x_2, ...}$$

а

$$S_{\text{макс}} = S_2 \equiv k\beta x_0 + k \ln Z$$

Solution

Обобщим решение задачи 2.1, рассматривая выражение

$$f = -k \sum_i (p_i \ln p_i - \alpha p_i + \beta p_i x_i)$$

где β-второй неопределенный множитель. Имеем

$$\frac{\partial f}{\partial p_j} = -l (\ln p_j + 1 - \alpha + \beta x_j)$$

Отснода следует, что

$$p_j = \frac{1}{Z(x)} \exp(-\beta x_j) \quad (j = 1, 2, ...)$$

где

$$Z(x) \equiv \sum_j \exp(-\beta x_j)$$

Далее

$$x_0 = \sum p_j x_j = \frac{1}{Z(x)} \sum_j x_j \exp(-\beta x_j) = -\left[\frac{\partial \ln Z(x)}{\partial \beta}\right]_{x_1, x_2, ...}$$

Наконец,

$$S_2 \equiv S_{\text{макс}} = +k \sum_j p_j [\beta x_j + \ln Z(x)] = k\beta x_0 + k \ln Z$$

2.3. Экстенсивные переменные x иг y принимают значения x_i и y_i соответственно, когда система, рассмотренная в двух предыдущих задачах, находится в состоянии i. Пусть средние значения x iI y для системы фиксированы (x_0 и y, соответственно); показать, что максимуму ншформационной энтропии отвечает функция распределения

$$p_j = \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta x_j - \gamma y_j) \quad (j = 1, 2, ..., N)$$

где $\Xi = \sum_i \exp(-\beta x_i - \gamma y_i)$ и β и γ - неопределенные множители. Показать такжее, что

$$x_0 = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{x_1}, ..., y_N, \gamma, \quad y_0 = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \gamma}\right)_{x_1, ..., y_N, \beta}$$

II

$$S = S_3 \equiv k\beta x_0 + k\gamma y_0 + k \ln \Xi$$

Solution

Поступая так же, как в предыдущих задачах, находимя

$$f = -k \sum_i \left(p_i \ln p_i - \alpha p_i + \beta p_i x_i + \gamma p_i y_i \right)$$

$$\frac{\partial f}{\partial p_j} = -k \left(\ln p_j + 1 - \alpha + \beta x_j + \gamma y_j \right)$$

Следователыо,

$$p_j = \frac{1}{E} \exp\left(-\beta x_j - \gamma y_j \right)$$

где

$$\Xi \equiv \sum_i \exp\left(-\beta x_i - \gamma y_i \right)$$

Далее,

$$x_0 = \sum_i p_i x_i = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{x_i, y_i, \gamma}, \quad y_0 = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \gamma} \right)_{x_i, y_i, \beta}.$$

Наконец,

$$S_3 \equiv S_{\text{макс}} = k \sum_i p_i \left(\beta x_i + \gamma y_i + \ln \Xi \right) = k\beta x_0 + k\gamma y_0 + k \ln \Xi$$

2.4. Набор копий системы, распределение которых по состояниям в любой момент времени определяется вероятностями p_j, полученными в трех предыдущих задачах, называется ансамблем.

Задача 2.1 описывает микроканонический ансамбль, задача 2.2канонический ансамбль, если x является внутренней энергией
системы, а задача 2.3 - большой канонический ансамбль, если x является внутренней энергией системы и y - число (одинаковых) частиц в системе. Величины Z и Ξ называются статистическими суммами.

Термин большие ансамбли иногда применяется в том стучае, когда полное число частиц фнкепровано только в среднем. В малых ансамблях полное тисло частиц фиксировано точно.

Показать, что при такой интерпретации могут быть установлены следующие соответствия, согласующиеся с термодинамикой:

$$\beta \to \frac{1}{kT}, \quad \gamma \to -\frac{\mu}{kT}, \quad -kT \ln Z \to F, \quad kT \ln \Xi \to pv$$

где F - свободная энергия, при условип, что информационная энтропия и термодинамическая энтропия могут быть отождествлены.

Solution

В каноническом ансамбле (энтропия S_2) величнна x_0 является внутренней энергией U

$$S_2 = k\beta U + k \ln Z = \frac{U - F}{T} \quad (\text{ ср. задачу 1.7, п. «а»})$$

В большом каноническом ансамбле (энтропия S_3) величина y_0 есть среднее число частиц n, и, следовательно,

$$S_3 = k\beta U + k\gamma n + k \ln \Xi = \frac{U - \mu n + pv}{T} \quad (\text{ ср. задачу 1.20})$$

Из этих соотношений следуют приведенные в условии задати соответствия.

2.5. а) Система характеризуется значениями величин $U = U_1$, $v = v_1, n = n_1$. Пусть при этом ее энтропия равна S_1. При других условиях она характернзуется величинами $v = v_1, n = n_1$ и температурой T_2. Пусть тогда ее внутренняя энергия есть $U = U_2(T_2)$ и ее энтропия равна $S_2(T_2)$. Выбирая соответствующий ансамбль, доказать, что если $U_2(T_2) \geqslant U_1$, то $S_2(T_2) \geqslant S_1$.

б) Качественно обсудить этот результат с точки зрения распределения вероятностей .

Solution

а) Применяя канонический ансамбль, получаем, что для системы, удовлетворягощей второму условию,

$$S_2 = \frac{U_2 - F_2}{T_2} = \frac{U_2}{T_2} + k \ln Z_2$$

Вместо суммирования по состояниям в Z_2 (как в задаче 2.2) можно производить суммирование по энергиям E_j, вводя кратности вырождения g_j уровней энергии. Обозначая через E_0 некоторое определенное значение энергии, получаем

$$Z_2 = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT_2}\right) > g_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT_2}\right)$$

Примем теперь энергию E_0 равной энергии U_1 при первом условии, наложенном на систему. Тогда $g_0 = g_1$ становится равным значению N задачи 2.1 для микроканонического ансамбля, соответствующего первому условию, и $S_1 = k \ln g_1$. Следовательно,

$$S_2 > \frac{U_2}{T_2} + k \ln g_1 - \frac{U_1}{T_2} \geqslant S_1$$

б) В системе, удовлетворяющей второму условию, нергия системы может флуктуировать п распределение вероятности охватывает гораздо больше состояний, чем это возможно при фиксированной энергии. Следовательно, $S_2\,(T_2) > S_1$.

13.14.2 Problems about Partition Functions

2.6. а) Если заданы число n одинаковых частиц в системе, е внутренняя энергия U п объем v, то для описания системы удобно использовать микроканонический ансамбль (задача 2.1). Если эти величины нзменяются, следует рассмотреть набор ансамблей с близкими значениями параметров n, U, v, которые становятся независимыми переменными. Исходя из задачи 1.20, п. «б», показать, что статистическая сумма $k \ln N$ удовлетворяет соотношениям

$$\left(\frac{\partial \ln N}{\partial v}\right)_{U,n} = \frac{p}{kT}, \quad \left(\frac{\partial \ln N}{\partial n}\right)_{U,v} = -\frac{\mu}{kT}, \quad \left(\frac{\partial \ln N}{\partial U}\right)_{v_0 n} = \frac{1}{kT}.$$

Систему, определенную таким образом, можно рассматривать как изолированную.
б) Для канонического ансамбля независимыми переменными являются v, n и T, тогда как среднее значение U теперь задано. Систему, определенную таким образом, можно рассматривать как изолированную, находящуюся в тепловом равновесии с большим тепловым резервуаром (термостатом) при температуре T. Показать, что статистическая сумма удовлетворяет соотношениям

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v}\right)_{T,n} = \frac{p}{kT}, \quad \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial n}\right)_{v,x} = -\frac{\mu}{kT}, \quad \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{v,n} = \frac{U}{kT^2}$$

в) Для большого канонического ансамбля независимыми переменными являются v, T и μ, тогда как средние значения U и n заданы. Предиолагается, что система, оцределенная подобным
образом, находится в равновесии с термостатом при температуре T и с большим резсрвуаром частнц с химическшм потенциалом μ. Поазать, что статистическая сумма удовлетворяет соотношениям $\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial i}\right)_{T,\mu} = \frac{p}{kT}$, $\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{v,T} = \frac{n}{kT}$, $\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{v,\mu} = \frac{U - \mu n}{kT^2}$.
г) Получить соотношение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_{T,v} - \mu \left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_{T,v} = T \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{\mu,v}$$

Решеение

а) Ревуяьтаты следуют пз задат 1.20, п. «б» и 2.4, откуда имеем

$$TdS = kTd \ln N = dU + pdv - \mu dn$$

б) Из задачіп 1.7, п. «а» имеем

$$dF = d(U - TS) = -SdT - pdv + \mu dn$$

[0 1]) См. также работу [1].

а пз задачит 2.4

$$dF = -d(kT \ln Z) = -k \ln Z dT - kT d(\ln Z)$$

Следовательно,

$$d \ln lZ = \frac{U}{kT^2} dT + \frac{p}{kT} dv - \frac{\mu}{kT} dn$$

откуда получаются требуемые результаты.
в) Из задач 2.4 и 1.20, п. «в» получаем

$$d\left(\frac{pv}{kT}\right) = d\left(\frac{\mu n}{kT} - \frac{U}{kT} + \frac{S}{k}\right)$$

Раскром теперь дифференциал в правой части п, используя задачу 1.20, п. «б», упростим то выражение; в результате находим

$$d\left(\frac{pv}{kT}\right) = \frac{n}{kT} d\mu + \frac{1}{kT^2}(U - \mu n) dT + \frac{p}{kT} dv$$

г) Та как в последней формуле стоит полный дифференциал, искомый результат получается сразу. См. также задачу 20.4.
2.7. Система находится при финсированных значениях химического потенциала и температуры. Показать, что логарифм большой статистической суммы для такой системы пропордионален объему.

[У к а з а н и е: Полезно воспользоваться результатом задачи 2.6, n. «В».]

Solution

Ка показано в задаче 2.6, п. «в», $x \equiv \ln \Xi$ удовлетворяет соотношению

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_{\mu,T} = \frac{p}{kT} = \frac{x}{v}$$

Следовательно, для системы с постоянными значениями μ и T

$$\frac{x}{v} = \text{ const.}$$

Аналогично, если μ и T постоянны, то из соотнопнения Гиббса - Дюгема (см. задачу 1.20, п. «г») вытекает, что давление p постоянно. Таким образом,

$$\ln \Xi = \frac{pv}{kT} \sim v$$

2.8. Замена статистических сумм Z и Ξ в задаче 2.6 их термодинамическими эквивалентами, приведенными в задаче 2.4, позволяет получить интересные термодинамические результаты.
а) Из соотношения

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{v,T} = \frac{n}{kT}$$

вывести соотношение

$$n = v\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{0,T}$$

б) Исходя из соотношения

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{v,\mu} = \frac{U - \mu n}{kT^2}$$

показать, что

$$S = k\left[\ln \Xi + T\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)^{-}_{v,\mu}\right]$$

и отсюда установить соотношение

$$S = v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,\mu}$$

в) Вывести чисто термодинамическими методами, полученные в п. «а» и «б» термодинамические соотношения.

Solution

а) Заменяя $\ln \Xi$ на pv/kT, находим

$$\frac{n}{kT} = \left[\frac{\partial(pv/kT)}{\partial \mu}\right]_{v,T} = \frac{v}{kT}\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{v,T}$$

что и требовалось.
б) Из заданного уравнения следует

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{v,\mu} = \frac{TS - pv}{kT^2} = -\frac{S}{kT} - \frac{pv}{kT^2} = \frac{S}{kT} - \frac{1}{T}\ln \Xi$$

qто является первым искомым соотношением. Заменяя $\ln \Xi$ так же, как в п. «а», получаем

$$S = \frac{pv}{T} + kT\left[\frac{\partial(pv/kT)}{\partial T}\right]_{v,\mu} =$$

$$= \frac{pv}{T} + vT\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,\mu} - \frac{p}{T^2}\right] = v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,\mu}$$

в) Из соотношения Гиббса - Дюгема, сформулированного в задаче 1.20, п. «г»:

$$SdT - vdp + nd\mu = 0$$

находим

$$n = v\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T$$

II

$$S = v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\mu$$

13.14.3 Problems about Entropy Maximization and Probability Distributions

2.9. Одномерное нормальное (гауссово) расп ределение с пулевым средним значением и среднеквадратичным отклонением о описывается выражепием

$$p(x) = \left(2\pi\sigma^2\right)^{-1/2}\exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right), \quad -\infty < x < \infty$$

а) Показать, что для такого распределения информационная энтропия равна $k\ln\left(2\pi e\sigma^2\right)/2$, где e - основание натуральных логарифмов.
б) Показать, что для заданного значения $\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x)dx \equiv \sigma^2$ нормированное распределение вероятности, имеющее наибольшую информационную энтрошию, является одномерным нормальным растределением.

Solution

а) Для информационной энтрошии имеем

$$S = -k\int p(x)\ln p(x)dx = -k\int p(x)\left(-\frac{\ln 2\pi\sigma^2}{2} - \frac{x^2}{2\sigma^2}\right)dx =$$

$$= \frac{k}{2}\ln\left(2\pi\sigma^2\right) + \frac{k}{2\sigma^2}\int x^2 p(x)dx = \frac{1}{2}k\ln\left(2\pi e\sigma^2\right)$$

б) Мы должны провести максимизацин по произвольным вариациям величины $p(x)$ в подынтегральном выражении

$$f[p(x)] = -k\int\limits_{-\infty}^{\infty} p(x)\ln p(x)dx - \alpha\int\limits_{-\infty}^{\infty} p(x)dx - \beta\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x)dx$$

гд $\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}$-множитли Лагранжа. Следовательно,

$$-k - k \ln p(x) - \alpha - \beta x^2 = 0$$

Отсюда следует, что условие максимума имет вид

$$p(x) = a \exp\left(-\beta x^2\right)$$

Из условия нормировки получаем

$$a \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-bx^2\right) dx = a \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2} = 1$$

Дале,

$$\sigma^2 = a \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-bx^2\right) dx = \frac{a}{2} \left(\frac{\pi}{\beta^3}\right)^{1/2} = \frac{\pi}{2\beta}$$

Следовательно,

$$p(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$$

при заданных условиях.

2.10. Пусть

$$\frac{1}{B_r} \equiv 2r^{1/r}\Gamma\left(1 + \frac{1}{r}\right), \text{ где } \Gamma - \text{ гамма-функция,}$$

$$p(x) \equiv p(-x) - \text{ распределение вероятности,}$$

$$M_r \equiv \left[\int_{-\infty}^{\infty} |x|^r p(x) dx\right]^{1/r} \quad (r > 0) \text{ - момент } r\text{-го}$$

$$S[p(x)] = -k \int p \ln p dx \text{ - информационная энтро .}$$

распределения вероятности.

Поназать, что

$$M_r \geqslant B_r \exp\left\{\frac{S[p(x)]}{k} - \frac{1}{r}\right\}$$

и что знак равенства отвечает условию

$$p(x) = \frac{B_r}{M_r} \exp\left(\frac{|x|^r}{r M_r^r}\right)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2r} \exp\left(-\beta x^2\right) dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2r-1)}{2r} \left(\frac{\pi}{\beta^{2r+1}}\right)^{1/2}$$

для $r = 1, 2, \ldots$ Для $r = 0$ получаем $(\pi//)^{1/2}$.

Solution

Нам потребуется следующий интеграл:

$$I_{rs} \equiv \int_0^{\infty} x^s \exp\left(-\beta x^r\right) dx$$

Положим

$$y = x^r, \quad dx = \frac{1}{r} x^{-(r-1)} dy = \frac{1}{r} x^{-(r-1)/r} dy$$

Тогда

$$I_{r,s} = \frac{1}{r}\int\limits_0^\infty y^p \exp(-\beta y)dy = \left(p \equiv \frac{s+1}{r} - 1\right)$$
$$= \frac{1}{r}\frac{\Gamma(p+1)}{\beta^{p+1}} = \frac{1}{r}\beta^{-(s+1)/r}\Gamma\left(\frac{s+1}{r}\right)$$

Максимизируем, как и в задаче 2.9, подынтегральнов выражение в соотношении

$$f = \int p(x)\left[-k\ln p(x) - \alpha - \beta|x|^r\right]dx$$

откуда

$$-k - k\ln p(x) - \alpha - \beta|x|^r = 0$$

Совместимое с указанными требованиями распределение, отвочающее наибольшей информационной энтропии, имет вид

$$p_0(x) = a\exp(-\beta|x|r)$$

Постоянные a, β могут быть определены из соотношений

$$1 = \int\limits_{-\infty}^\infty p(x)dx = 2a\int\limits_0^\infty \exp\left(-\beta x^r\right)dx = 2\mathrm{a}\Gamma\left(1+\frac{1}{r}\right)\beta^{-1/r}$$
$$M_r^r = 2a\int\limits_0^\infty x^r\exp\left(-\beta x^r\right)dx = \frac{2a}{r}\beta - (r+1)/r\Gamma\left(\frac{r+1}{r}\right) = \frac{1}{r\beta}$$

Отсюда следует

$$a = \frac{1}{2\Gamma[(r+1)/r]M_T}r^{-1/r} = \frac{B_r}{M_r}$$

и

$$p_0(x) = \frac{B_r}{M_r}\exp\left(-\frac{|x|r}{rM_r^r}\right)$$

что и требуется
Информационная энтропия распределения p_0 удовлетворяет соотношению

$$\frac{S_0}{k} - \frac{1}{r} = -\int\limits_{-\infty}^\infty p_0(x)\left(\ln\frac{B_r}{M_r} - \frac{|x|^r}{rM_r^r}\right)dx - \frac{1}{r} = \ln\frac{M_r}{B_r}$$

Отсюда следует, что при заданном M_r все другие распределения имеют меньшую информационную энтронию, т. е.

$$\frac{M_r}{B_r} = \exp\left(\frac{S_0}{k} - \frac{1}{r}\right) \geqslant \exp\left\{\frac{S[p(x)]}{k} - \frac{1}{r}\right\}$$

таким образом, мы пришли к искомому результату.

13.14.4 Problems about Method of the Most Probable Distribution

2.11. Состояния квантовомеханической системы характеризуются полным набором квантовых чисел. Предположим, одно из них определят нергию E_j, причем соотвтствующая кратность вырождения но эшергии равна $g_j(j = 1, 2, ...)$. Рассмотрим ансамбль из N копий той системы в смысле задачи 2.4. Пусть некоторое состояние такого ансамбля характеризуется числами $(n_1, n_2, ...)$, где n_j - число систем с энергией E_j.
а) Доказать, что число сособов реализации этого состояния ансамбля равно

$$G = \frac{N!g_1^{n_1}g_2^{n_2}...}{n_1!n_2!...}$$

б) Если число n достаточно велико, то сраведлива формула Стирлинга

$$n! = \Gamma(1+n) = n^n e^{-n}(2\pi n)^{1/2}$$

где через Γ обозначена гамма-функция, а n - положительное делое число. Обращаясь к какой-либо книге по специальным фунгциям, проверить правильность этой формулы.
в) Сделаем предположение о непрерывности [2]) по n п определим Ψ-фуннцию Гаусса соотношением

$$\Psi(n) \equiv \frac{d}{dn}\Gamma(1+n)$$

Исходя из ревультата пI. «б», доназать, что

$$\Psi(n) \approx \ln\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

• См., например, [8]. - Прим. перев.
• Важность этого преддоложения и полезность функдии $\Psi(n)$ была шоказана в работе [2].

Испольвуя таблицы значений функции $\Psi(n)$[1]), проверить, что для $n \geqslant 3$ такое шриближение вышолнятся с погрешностью, меньшей $0,26\%$.
г) Сделав предноложение о равных априорных вероятностях различных способов реализации состояния ансамбля, энергия которого считается заданной, показать с помощью п. «В», что для наиболее вероятного состояния ансамбля вероятности n_j/N описываются соотношением

$$\frac{n_j}{N} = \frac{n_j^*}{N} \approx \frac{g_j e^{-\beta E_j}}{\sum\limits_j g_j e^{-\beta E_j} + O(1/N)}$$

где β - множитель агранжа.
д) Обсудить связь между этим результатом и результатом задачи 2.2.

Solution

а) Для каждого состояния ансамбля обозначим системы с одинаковой энергией одинаковыми буквами, а системы с различными энергиями - разными буквами. Если пренебречь вырождением, то число $G(n_1, n_2, \ldots)$ различимых размещений из N букв по n_1 буквам одного тина, n_2 буквам другого типа и т. д. равно $N!/n_1!n_2!\ldots$ Вследствие вырождения g_j каждое из G размещений порождает ряд донолнительных размещений, число которых равно числу способов распределения n_j систем по g_j состояпиям, т. е. $g_j^{n_j}$ размещений. Таким образом, искомый результат получен.
б) Этот вопрос обсуждается во мнотих книгах.
в) Исходя из п. «б»и определения функции $\Psi(n)$, имем

$$\Psi(n) \approx \frac{d}{dn}\left[n\ln n - n + \frac{1}{2}\ln(2\pi n)\right] = \ln n + 1 - 1 + \frac{1}{2}n \approx$$
$$\approx \ln n + \ln\left(1+\frac{1}{2}n\right) = \ln\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

По таблицам находим $\Psi(3) = 1,2561, \ln(3,5) = 1,2528$, так что погрешность приближения для фунгцши $\Psi(3) \approx \ln(3,5)$ составляет $0,0033/1,2561 = 0,26\%$. Погрешность становится меньше при $n > 3$.
г) Для наиболее вероятного состояния ансамбля нужно рассмотреть функгию

$$f \equiv \ln G(n_1, n_2, \ldots) - \alpha\sum_j n_j - \beta\sum_j E_j n_j$$

где α и β-неопределенные множители, ввденные для учета условий, согласно которым величины N и E_0 заданы, т. е.

$$\sum_j n_j = N, \quad \sum_j E_j n_j = E_0$$

[1]) См. [8].— Прим. перев.

Вместо того чтобы максимизировать величину G по каждому из n_j, удобнее рассмотреть максимизацию величины $\ln G$. Имеем

$$\frac{\partial f}{\partial n_j} = \frac{\partial}{\partial n_j}\left[-\ln n_j! + n_j \ln g_j - \alpha n_j - \beta E_j n_j\right] =$$
$$= -\Psi(n_j) + \ln g_j - \alpha - \beta E_j = 0$$

Следоватльно, если $(n_1^*, n_2^*, \ldots)$-наиболее вероятное состояние ансамбля, то

$$\Psi\left(n_j^*\right) = \ln\left[g_j \exp\left(-\alpha - \beta E_j\right)\right]$$

т. е.

$$n_j^* = g_j \exp(-\alpha - \beta E_j) - \frac{1}{2}$$

Если существует M уровней энергии, величину α можно определить суммированием по уровням энергии, которое дает

$$N + \frac{1}{2}M = \exp(-\alpha) \sum_j g_j \exp(-\beta E_j) = Z \exp(-\alpha)$$

где введена канопическая статистическая сумма. Отсгода следует, что

$$\frac{n_3^*}{N} = \left(1 + \frac{M}{2N}\right) \frac{g_j \exp(-\beta E_j)}{Z} - \frac{1}{2N}$$

Собирая члены порядка $1/N$, получаем искомый результат.
д) Наиболее вероятнов состолние ансамбля характеризуется наиболее вероятными значениями n_j^*. Канонический ансамбль задачи 2.2 позволяет определить средние значения как усредненные по всем состояниям ансамбля. В такое среднее основной влад вносит наиболев вероятное состояние ансамбля, но и меве вероятные состояния ансамбля также вносят вюлад; следовательно, эти два метода, строго говоря, приводят к различным результатам.

В рассматриваемом в настоящей задаче методе число n_j^* должно быть достаточно большим для выполнения предположения о непрерывности. Это условие трудно выполвить, если N не стремится к бесконечности. Хотя M часто такж бесконечно велико, обычный результат для канопического распределения получается только в том случае, когда $M/N \to 0$. Эти трудности часто останся незамеченными. Их особенно легко упустить из вида, если использовать более грубое приближение $\Psi(n) \sim \ln(n)$, которов сразу же приводит к соотношевию

$$\frac{n_j^*}{N} = \frac{g_j \exp(-\beta E_j)}{Z}$$

Это выражение является обычным результатом задач 2.2 и 2.4, если записать го для квантовых состояний вместо уровней нер гии. В этом случае

$$\frac{n_j^*}{N} = \frac{\exp(-\beta E_j)}{Z}$$

2.12. Применим идей задачи 2.11 к ансамблю из N одинаковых систем, каждая из которых имеет два невырожденных состояния. Будем считать N чтным и зададим состояние ансамбля числом n (которое является четным) - разностью между числом систем в низшем энргетическом состоянши и числом систем в высшем состоянии. Предположим, что для ансамбля задано $^{\text{in}}$ сло N, но не полная нергия.
а) Для $n \ll N$ показать, что число различных способов реализацни состояния n ансамбля равно

$$G(n) = 2^N \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{n^2}{2N}\right)$$

где использована формула Стирлинга.
б) Предполагая, что различные способы реализации состояния ансамбля являются равновероятными, показать, что вероятность состояния $n(\mathbb{N}N)$ описывается выражением

$$P(n) = A \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{n^2}{2N}\right)$$

тде A-нормировочная постоянная. Определить ее значение и установить таким образом, что $P(n)$ представляет собой одномерное нормальное распределение с нулевым средним значением i среднеквадратичным отклонением $\sqrt{N}$ (определенным в задаче 2.9).
в) Сравнить среднее значение n и наиболее вероятное значеНile n.
г) Сравнить полное число состояний ансамбля G_T с числом $G(0)$ способов реализации наиболее вероятного состояния при очень больших N. Сделать то же для соответствующих энтропий и использовать результат для обсуждения важнейших свойств метода наиболее вероятного распределения для данного случая.

Solution

а) Пусть обозначает верхний уровень и l - нижний. Тогда

$$n_l + n_u = N, \quad n_l - n_u = n$$

откуда

$$n_l = \frac{1}{2}(N + n), \quad n_u = \frac{1}{2}(N - n)$$

Так как число N четно, n-также четное число.

Число способов реализации состояния n в соответствии с задачей 2.11, п. «а» при $g_1 = g_2 = 1$ равно величине

$$G(n) = \frac{N!}{[(1/2)(N+n)]!\,\left(1^{1/2}\right)\,(N-n)]}$$

Отсюда, применяя формулу задачи 2.11, п. «б», находим
$\ln G(n) = N\ln N - N + \frac{1}{2}\ln(2\pi N) - \frac{1}{2}(N+n)\ln\left[\frac{1}{2}(N+n)\right] + \frac{1}{2}(N+n) - \frac{1}{2}\ln[\pi(N+n)] - \frac{1}{2}(N-n)\ln\left[\frac{1}{2}(N-n)\right] + \frac{1}{2}(N-n) - \frac{1}{2}\ln[\pi(N-n)] = N\ln 2 + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)$ - $-\frac{1}{2}(N+n+1)\ln\left(1+\frac{n}{N}\right) - \frac{1}{2}(N-n+1)\ln\left(1-\frac{n}{N}\right)$.
Используя соотношение $\ln(1+x) = x - 1/2x^2$ при $x \ll 1$, получам

$$\ln G(n) = N\ln 2 + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{2}{\pi N}\right) - \frac{n^2}{N} + \frac{n^2(N+1)}{2N^2}$$

откуда и следует искомый ревультат.

б) Число состояний ансамбля равно 2^N, поскольку каждая из N систем может находиться в одном из двух состояний. Следовательно,

$$P(n) = \frac{G(n)}{2^N}$$

Чтобы проверить нормировку, положим $y = (N+n)/2$, соответственно, $(N-n)/2 = N - y$. Тогда $y = 0$ при $n = -N$ и $y = N$ при $n = N$; значения y и отвечающие им значения N приведены ниже:

$$y \quad 0 \quad 1 \quad \ldots \frac{N}{2}\,\frac{N}{2} + 1 \ldots N$$

$$n \qquad -N \qquad -N+2 \qquad 0 \qquad 2 \qquad N$$

Заметим также, что

$$(a+b)^N = \sum_{y=0}^{N} \frac{N!}{y!(N-y)!} a^y b^{N-y}$$

откуда

$$\sum_{y=0}^{N} \frac{N!}{y!(N-y)!} = 2^N$$

Применяя все ти результаты, можно проверить правильность нормировки функции $P(n)$:

$$\sum_{\substack{n=-N \\ (\text{четные } n)}}^{N} P(n) = 2^{-N} \sum_{\substack{n=-N \\ (\text{четные } n)}}^{N} G(n) = 2^{-N} \sum_{y=0}^{N} \frac{N!}{y!(N-y)!} = 1$$

Следовательно, значение постоянной A, введевной в условиях задачи, равно единице.

Можно попытаться проверить нормировку путем вычисления интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(n)dn = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2}{2N}\right) dn = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} (2N\pi)^{1/2} = 2$$

Это наводит на мысль, что нормировка неверна. Однако для $n \ll N$ мы здесь применяли приближенную формулу для $-N \leqslant \leqslant n \leqslant N$ при n и N, стремящихся к бесконечности, и не учли того, что n принимает целые значения только через одно. Это приводит к поправочному множителю $1/2$.

в) В силу симметрии двух состояний системы имеем $G(n) = G(-n)$; тогда для среднего звачепия величины n получаем

$$\sum_{\substack{n=-N \\ (\text{четвые } n)}}^{N} nP(n) = 2^{-N} \sum nG(n) = 0$$

Прямое алгебраическое исследование исходвого выражения для $G(n)$ в факториалах показывает, что наиболее вероятным значением n является $n = 0$. Такое же значение получается из выражения,

0

• Задачи 2.12 и 2.13 представляют интерес в различных отнопениях (см., например, работы [3, 4]).

приведенного в п. «б». Следовательно, в этом случае среднее значение и наиболее вероятное значение совпадают.
г)

$$G_T = 2^N, \quad G(0) = \frac{N!}{[(1/2N)!]^2}$$

и

$$f_1 \equiv \frac{G_T - G(0)}{G_T} = 1 - \frac{2}{(\pi N)^{1/2}} \to 1.$$

Далее,

$$S_T = kN \ln 2, \quad Sl(0) \equiv k \ln G(0)$$

Следовательно,

$$f_2 \equiv \frac{S_T - S(0)}{S_T} = \frac{\ln(1/2\pi N)}{2N \ln 2} \to 0$$

Таким образом, значение f, которое определяет относительную ошибку при замене всех состояний ансамбля наиболее вероятным, велико при вычислении числа состояний ансамбля, но
мало при вычислении информационной энтропии. Такое положение весьма типично; оно показывает, что информационная энт ропия является очень нечувствительной функцией.

Вероятность $P(n)$ имеет максимум при $n = 0$. Это, однако, не является достаточным условием того, чтобы среднее по ансамблю хорошо аппроксимировалось средним по наиболее вероятным состояниям ансамбля. Следует таюже показать, что максимум является достаточно острым. В качестве меры «крутизны» можно взять отношение $P(0)$ к среднеювадратичному отклонению, имеющее вид

$$\frac{2^N (2/\pi N)^{1/2}}{N^{1/2}} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{2^N}{N}$$

отсюдд следует, что при $N \to \infty$ грутизна становится бесконечной. Таким образом, замена всех состояний ансамбля напболее вероятными состояниями в настоящем случае оправдана.
2.13. Каждый атом системы из $N(\gg 1)$ слабо взаимодействующих неразличимых атомов ориентируется параллельно или антипараллельно приближенному магнитному полю H. Пусть n разность между числом атомов на нижнем уровне п числом атомов на верхнем уровне, и пусть μ-магнитный момент атома; тогда состояние системы можно характеризовать целым числом n. Если за нулевое значение энергии принять энергию системы при $n = 0$, то в состянии n энергия равна $E_n = -n\mu H$, а магнитный момент системы равен μn.
а) Используя задачу 2.12, попазать, что в пределе нулевого магнитного поля число размещений, которые приводят к состоянию $n \ll N$, определяется выражением

$$G(n) = 2^N \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{n^2}{2N}\right)$$

б) Показать, что если система находится в равновесии при температуре T во внепнем магнитном поле H, то вероятность состояния n является гауссовой функцией со средним значением $\langle n \rangle$ и среднеквадратичным отклонением σ, определяемыми соотношениями

$$\langle n \rangle = \frac{\mu H N}{kT}, \sigma = \sqrt{N}$$

Solution

а) Формула для $G(n)$ выводится в задаче 2.12, п. «а». Однако здесь мы имеем несколько иной случай, так как рассматривается только одна система. Число N представляет собой теперь число частиц в этой системе, но формула

$$G(n) = \frac{N!}{[1/2(N+n)]![1/2(N-n)]!} \equiv \frac{N!}{n_1! n_2!}$$

по-прежнему применима. При репении задачи 2.12, п. «а» факториальные множители в знаменателе выражения $G(n)$ появляются потому, что для задания состояния ансамбля не имеет значения, какие именно системы находятся в состоянии 1 и какие в состоянии 2, пока число систем в шждом состоянии является определенным. В настояпей задаче эти множители в знаменателе возникают вследствие того, что атомы предполагаются неразличимыми.
б) Для канонического ансамбля вероятность состояния n имеет вид

$$P(n) = \frac{G(n)}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) = \frac{2^N}{Z} \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \exp[f(n)]$$

где Z - статистическая сумма и

$$f(n) = \frac{n\mu H}{kT} - \frac{n^2}{2N}$$

Полагая $n_1 \equiv \mu HN/kT$, получаем

$$f(n) = \frac{2nn_1 - n^2}{2N} = \frac{n_1^2}{2N} - \frac{(n-n_1)^2}{2N}$$

тагі что

$$P(n) = A \exp\left[-\frac{(n-n_1)^2}{2N}\right]$$

Здесь величина A является нормировочным множителем, зависящим от N.

13.14.5 Problems about Some General Principles

2.14. Состояния системы образуют W групп, обозначенных индексами $i = 1, 2, ..., W$; i-я группа содержит G_i равновероятных состояний. Вероятность того, что система находится в любом из этих состояний, есть p_i. Пусть отнесенная к единице времени вероятность того, что система соверпает переход из некоторого состояния группы i в некоторое состояние группы j, пстоянна; обозначим ее через A_{ij} (при $A_{ii} \equiv 0$).
а) Доказать, что скорость перехода из группы i в группу j есть

$$R_{ij} = P_i A_{ij} G_j$$

[Согласно принципу детального баланса D (см. схему), $R_{ij} = R_{\boldsymbol{ji}}$ для всех i, j.
б) Доказать, что скорость изменения обычной функции P_i можно записать в виде

$$\dot{P}_i = \sum_j (R_{ji} - R_{ij}) = G_j \sum_j G_j A_{ji} \left(\frac{P_j}{G_j} - \frac{p_i}{G_i}\right) - P_i F_i$$

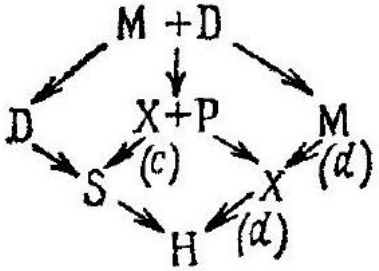
где

$$F_i \equiv \sum_j (A_{ij} - A_{ji}) G_j$$

в) Система находится в стационарном состоянии, если выполняется принцип (S), состоящий в том, что $\dot{P}_i = 0$ для всех i. Доказать, что шринцип S выполняется, если справедливы принцины X и P ; первый из них заключается в том, что $F_i = 0$, а второй - в том, что индексы i распадаются на классы $\alpha, \beta, ...$, причем внутри каждого класса выполняется соотношение $A_{ij} \neq 0$, в том и только в том случае, когда $P_i/G_i = P_j/G_j = K_\alpha$ (i, j принадлежат групше α). Интерпретировать этот результат.
г) Показать, что информационная энтропия равна

$$S = -k \sum_i P_i \ln \frac{P_i}{G_i}$$

и доказать, что скорость производства информационной нтропии удовлетворяет соотношению **H**, согласно которому $\dot{S} \geqslant 0$, если выполняется принцип микроскопической обратимости **M** ($A_{ij} = = A_{ji}$ для всех i, j).
д) Показать, что связи, которые имеются в виду в п. «в» и «г», относятся к более широкой схеме связей следующего вида:



[Уравнение для $\dot{P}_i$ пногда называнот основным кинетическим уравнением; оно впервые обсуждалось В. Паули в 1928 г. Обобщение этого уравнения является предметом исследований в пастоящее время. Принцип **X** является обобщением принцина **M**, принцип **P** представляет собой обобщение принципа равновероятности состояний. Заметим, что принцип S слабее принципа D, поэтому эти иринципы не эквивалентны. Вопросы, касающиеся основного инетического уравнения и принципа детального баланса, рассматриваются далее в гл. 26.]

Solution

а) Умножим вероятность нахождения системы в каком-либо состоянии в группе i на A_{ij}. Это дает лишь вероятность перехода в единицу времени в некоторое состояние групны j; чтобы получить R_{ij}, ее следует умножить на G_j.
б) Имеем

$$\begin{aligned}\dot{P}_i &= \sum_j P_j A_{ji} G_i - \sum_{\mathbf{1}} P_i A_{ij} G_j = \\ &= \sum_j P_j A_{ji} G_i - P_i F_i - P_i \sum_j A_{ji} G_j = \\ &= \sum_j G_j A_{ji} G_i \left(\frac{P_j}{G_j} - \frac{P_i}{G_i}\right) - P_i F_i.\end{aligned}$$

в) Если принять во внимание результаты п. «б», то выполнение принципов **X** и **P**, очевидно, означает, что $\dot{P}_i = 0$. Если выполняется принцип **P**, то W групп состояний распадаются на меньшее число классов состояний, переходы между которыми невозможны. Принцип S выполняется, если вероятность на состояние имеет одно и то же значение для каждого класса состояний. Если $F_i = 0$, равновероятность всех состолний ведет к детальному балансу только в том случае, если также предполагается, что все состояния являются взаимосвязаннылии.
г) Информационная энтропия равна

$$-k \sum_{\text{но всем состояниям}} \frac{P_i}{G_i} \ln \frac{P_i}{G_i}.$$

Сначала проведем суммирование по всем состояниям в группе i. Вероятности всех этих состояний равны величине P_i/G_i, так что получается выражение, приведенное в условии задачи.

Далее, все F_i равны нулю, и

$$\dot{S} = -k \sum_i \left[\dot{P}_i \ln\left(\frac{P_i}{G_i}\right) + P_i \frac{G_i}{P_i} \frac{\dot{P}_i}{G_i}\right]$$

так как в силу условия нормировки $\sum_i \dot{P}_i = 0$, последняя сумма обращается в нуль. Используя п. «б», находим

$$\begin{aligned}\dot{S} =& -k \sum_{i,j} G_i G_j \left(\frac{P_j}{G_j} - \frac{P_i}{G_i}\right) A_{ji} \ln \frac{P_i}{G_i} = \\ =& -\frac{1}{2} k \sum_{i,j} \left[G_i G_j \left(\frac{P_j}{G_j} - \frac{P_i}{G_i}\right) A_{ji} \ln \frac{P_i}{G_i} + \right. \\ & \left. + G_i G_j \left(\frac{P_i}{G_i} - \frac{P_j}{G_j}\right) A_{ji} \ln \frac{P_j}{G_j}\right] = \\ =& -\frac{1}{2} k \sum_{i,j} G_i G_j \left(\frac{P_j}{G_j} - \frac{P_i}{P_i}\right) A_{ji} \ln \frac{P_i G_j}{P_j G_i}\end{aligned}$$

Если $P_i/G_i = P_{\boldsymbol{j}}/G_{\boldsymbol{j}}$, то двойная сумма обращается в нуль. Если $P_i/G_i \neq P_j/G_j$, то сумма положительна. Следовательно, $\dot{S} \geqslant 0$.
д) Доказательства тривиальны .
2.15. а) Показать, что для всех положительных x выполняется соотношение $\ln x \geqslant 1 - 1/x$, где равенство возможно тогда и только тогда, когда $x = 1$.
б) Исходя из п. «а», показать, что если $\{p_i\}, \{p_i^0\}$ - два распределения вероятности для одного и того же набора состояний, причем $p_i^0 > 0$ для всех i, то величина

$$K\left(p, p^0\right) \equiv k \sum_i p_i \ln \frac{p_i}{p_i^0}$$

положительна, кроме случаев одинаковых распределений ($p_i = p_i^0$ для всех i).

[Предположим, что p_i^0 являются равновесными вероятностями, возможно, не изолированной системы; например, это может быть каноническое распределение, если система находится в контакте с термостатом. Если мы знаем, что при этих условиях фактическим распределением является p_i, то это приводит к «приросту информации» $K\left(p, p^0\right)$. Напротив, переход от p_i к p_i^0 соответствует внутреннему увеличению энтропии $K\left(p, p^0\right)$. Величина $K\left(p, p^0\right)$ была введена А. Рени [2]).]

Solution

а) Пусть $y \equiv \ln x - 1 + 1/x$. Тогда

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{1-x}{x^2}$$

Это выражение отрицательно при $0 < x < 1$ и положительно при $1 < x$. Поэтому y имеет наименьшее значение при $x = 1$, так что $y \geqslant 0$.
б) При $x_i \equiv p_i/p_i^0$
$K\left(p, p^0\right) = k\sum\limits_i p_i^0 x_i \ln x_i \geqslant k\sum\limits_i p_i^0 x_i \left(1 - \frac{1}{x_i}\right) = k\sum\limits_i !\left(p_i - p_i^0\right) = 0.$
Следовательно, K является неотрицательным. Если все x_i равны единице, то $K = 0$. Если одно значение $x_i \neq 1$ отлично от единицы, то этот член дает положительный вклад в K и $K > 0$.
• См. работу [5] и раздел 34 работы [6].
[2]) Этому вопросу посвящена работа [7].

Цитированная литература

• Guggenheim E. A., Research, 2, 450 (1949).
• Landsberg P. T., Proc. Natl. Acad. Sci. US, 40, 149 (1954).
• Mayer J. E., Goeppert Mayer M., Statistical Mechanics, New York, 1940. (Имеется перевод: Дж. Майер, М. Гепперт-Майер, Статистическая механика, ИЛ, 1952.)
• Kittel C., Elementary Statistical Physics, New York, 1958. (Имеется перевод: Ч. Киттель, Элементарная статистическая физика, ИЛ, 1960.)
• Landsberg P. T., Phys. Rev., 96, 1420 (1954).
• Landsberg P.T., Thermodynamics with Quantum Statistical Illustrations, New York, 1961.
• Schlgl F., Journ. Phys. Soc. Jap., Suppl., 26, 215 (1969).
8*. Градитейн И. С., Рызкик И. М., Таблицы интегралов, сумм, ридов в вроизведений, М., 1971.
гАВА 3

13.15 Problems on Statistical Mechanics of Ideal Systems by

В дальнейшем в настоящей книге информационная энтропия, о которой говорилось в гл. 2, и термодинамическая энтропия, рассматривавшаяся в гл. 1, считаются тождественными.

13.15.1 Problems about Maxwell Distribution

3.1. а) Система задается переменными $x_1, x_2, ..., x_N$, имеющими независимые нормированные распределения вероятностей $p_1\left(x_1\right), p_2\left(x_2\right), ..., p_N\left(x_N\right)$. Показать, что энтропия может быть записана в виде

$$S = -k\sum_{i=1}^{N}\int p_i\left(x_i\right)\ln p_i\left(x_i\right)dx_i$$

б) Величины x_i интерпретируются как три декартовы компоненты скорости Ч $_\iota$ частиц газа с точечным взаимодействием (т. е. частицы являются точками п взаимодействуют между собой, только когда оказываются в одной и той же точке пространства), находящегося в равновесии при температуре T. Преднолагая, что средняя кинетическая энергия, связанная с каждой компонентой, равна $kT/2$, показать, что для состояния с максимальной энтропией

$$p_i\left(V_i\right) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{mV_i^2}{2kT}\right)$$

тде m - масса молекулы газа.
в) Исходя из результата п. «б», найти вероятность того, что скорость молекулы газа лежит в иптервале $(V, V + dV)$, и показать, что она равна $p(V)dV$, где V может принимать любые значения от 0 до ∞ и

$$p(V) = 4\pi V^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right)$$

Это выражение представляет собой распределение Мансвелла по коростям.

0

• P. T. Landsberg, Department of Applied Mathematics and Mathematical Physics, University College, Cardiff.

г) Обсудить область применимости этих результатов, анализируя предположения, необходимые для их получения.

Solution

а) Независимость распределений вероятностей $p_i(x_i)$ означает, что вероятность обнаружения состояния $x_1, x_2, ..., x_N$ системы равна

$$P(x_1, x_2, ..., x_N) = \prod_{i=1}^{N} p_i(x_i)$$

Следовательно, энтропия имеет вид

$$S = -k \int ... \int P \ln P d\tau =$$

$$= -k \int ... \int p_1 ... p_N \ln(p_1 ... p_N) \, dx_1 ... dx_N = -k \sum_i \int p_i \ln p_i dx_i$$

б) На p_i налагаются следующие условия:

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_i(V_i) \, dV_i = 1, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m V_i^2 p_i dV_i = \frac{1}{2} kT \quad (i = 1, 2, 3)$$

Чтобы найти максимум энтропии при этих условиях, будем действовать так же, как в задаче 2.2, а именно рассмотрим функцию

$$f = -k \sum_{i=1}^{3} \left(\int p_i \ln p_i dV_i + \alpha_i' \int p_i dV_i + \beta_i \int p_i V_i^2 dV_i \right)$$

тогда

$$\frac{\partial f}{\partial p_j} = -k \int \left(\ln p_j + \alpha_j' + \beta_j V_j^2 + 1 \right) dV_j = 0$$

откуда

$$p_i = \exp\left(-\beta_j V_j^2 - \alpha_j\right), \quad \alpha_j \equiv \alpha_j' + 1$$

Для определения множителей Лагранжа заметим, используя интеграл, приведенный в решении задачи 2.9, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta_j V_j^2 - \alpha_j\right) dV_j = 1, \quad \text{т. е.} \quad \left(\frac{\pi}{\beta_j}\right)^{1/2} \exp(-\alpha_j) = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} V_j^2 \exp\left(-\beta_j V_j^2 - \alpha_j\right) dV_j = \frac{kT}{m}$$

Отсюда имеем

$$\left(\frac{\pi}{\beta_j}\right)^{1/2} \exp(-\alpha_j) = 1 = \frac{m}{2kT\beta_j} \left(\frac{\pi}{\beta_j}\right)^{1/2} \exp(-\alpha_j)$$

$6 - 0386$

так что

$$\exp(-\alpha_j) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}, \quad \beta_j = \frac{m}{2kT}$$

откуда следует искомое выражение для p_i.

в) Выражение $p_1 p_2 p_3$ дает вероятность вектора скорости с компонентами в интервалах $(V_1, V_1 + dV_1), (V_2, V_2 + dV_2), \quad (V_3, V_3 + dV_3)$. Интегрируя это выражение по сферическому слою супественно положительного радиуса $V = \left(V_1^2 + V_2^2 + V_3^2\right)^{1/2}$, находим искомую вероятность

$$p(V)dV = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) 4\pi V^2 dV$$

поскольку

$$\iiint_{\text{sper layer}} dV_1 dV_2 dV_3 = 4\pi V^2 dV.$$

г) Основное предположение состоит в том, что распределения вероятностей $p_1(V_1), p_2(V_2), p_3(V_3)$ являются независимыми и что между частицами судествует точечное взаимодействие. В плотном газе такая аппроксимация взаимодействия непригодна. Предполагается также, что одна частица может быть рассмотрена независимо от остальных. Это не выполняется для систем неразличимых частиц в том случае, когда возможны обменные эффекты.
3.2. Для распределения Максвелла по скоростям получить следующие величины:
а) Среднее значение n-й степени скорости

$$\langle V^n \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{n/2} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right)$$

где n - вещественное число, $n > -1$ и Γ - гамма-функдия.
б) Среднюю скорость

$$\langle V \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

в) Дисперсию скорости

$$\left\langle (V - \langle V \rangle)^2 \right\rangle = \frac{\dot{k}T}{m}\left(3 - \frac{8}{\pi}\right)$$

г) Дисперсию, или среднеквадратичную флуктуацию, кинетической энергии

$$\left(\frac{1}{2}m\right)^2 \left\langle \left(V^2 - \langle V^2 \rangle\right)^2 \right\rangle = \frac{3}{2}(kT)^2$$

д) Наиболее вероятную скорость

$$V_0 = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$$

Solution

а) $\langle V^n \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int\limits_0^\infty V^{n+2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) dV =$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{kT}{m} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{(n+1)/2} \int\limits_0^\infty x^{(n+1)/2} e^{-x} dx$$

Так как интеграл в правой части равен $\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right)$, получаем искомый ревультат.
б) В п. «а» нужно положить $n = 1$.
в) $\left\langle V^2 \right\rangle = \frac{3kT}{m}$

$$\left\langle (V - \langle V \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle V^2 - 2V\langle V \rangle + (\langle V \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle V^2 \right\rangle - (\langle V \rangle)^2 =$$
$$= \frac{3kT}{m} - \frac{8kT}{\pi m} = \frac{kT}{m}\left(3 - \frac{8}{\pi}\right)$$

г) Искомая дисперсия равна

$$\left\langle \left(\frac{1}{2}mV^2 - \left\langle \frac{1}{2}mV^2 \right\rangle\right)^2 \right\rangle = \left(\frac{1}{2}m\right)^2 \left\langle V^4 - 2V^2 \left\langle V^2 \right\rangle + \left(\left\langle V^2 \right\rangle\right)^2 \right\rangle =$$
$$= \left(\frac{1}{2}m\right)^2 \left[\left\langle V^4 \right\rangle - \left\langle \left\langle V^2 \right\rangle\right)^2\right] =$$
$$= \frac{15}{4}k^2T^2 - \left(\frac{3}{2}kT\right)^2 = \frac{3}{2}(kT)^2$$

д) Вероятность имеет вид

$$p(V) = AV^2 \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right)$$

Следовательно, из условия экстремума $dp/dV = 0$ имеем

$$A\left(2V - V^2\frac{mV}{kT}\right)\exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) = 0$$

откуда вытекает искомый результат.

3.3. Первоначальное доказательство Максвелла. Пусть величина $4\pi V^2 g\left(V^2\right)dV$ предстарляет собой вероятность обнаружения молекулы газа со скоростью, лежащей в интервале $(V, V + dV)$. Здесь $g\left(V^2\right)$ - некоторая дифференцируемая функция, вид которой не задан. Получить распределение Максвелла по скоростям, преднолагая, что распределения вероятности для трех декартовых компонент вектора скорости а) независимы и б) идентичны.

Solution

Пусть $f\left(V_x^2\right)$ - плотность распределения вероятности для x компоненты скорости. Тогда можно положить

$$g\left(V^2\right) = g\left(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2\right) = f\left(V_x^2\right)f\left(V_y^2\right)f\left(V_z^2\right)$$

Из этих двух выражений для $g\left(V^2\right)$ вытекает, что

$$\left(\frac{\partial g}{\partial V_x^2}\right)_{V_y,V_z} = \frac{dg}{dV^2}\left(\frac{\partial V^2}{\partial V_x^2}\right)_{V_y,V_z} = \frac{dg}{dV^2}$$

и что

$$\left(\frac{\partial g}{\partial V_x^2}\right)_{V_y,V_z} = \frac{df\left(V_x^2\right)}{dV_x^2}f\left(V_y^2\right)f\left(V_z^2\right)$$

Следовательно,

$$\frac{1}{g}\frac{dg}{dV^2} = \frac{1}{f\left(V_x^2\right)}\frac{df\left(V_x^2\right)}{dV_x^2} \quad (\equiv -\beta)$$

Величина β может зависеть только от V_x, но аналогичные результаты справедливы для V_y и V_z. Таким образом, β не зависит от компонент скорости. отсюда делаем вывод, что

$$f\left(V_x^2\right) = \exp\left(\alpha - \beta V_x^2\right)$$

где α - постоянная интегрирования. Окончательно имеем

$$g\left(V^2\right) = \exp\left(3\alpha - \beta V^2\right)$$

Используя нормировку распределения

$$\int_0^\infty 4\pi V^2 g\left(V^2\right)dV = 1$$

приходим к распределению Максвелла.

13.15.2 Problems about Classical Statistical Mechanics

3.4. Каноническая статистическая сумма в классической статистической механике выражается через интеграл по фазовому пространству, а не через сумму по квантовым состояниям. Действительно, каждое состояние задается точкой в пространстве, осями которого являются обобщенные координаты $q_1, ..., q_f$ и обобщенные импульсы $p_1, ..., p_f$. Благодаря множителю gh^{-f}, где ностоянная h имеет размерность действия [импульс × длина], Z является безразмерным числом, а каждое состояние оказывается g-кратно вырождевным. Если H - гамильтониан системы, то вероятность обнаружения системы в элементе $d\tau$ фазового пространства пропорциональна $\exp(-H/kT)d\tau$, и

$$Z = gh^{-i}\int ...\int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right)dp_1...dq_f$$

а) Показать, что для одной частицы массой m, двшжущейся классически и нерелятивистски в свободном от нолей резервуаре объемом v(при $g = 1$),

$$Z_1 = h^{-3}v(2\pi mkT)^{3/2}$$

где T - температура этой системы.
б) Для n различимых частиц, движущихся независимо, но с точечным взаимодействием, как в н. «а», в классическом случае должно быть справедливо равенство

$$Z_n = Z_1^n$$

Объяснить качественно, как изменится Z_n, если частицы являются неразличимыми.
в) Записывая Z_n в общем виде $Z_n = (Z_1 f_n)^n$, где f_n зависит тольно от n, рассмотреть ограничения, налагаемые на величину f_n, при условии, что свободная энергия системы должна быть экстенсивной величиной (ср. задачу 1.20). Показать, в частности, что для больших n нлассическая статистическая сумма $(Z_n)_{\text{нл}}$ удовлетворяет соотношению

$$Z_n = \frac{(Z_n)_{\text{K, s}}}{n!}$$

г) Для системы, определенной выше, получнть закон Бойля и показать, что его вид не зависит от значений параметров g, h in f_n.
Поправочный множитель f_n нужен из-за того, что частицы в простом газе неразличимы. Введение этого множителя имеет интересную историю. При квантовостатистическом подходе такие поправки не нужны; см. задачу 3.12.J

Solution

а) Примем потенциальную энергию частицы равной нулю. Тогда

$$H = \frac{p^2}{2m}$$

Интегрирование по трем координатам, в качестве которых удобно выбрать декартовы координаты, дает множитель v. Следовательно,

$$\begin{aligned} Z_1 &= h^{-3} v \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2mkT}\right) dp_1 dp_2 dp_3 = \\ &= h^{-3} v (2mkT)^{3/2} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-x^2\right) dx\right]^3 = \\ &= h^{-3} v (2\pi mkT)^{3/2} \end{aligned}$$

б) Если K_i - кинетическая энергия i-й частицы, то

$$\begin{aligned} Z_n &= h^{-3n} v^n \int \exp\left(-\frac{K_1 + K_2 + ... + K_n}{kT}\right) dp_1 ... dp_{3n} = \\ &= h^{-3n} v^n \left[\int \exp\left(-\frac{K_1}{kT}\right) dp_1 dp_2 dp_3\right]^n = Z_1^n. \end{aligned}$$

Для нразличимых частиц значение Z_n должно быть меньше. Например, если $n = 2$, указанный выше интеграл дает одинаковый вклад как при $K_1 = 1$ эВ и $K_2 = 2$ эВ, так и при $K_1 = 2$ эВ и $K_2 = 1$ эВ. Для неразличимых частиц нужно учитывать только один такой вклад.
в) Согласно задаче 2.4, имеем

$$\begin{aligned} F_n &= -kT \ln Z_n = -nkT \ln (Z_1 f_n) = \\ &= -kTn \left[\ln (v f_n) + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)\right] \end{aligned}$$

Величины F_n, n и v являются экстенсивными; температуру и постоянные члены можно рассматривать как интенсивные величины. Отсюда следует, что функдия f_n не может равняться единице; она должна быть такой, чтобы величина $v f_n$ была интенсивной. Поэтому можно положить

$$f_n = \frac{D}{n}$$

где D - некоторая постоянная. Отсюда следует, что поправочный множитель для Z_n равен

$$f_n^n = \left(\frac{D}{n}\right)^n$$

а эта величина для больпих n ашпроксимируется значением $1/n$!, если D интерпретировать как основание натуральных логарифмов.

г) Из решения задачи 1.7, п. «а», в которой рассматривается замкнутая система с $n = \text{const}$, следует, что давление имвет вид

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{T,n} = \frac{kTn}{v}$$

3.5. Сохраним обозначения задачи 3.4. Классическая статистическая система находится при температуре T п описывается гамильтонианом

$$H = K\left(p_1, ..., p_f\right) + M\left(q_1, ..., q_f\right)$$

где K - кинетическая энергия и M - потенциальная энергия. Пусть $P_p dp_1 ... dp_f$ представляет собой вероятность того, что имдульс лежит в интервале $(p_i, p_i + dp_i)$, а $P_q dq_1 ... dq_f$ - соответствующая вероятность для координат.
а) Доказать, что

$$P_p = B \exp\left(-\frac{K}{kT}\right)$$
$$P_q = C \exp\left(-\frac{M}{kT}\right)$$

где B и C - нормировочные постоянные.
б) Проверить формулу для P_p, применяя ее к простому газу из n различимых частиц массой m, импульсы которых могут изменяться от $-\infty$ до $+\infty$, и показать, что

$$B = (2\pi mkT)^{-3/2}$$

Показать также, что распределение Максвелла по скоростям, приведенное в задачах $3.1 - 3.3$, может быть получено этим методом.
в) Используя задачу 3.4, показать, что каноническая статистическая сумма для $g = 1, f = 3n$ при $K = \sum_1^n p_i^2/2m$ имеет вид

$$Z_n = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3n/2} \frac{Q_n}{n!}$$

и что так называемый конфигурационный интеграл, или статистическая сумма, записывается следующим образом:

$$Q_n \equiv \int ... \int \exp\left(-\frac{M}{kT}\right) dq_1 ... dq_{3n}$$

где интегрирование ведется по всему объему газа.
Показать также, что большая статистическая сумма (см. задачу 2.4) удовлетворяет соотношению

$$\Xi = \exp\frac{pv}{kT} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{Q_n z^n}{n!}$$

где так называемая активность имеет вид

$$z \equiv \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\frac{\mu}{kT}$$

г) Прямой круговой цилиндр большой высоты с площадью основания S и постоянной по высоте температурой T содержит n частиц равной массы m. Они находятся под воздействием гравитационного ускорения g, не зависящего от высоты. Применяя формулу для P_q, показать, что концентрация частиц на высоте z задается барометрической формулой

$$\rho(z) = \frac{mgn}{SkT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

Показать, что если уравнение состояния $pv = nkT$ выполняется на всех высотах, то давление меняется по закону

$$p(z) = \frac{mgn}{S} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

[Конфигурационные интегралы для реальных газов изучаются в задачах $9.2 - 9.7$.]

Solution

а) Чтобы найти P_p, проинтегрируем распределение вероятности

$$A \exp\left(-\frac{K+M}{kT}\right) dq_1 ... dp_f$$

(A - нормировочная постоянная) по всем q; это дает искомый результат с новой нормировочной постоянной B. Аналогичные рассуждения приводят к выражению для P_q.

б) Положим $f = 3n$ и $K = \sum_{i=1}^{3n} \frac{p_i^2}{2m}$. Это дает

$$B^{-1} = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-ap^2\right) dp\right]^{3n} = (2mkT)^{3n/2} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-x^2\right) dx\right]^{3n}$$

где $a = 1/2mkT$. Инттеграл в правой части равен $\sqrt{\pi}$, и мы получаем требуемый результат. Полагая затем $n = 1$, находим

$$P_p dp_1 dp_2 dp_3 = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left[-\frac{m\left(V_1^2+V_2^2+V_3^2\right)}{2kT}\right] dV_1 dV_2 dV_3 \equiv$$
$$\equiv P_{V_1 V_2 V_3} dV_1 dV_2 dV_3 \equiv P_V dV$$

Так как $dV_1 dV_2 dV_3 = 4\pi V^2 dV$, получаем

$$P_V = 4\pi V^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right)$$

в) Из задачи 3.4, п. «в», имеем

$$Z_n = \frac{1}{n!} \frac{1}{h^{3n}} Q_n \int ... \int \exp\left(-\frac{K}{kT}\right) dp_1 ... dp_f$$

Проинтегрируем это выражение, как в п. «б». Согласно задаче 2.4,

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} Z_n \exp\frac{\mu n}{kT} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3n/2} Q_n \exp\frac{\mu n}{kT}$$

т. е. мы пришли к искомому результату.

г) Вероятность того, что частица 1 находится в области $(q_1, q_1 + dq_1)$, частица 2 - в области dq_2 и т. д., есть

$$P_{q_1 q_2 ... dq_1 dq_2 ... dq_n} = C \exp\left(-\frac{mg}{kT} \sum_{i=1}^{n} q_i\right) dq_1 ... dq_n =$$
$$= \prod_{i=1}^{n} \left[\frac{\int_{-0}^{-} \exp\left(-mgq_i/kT\right) dq_i}{\int_{0}^{\infty} \exp\left(-mgq_i/kT\right) dq_i}\right] = \prod_{i=1}^{n} \left[\frac{mg}{kT} \exp\left(-\frac{mgq_i}{kT}\right) dq_i\right].$$

Следовательно, вероятность того, что одна частица находится в области $(z, z + dz)$, равна

$$P_z dz = \frac{mg}{kT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz$$

Чтобы найти число частиц в области dz, мы должны умножить эту величину на n, а чтобы определить концентрацию, полученное выражение следует разделить на Sdz. Тогда получим искомый результат. Найдем теперь давление на высоте z:

$$p(z) = \frac{n(z)}{v} kT = \rho(z) kT.$$

3.6. Пусть r_i обозначает обобщенный импульс p_1, . ., p_f или обобщенную координату $q_1, ..., q_f$. Предположим, что в некоторой физической системе значение r_i может изменяться от a до b и что имеет место равенство $a = 0$ или $H(a) = \infty$, тибо то и другое одновременно, а также равенство $b = 0$ или $H(b) = \infty$, либо то и другое одновременно. Пусть ($>$ обозначает среднее по классическому каноническому распределению, обсуждавшемуся в задачах 3.4 и 3.5 . Отсюда вытекает ряд теорем о равномерном распределении.

а) Доказать, что

$$\left\langle r_i \frac{\partial H}{\partial r_i} \right\rangle = kT$$

б) Пусть

$$H = \sum_{i=1}^{\alpha} a_i p_i^s + \sum_{j=1}^{\beta} b_j q_j^s$$

показать, что в этом случае

$$\langle H \rangle = \frac{(\alpha + \beta) kT}{s}$$

• В этом общем виде результат был получен Толменом.
в) Для класскческого релятивистского газа с точечным взаимодействием гамильтониан одной частицы имеет вид

$$H = c \left(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + m_0^2 c^2 \right)^{1/2}$$

где m_0 - масса покоя. Доказать, что

$$\left\langle \frac{p_j^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{m V_j^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} kT$$

где $m = \beta m_0$ пи $\beta \equiv \left(1 - V^2/c^2\right)^{-1/2}$.

[В квантовой статистике эти теоремы выполняiотся только в классическом пределе; см. задачу 3.9.]

Solution

а) Нормировочный интеграл для канонического распределения имеет вид

$$1 = A \int ... \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dq_1 ... dp_f$$

Проинтегрируем по частям по q_1:

$$1 = A \int ... \int \left| q_1 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \right|_a^b dq_2 ... dp_f + \\ + \frac{A}{kT} \int ... \int q_1 \frac{\partial H}{\partial q_1} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dq_1 ... dp_f$$

В соответствии с условием задачи первый интеграл не дает вклада, и из этого выражения следует искомый результат.
б) Из п. «а» следует, что каждое слагаемое в выражении для энергии дает вклад, равный kT/s.
в) В этом случае

$$p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} = p_j \frac{c}{2} \frac{c}{H} 2 p_j = \frac{c^2 p_j^2}{H}$$

Согласно релятивистской мханике, правая часть равна

$$\frac{\beta^2 m_0^2 V_j^2 c^2}{c \left(\beta^2 m_0^2 V^2 + m_0^2 c^2\right)^{1/2}} = \frac{\beta m_0^2 V_j^2 c}{\left(m_0^2 V^2 + m_0^2 c^2/\beta^2\right)^{1/2}} = \\ = \frac{\beta m_0^2 V_j^2 c}{\left(m_0^2 V^2 + m_0^2 c^2 - m_0^2 V^2\right)^{1/2}} = \beta m_0 V_j^2 = m V_j^2 = \frac{p_j^2}{m};$$

поэтому

$$\left\langle \frac{p_j^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = \frac{1}{2} kT$$

13.15.3 Problems about Virial Theorem

3.7. Частица i находится в точке $\mathbf{r}_i = (q_{ix}, q_{iy}, q_{iz})$, н на нее действует сила $\mathbf{F}_i = d\mathbf{p}_i/dt$, где $\mathbf{p}_i = (p_{ix}, p_{iy}, p_{iz})$. Вириал систмы из n частид равен $C \equiv -1/2 \sum_{i=1}^{n} \overline{\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i}$, где горизонтальная черта обозначает усреднение по времени.
а) Допуская, что движение частиц описывается уравнениями движения Гамильтона $(dq_{ij}/dt = \partial H/\partial p_{ij}, dp_{ij}/dt = -\partial H/\partial q_{ij}; i = 1, 2, ..., n; j = x, y, z)$ п что для системы справедлива эргодическая гипотеза, согласно которой усреднения по ансамблю и по времени приводят к одинаковым результатам, доказать равенство $C = 3/2nkT$.
б) Доказать, что в том случае, когда силы определяются потевпиалом $W, F_{ij} = -\partial W/\partial q_{ij}$ и импульс входит только в кинетическую энергию $K = \sum_{i=1}^{n} p_i^2/2m$, справедливо равенство

$$\bar{K} = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{i}} \overline{\nabla W \cdot \mathbf{r}_i} = \frac{3}{2} nkT$$

в) Показать, что для одной частицы $(n = 1)$ в дентральном поле с потенциальной энергией $W = ar^2$ выполняется соотношение

$$\bar{K} = \frac{u}{2} \bar{W} = \frac{u}{2+u} \bar{E}$$

где E - полная энергия.

[Теорема о вириале $\bar{K} = C$ была сформулирована Клаузиусом; она может быть выведена независимо от теоремы о равномерном распределении, как это показано в задаче 9.16, в которой рассматриваются тесно связанные с настоящей задачей вопросы.]

Solution

а) Согласно задаче 3.6,

$$\left\langle q_{ij} \frac{\partial H}{\partial q_{ij}} \right\rangle = \langle -q_{ij} F_{ij} \rangle = kT$$

Этому соответствует вириал $C = 3/2nkT$.
б) Соотношение, приведенное в условиях эадачи, имеет вид

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \overline{\left(\frac{\partial W}{\partial q_{ij}} q_{ij} \right)} = \frac{3}{2} nkT.$$

С другой стороны

$$\bar{K} = \sum_i \overline{\left(\frac{p_i^2}{2m} \right)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \overline{\left(p_{ij} \frac{\partial H}{\partial p_{ij}} \right)} = \frac{3}{2} nkT$$

в) Используем тот факт, что

$$\nabla W = r \frac{dW}{dr} = uW$$

откуда

$$\bar{E} = \bar{K} + \bar{W} = \left(1 + \frac{2}{u} \right) \bar{K}$$

3.8. Силы взаимодействия между частицами газа $f(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) \equiv \equiv f(r_{jk})$ зависят только от расстояния между частицами. Используя предположения и выводы задачи 3.7, получить следующие результаты.
а) Показать, что силы взаимодействия дают в выражение для вириала вклад $-1/2 \sum \overline{r_{jk} f(r_{jk})}$, где суммирование производится по всем нарам частиц.
б) Показать, что сила, действующая со стороны сосуда объемом U на газ при давлении p, дает в вириал вклад $(3/2)pv$.
в) Показать, что для классического неидеального газа из n частиц при температуре T

$$pv = nkT + \frac{1}{3} \sum_{\text{по парам } (j,k)} r_{jk} f(r_{jk}).$$

г) Для газа, в котором силы взаимодействия выводятся из потенциальной энергии, являющейся однородной функцией порядка u по координатам, получить теорему о вириал

$$(u+2)\bar{K} = u\bar{E} + 3pv$$

Solution

а)



Считая силу $f(r_{jk})$ положительной для случая отталкивания, получаем

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_h}{r_{jk}} f(r_{jk}), \quad \mathbf{G} = -\mathbf{F}$$

Вклад в вириал, обусловленный парой (j,k), равен

$$-\frac{1}{2}(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F} - \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{F}) = -\frac{1}{2}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{F} = -\frac{1}{2} r_{jk} f(r_{jk})$$

Отсюда следует искомый результат.
б) Сила, действующая со стороны сосуда на элемент поверхности da, равна - pnda, где $\mathbf{n}$ - единичный вектор внешней нор мали. Вклад в вириал равен

$$\frac{1}{2} p \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} da = \frac{1}{2} p \int_v \operatorname{div} \mathbf{r} dv = \frac{3}{2} pv$$

где использованы теорема Гаусса и равенство $\operatorname{div} \mathbf{r} = 3$.
в) Из задачи 3.7 и полученных выше результатов имеем

$$C = \bar{K} = \frac{3}{2} nkT = \frac{3}{2} pv - \frac{1}{2} \sum_{\text{по парам } (j,k)} r_{jk} f(r_{jk}).$$

г) В этом случае $r_{jk} f(r_{jk}) = -r_{jk}(\partial W / \partial r_{jk}) = -uW$. отсюда следует, что

$$\bar{K} = \frac{3}{2} pv + \frac{1}{2} u\bar{W}$$

Умножая на 2 и добавляя к обеим частям $u\bar{K}$, находим

$$(u+2)K = 3pv + u\bar{E}$$

13.15.4 Problems about Oscillators and Phonons

3.9. Состояние $[w]$-осцилаятора с угловой частотой $\omega = 2\pi v$ характеризуется w квантовыми числами $\mathbf{n} = (n_1, ..., n_w)$; его энергия в том состоянии равна

$$E(\mathbf{n}) = \left[\left(n_1 + \frac{1}{2}\right) + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) + ... + \left(n_w + \frac{1}{2}\right)\right] \hbar\omega$$

где n_i - положительные целые числа или нули и $\hbar$ - постоянная Планка, деленная на 2π.
а) Показать, что уровни энергии могут описываться выражением

$$E_j = \left(\frac{1}{2} w + j\right) \hbar\omega, \quad j = 0, 1, 2, ...$$

причем вырождение этих уровней дается формулой

$$g_j = \frac{(w+j-1)!}{j!(w-1)!}$$

Рассмотреть некоторые простейшие частные случаи.
б) Доказать, что каноническая статистическая сумма такого квантового осциллятора при температуре T имеет вид

$$(Z_1)_q = \left(\frac{\exp(-x)}{1-\exp(-2x)}\right)^w = \left(\frac{1}{2 \operatorname{sh} x}\right)^w$$

где $x \equiv \hbar\omega / 2kT$. Исходя из этого, показать, что его средняя энергия равна

$$(U_1)_q = \hbar\omega w \left[\frac{1}{2} + (\exp 2x - 1)^{-1}\right]$$

в) Получить выражения для классической статистической суммы и средней нергии одномерного осциллятора с массой m и угловой частотой ω при температуре T, применяя способ задачи 3.4, если гамильтониан имеет вид

$$H(p,q) = ap^2 + bq^2 \quad (-\infty < p, q < \infty)$$

где $a \equiv 1/2m, b \equiv m\omega^2/2$. Показать, что $(Z_1)_q, (U_1)_q$ переходят в эти выражения в пределе $T \to \infty$ (классический предел).
г) Доказать, что N идентичных различимых $[w]$-осцилляторов эквивалентны [1]-осцилляторам, число которых равно Nw.
д) Показать, что теплоемкость N идентичных различимых квантовых [1]-осцилляторов равна $(C_v)_q = NkE(2x)$, где

$$E(y) \equiv \frac{y^2 \exp y}{(\exp y - 1)^2} (\text{ функдия Эйнштейна}).$$

[Пункт «в» представляет собой независимую проверку теоремы о равномерном распределении в частном случае.]

Solution

а) Записывая энергию уровня $E(\mathbf{n})$ как E_j, мы совершаем подстановку $\sum_{i=1}^{w} n_i = j$. Ясно, что j может принимать все положительные целочисленные значения, включая нуль. Будем рассматривать один из этих уровней. Его вырождение можно определить при помощи следующей задачи теории чисел: g_j есть число способов представлений целого числа j в виде суммы w делых чисел, причем эти числа могут новторяться, а также быть равными нулю; кроме того, существен их порядок. Число g_j, очевидно, равно числу способов размещения j тождественных шаров по w различимым ящикам. Последнее число равно $(w+j-1)!/j!(w-1)![1]$.

Заметим, что основное состояние $j = 0$ всегда невырождено, $g_0 = 1$. Все состояния [1]-осциллятора (т. е. одномерного осциллятора) также невырождены.
б) Квантовая статистическая сумма имеет вид

$$(Z_1)_q = \exp(-wx) \sum_{j=0}^{\infty} g_j \exp(-2jx) =$$
$$= \exp(-wx) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(w+j-1)!}{j!(w-1)!} \exp(-2jx)$$

По биномнальной формуле
$(1+a)^q = 1 + qa + \frac{q(q-1)a^2}{2!} + \ldots + \frac{q(q-1)\ldots(q-j+1)a^j}{j!} + \ldots$
шолучаем

$$(1-a)^{-w} = 1 + wa + \frac{w(w-1)a^2}{2!} + \ldots$$
$$\cdots + \frac{w(w+1)\ldots(w+j-1)a^j}{j!} + \ldots =$$
$$= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(w+j-1)!}{j!(w-1)!} a^j.$$

Следовательно,

$$(Z_1)_q = \exp(-wx)[1 - \exp(-2x)]^{-w}$$

Из задачи 2.6, п. «б», следует, что внутренняя энергия равн

$$(U_1)_q = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T}\right)_v = -\frac{\hbar\omega}{2} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial x}$$

откуда вытекает искомый результат.
в) Имеем

$$(Z_1)_{\mathrm{KJ}} = h^{-1} \iint_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{a}{kT}p^2 - \frac{b}{kT}q^2\right) dpdq =$$
$$= h^{-1} \left(2\pi mkT \frac{2\pi kT}{m\omega^2}\right)^{1/2} = \frac{kT}{h\nu}$$

Предел величины $(Z_1)_q$ при $T \to \infty$ или $x \to \infty$ для $w = 1$ равеш

$$(Z_1)_q \to \frac{1}{2x} = (Z_1)_{\text{кл}}$$

Классическая средняя энергия равна

$$(U_1)_{\text{нл}} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = kT^2 Z^{-1} \frac{\partial Z}{\partial T} = \\ = kT^2 \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{k}{\hbar\omega} = kT$$

Из i. «б» имеем

$$(U_1)_q \to \hbar\omega \frac{1}{2x} = kT = (U_1)_{\text{KJ}}$$

г) В рассматриваемом случае не нужно вводить поправку на тождественность частиц (задача 3.4) и статистическая сумма для **I**wl-осцилляторов, число которых равно N, имеет вид

$$Z_N = Z_1^N = \left(\frac{1}{2 \operatorname{sh} x}\right)^{Nw}$$

Это выражение совпадает со статистической суммой для [1]-осцилляторов, число которых равно Nw.
д) Искомый результат следует из соотношения

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{N\hbar\omega}{2kT^2} \frac{\partial U}{\partial x}$$

3.10. Рассмотрим базисный набор из r точек в пространстве, называемый элементарной ячейкой. Если элементарная ячейка повторяется N раз, то получается периодический набор точек, называемый решеткой. Предположим, что в rN точках находятся атомы; таким путем мы приходим к идеализированной модели гристалла. Если каждый атом является [3]-осциллятором, причем его внутренняя структура не рассматривается, то мы имеем идеальный кристалл с $3rN$ степенями свободы. Каждой степени свободы соответствует так называемая мода, или тип, колебаний $(\boldsymbol{q}, s)$. Волновой вектор q принимает N вначений; индекс поляризации s принимает $3r$ значений.
а) Доказать, что (каноническое) среднее значение квантового числа $n(q, s)$ осциллятора с модой $(\boldsymbol{q}, s)$ для температурь T равно $[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$, где ω - угловая частота.
б) Показать, что энергия идеального кристалла может быть представлена в виде

$$E_0 + E_{\text{тепл}} \equiv \sum_{\mathbf{q},s} \frac{1}{2}\hbar\omega(\mathbf{q}, s) + \sum_{\mathbf{q},s} \hbar\omega(\mathbf{q}, s)\langle n(\mathbf{q}, s)\rangle$$

где член E_0 не меняется с температурой (энергия нулевых колебаний), а член $E_{\text{тепл}}$ зависит от температуры и обращается в нуль при $T = 0$.
в) Пусть углы θ и φ определяют направление вектора q, а $d\Omega = d(\cos\theta)d\varphi$ - элемент телесного угла в q-пространстве; заметим, далее, что величина $v/8\pi^3$ - представляет собой число волновых векторов на единицу объема q-пространства в кристалле объемом v для каждого направления поляризации. Заменяя суммирование по q интегрированием, получить формальное выражение

$$E_{\text{тепл}} = \frac{vkT}{8\pi^3} \sum_s \iiint \frac{y}{\exp y - 1} q^2 dq d\Omega \quad \left(y \equiv \frac{\hbar\omega}{kT}\right)$$

где q - длина вектора q и граничная поверхность $q = q_0(\theta, \varphi)$, до которой выполняется интегрирование, удовлетворяет условию

$$\frac{v}{8\pi^3} \sum_s \int q^2 dq d\Omega = 3rN$$

[Вместо осциллятора в состоянии n (q, s) можно рассматривать $n(\mathbf{q}, s)$ квантов возбуждения с волновым числом q и поляризацией s. Они связаны со звуковыми волнами так же, как фотоны со световыми волнами, и называются бононажи. Возможен и более
общий случай возбуждений или частиц, когда средние числа заполнения квантового состояния удовлетворяют условиям, указанным в п. «а». Такие частицы (возбуждения) называются бозонами с равным нулю химическим потендиалом. Обобщение на случай произвольного химического потенциала см. в задаче 3.12.]

Solution

а) Положим

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta\hbar\omega\right] =$$
$$= \left(1 + a + a^2 + ...\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) =$$
$$= \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}{1-a}$$

где $a \equiv \exp(-\beta\hbar\omega)$. Тогда

$$\ln Z = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]$$

Теперь получаем

$$\langle n\rangle = Z^{-1}\sum_{n=0}^{\infty} n \exp\left[-\left(n+\frac{1}{2}\right)\beta\hbar\omega\right] = -\frac{1}{\hbar\omega}\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} - \frac{1}{2} = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega)-1}$$

б) Результат следует из задачи 3.9.
в) Угловая частота зависит от q и s, т. е. от (q, θ, φ, s). Учитывая это и заменяя $\sum\limits_{\mathbf{q}} f(\boldsymbol{q}, s)$ выражением

$$\frac{v}{8\pi^3}\int f(\mathbf{q}, s) q^2 dq d\Omega$$

находим

$$\boldsymbol{E}_{\text{тепл}} = \sum_{\mathbf{q},s} \frac{\hbar\omega}{\exp y - 1} = kT \sum_{\mathbf{q},s} \frac{y}{\exp y - 1} =$$
$$= \frac{vkT}{8\pi^3}\sum_s \iiint \frac{y}{\exp y - 1} q^2 dq d\Omega.$$

Граничная поверхность $q_0(\theta, \varphi)$ в q-пространстве должна быть такой, чтобы получалось правильное число мод колебаний.
3.11. Система невзаимодействующих бозонов заключена в объем v. Состояние бозона задается волновым вектором q и поляризацией s, величина $v/8\pi^3$ представляет собой число волновых векторов на единицу объема в q-пространстве. При решении следует использовать обозначения и результаты задачи 3.10.
а) Показать, что в том случае, ногда дисперсионное соотношение между ω и q имеет вид $\omega = a(s, \theta, \varphi)q^t$, где $t > 0$ - некоторая постоянная, теплоемкость системы при низких температурах изменяется по закону

$$C_v \sim T^{3/t}$$

б) Для случая, когда a есть постоянная, равная a_s, и поверхность $q = q_0(\theta, \varphi)$ представляет собой сферу радиусом q_s для данной поляризации s, показать, что

$$E_{\text{тепл}} = \frac{kTv}{6\pi^2}\sum_{s=1}^{3r}\left(\frac{kTx_s}{\hbar a_s}\right)^{3/t} D\left(\frac{3}{t}, x_s\right), \quad x_s \equiv a_s q_s^t$$

где

$$D(m, x) \equiv \frac{m}{x^m}\int_0^x \frac{y^m dy}{\exp y - 1}$$

• обобщенная функция Дебая. Величина x_s удовлетворяет условию

$$\frac{18\pi^2 rN}{v} = \sum_s q_s^3 = \sum_s \left(\frac{kTx_s}{\hbar a_s}\right)^{3/t}$$

в) Получить высоко- и низкотемпературнуто аппроксимацию результата п. «б» и показать, что первая из них согласуется с теоремой о равномерном распределении, тогда как вторая приводит к выражению

$$E_{\text{теп}}\,\boldsymbol{\Omega} = \Gamma\left(1+\frac{3}{t}\right)\zeta\left(1+\frac{3}{t}\right)\frac{kTv}{2\pi^2 t}\sum_{s=1}^{3r}\left(\frac{kT}{\hbar a_s}\right)^{3/t}$$

в согласии с п. «а». Здесь $\zeta(a) \equiv \sum_{j=1}^{\infty} j^{-a} (a \geqslant 1)$ - дзета-функция Римана, и для больших значений x можно приближенно считать $D(m,x) \sim mx^{-m}\Gamma(m+1)\zeta(m+1)$.
г) Полагая $(4) = \pi^4/90$, показать, что при $t = 1$ и низких температурах для рассмотренной выше модели

$$E_{\text{тепл}} = \frac{4}{15}\frac{\pi^5 v h^4 T^4}{h^3}\sum_{s=1}^{3r}\frac{1}{a_s^3}$$

[В простой теории теплоемности Дебал (фононы) $r = t = 1$; величина $a_1 \doteq a_2$ представляет собой поперечную и a_3 - продольную скорость звука. Для излучения черного тела (фотоны) применяется низкотемпературная теория, причем $t = 1, 3r = 2$,
величина $a_1 = a_2$ представляет собой скорость света. Для спиновых волн в ферромагнитном кристалле (магноны) величина $t = 2$. Теплоемкость определяется законами $C_v \sim T^3$ (дебаевский кристалл при низкой темшературе и излучение черного тела) и $C_v \sim \sim T^{3/2}$ (магноны).]

Solution

а) При $\beta = 1/kT$ и $x = \beta\hbar\omega = \beta\hbar q^t$ имеем

$$q^2 dq = \left(\frac{kT}{\hbar a}\right)^{3/t}\left(\frac{1}{t}\right)x^{3/t-1}dx$$

Следовательно,

$$E_{\text{тепл}} = \frac{kTv}{8\pi^3 t}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{3/t}\sum_s \int \frac{d\Omega}{a^{3/t}}\int \frac{x^{3/t}dx}{\exp x - 1}$$

Для фиксированных θ, φ, т. е. для фиксированного телесного угла, верхний предел интегрирования по x задается предельной поверхностью в q-пространстве. Однако при достаточно низких температурах интегрирование распространяется до значений $x = \infty$, так что последний интеграл заменяется постоянным числом. Поэтому температурная зависимость определяется множителем, стоящим перед знаком суммы: $E_{\text{тепл}} \sim T^{(3/t)+1}$. Этр приводит к искомому виду выражения для теплоемкости.
б) Обозначая $x_s = \hbar\omega_s/kT = \hbar q_s^t/kT$, имеем

$$E_{\text{тепл}} = \frac{kTv}{8\pi^3 t}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{3/t}\sum_s 4\pi\left(a_s\right)^{-3/t}\int_0^{x_s}\frac{x^{3/t}dx}{\exp x - 1}$$

Есліи

$$D(m,x) \equiv \frac{m}{x^m}\int_0^x \frac{y^m dy}{\exp y - 1}$$

то в классическом пределе (см. задачу 3.9) $T \to \infty, x \to 0$ и поэтому $D \to 1$. Это удобный способ нормировки новой функции D. Отсюда следует приведенное в условии выражение для $E_{\text{тепл}}$ Значения q_s подчиняются условию

$$3rN = \frac{v}{6\pi^2}\sum_s q_s^3$$

в) Для высоких температур, объединяя два результата, полученные в п. «б», находим $E_{\text{тепл}} = 3rNkT$. Это выражение представляет собой теорему о равномерном распределении для $3rN$ одномерных осцилляторов (задача 3.9).

При низких темнературах $x_s \to \infty$ и можно ститать, что $D(m,x) \to mx^{-m}\Gamma(m+1)\zeta(m+1)$, где ζ - дзета-функция Римана . Находим

$$E_{\text{тепл}} = \frac{kTv}{2\pi^2 t}\Gamma\left(1+\frac{3}{t}\right)\zeta\left(1+\frac{3}{t}\right)\sum_{s=1}^{3r}\left(\frac{kT}{\hbar a_s}\right)^{3/t}$$

г) Результат получается непосредственно.

13.15.5 Problems about Ideal Quantum Gas

3.12.

В большом каноническом ансамбле среднее число заполнения $\langle n_j \rangle$ одночастичного квантового состояния j с энергией E_j в системе объемом v при температуре T имеет вид $\{\exp[(E_j-\mu)/kT \pm 1]\}^{-1}$ для фермионов и бозонов соответственно, где μ - химический потенциал. Будем рассматривать систему невзаимодействующих фермионов пли невзаимодействующих бозонов.
а) Исходя из задачи 2.4, установить общий результат

$$\langle n_j \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial (E_j/kT)}$$

и, используя его, доказать, что

$$\frac{pv}{kT} = \ln \Xi = \pm \sum_j \ln(1 \pm t_j)$$

где $t_j \equiv \exp[(\mu - E_j)/kT]$.
б) Пусть число одночастичных квантовых состояний в интервале энергий $(E, E+dE)$ в приближении непрерывного спектра равно $AE^s dE$, где $s > -1$ есть постоянное число и A не зависит от энергии. В этом предположении показать, что

$$\ln \Xi = A(kT)^{s+1}\Gamma(s+1) I\left(\frac{\mu}{kT}, s+1, \pm\right)$$

где

$$I(a, s, \pm) \equiv \frac{1}{\Gamma(s+1)} \int_0^\infty \frac{x^s dx}{\exp(x-a) \pm 1}$$

Используя этот результат и задачу 2.7, показать, что величина A пропорциональна объему.
в) Показать, что среднее нолное число частиц, свободная энергия, внутренняя энергия, энтропия и давление в системе
описываются выражениями

$$\langle n \rangle \equiv \left\langle \sum_j n_j \right\rangle = A(kT)^{s+1}\Gamma(s+1) I\left(\frac{\mu}{kT}, s, \pm\right)$$

$$F = \mu\langle n \rangle - A(kT)^{s+2}\Gamma(s+1) I\left(\frac{\mu}{kT}, s+1, \pm\right)$$

$$U = (s+1)\langle n \rangle kT \frac{I(\mu/kT, s+1, \pm)}{I(\mu/kT, s, \pm)}$$

$$S = k\langle n \rangle \left[(s+2)\frac{I(\mu/kT, s+1, \pm)}{I(\mu/kT, s, \pm)} - \frac{\mu}{kT}\right]$$

$$(s+1)pv = U$$

г) Вводя обозначение

$$x \equiv \frac{I(\mu/kT, s+1, \pm)}{I(\mu/kT, s, \pm)}$$

показать, что

$$U = (s+1)pv = (s+1)\langle n \rangle kTx$$

$$F = \mu\langle n \rangle - kT\langle n \rangle x$$

$$S = k\langle n \rangle \left[(s+2)x - \frac{\mu}{kT}\right]$$

д) Проверить, что величины $\langle n \rangle, F, S$ и U, описываемые выражениями, приведенными в п. «в», являются экстенсивными, что рассматриваемая система представляет собой идеальный квантовый газ в смысле задачи 1.9 при $g = 1/(s+|1)$ и что величина $U - TS + pv$ равна $\mu\langle n \rangle$.
е) Пусть $s = 1/2$ и $A = 4\pi v g m h^{-3}\sqrt{2m}$ (как в задаче 3.10), где g - спиновое вырождение каждого состояния и m - масса частицы; показать, что

$$p = kTg\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} I\left(\frac{\mu}{kT}, \frac{3}{2}, \pm\right)$$

[0]См. работу [1].
2) Задачи 3.12 – 3.17 соответствуют изложению материала в работе [1, разд. 28].

[Под невзаимодействующими частицами подразумеваются частицы с точечным взаимодействием, т. е. частицы рассматривалотся как геометрические сферы радиусом r, которые взаимодействуют между собой только при столкновениях; в конечных результатах переходят к пределу при $r \to 0$.]

Solution

а) Согласно задаче 2.4, имеем

$$\ln \Xi = \frac{pv}{kT}$$

Вероятность состояния, определяемого числами заполнения n_{10} n_2, . ., равна

$$\Xi^{-1} \exp\left(-\sum_i \frac{n_i E_i}{kT} + \sum_i \frac{\mu n_i}{kT} \right)$$

так как $\sum\limits_i n_i E_i$ есть энергия системы и $\sum\limits_j n_j$ - число частиц в общем случае. Следовательно,

$$\langle n_j \rangle = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \ldots \sum n_j \Xi^{-1} \exp\left[\frac{n_i}{kT} (\mu - E_j) \right] = -\frac{\partial \ln \Xi}{(\partial E_j / kT)}$$

Подставляя сюда выражение для $\langle n_j \rangle$, получаем уравнение для $\boldsymbol{\Xi}$

$$\frac{1}{t_j^{-1} \pm 1} = -\frac{\partial \ln \Xi / \partial t_j}{\partial \left(E_j / kT \right) / \partial t_j} = t_j \frac{\partial \ln \Xi}{\partial t_j}$$

Следовательно, если все t, за исключением t_j, фиксированы, то

$$\ln \Xi = \int \frac{dt_j}{1 \pm t_j} = \pm \ln (1 \pm t_j) + \text{ const}$$

Таким образом, общее выражение совпадает с указанным в условии задачи.

б) Имеем

$$\begin{aligned}
\ln \Xi &= \pm A \int E^s \ln (1 \pm t_j)\, dE = \\
&= \pm A (kT)^{s+1} \int_0^\infty x^s \ln \left[1 \pm \exp\left(\frac{\mu}{kT} \right) \right] dx = \\
&= \pm A (kT)^{s+1} \left\{ \left| \frac{x^{s+1}}{s+1} \ln \left[1 \pm \exp\left(\frac{\mu}{kT} - x \right) \right] \right|_0^\infty \pm \right. \\
&\left. \pm \frac{1}{s+1} \int_0^\infty \frac{x^{s+1} dx}{\exp\left(x - \frac{\mu}{kT} \right) \pm 1} \right\} = \\
&= A (kT)^{s+1} \Gamma(s+1) I\left(\frac{\mu}{kT}, s+1, \pm \right)
\end{aligned}$$

в) Как в п. «б»,

$$\left\langle \sum_j n_j \right\rangle = A (kT)^{s+1} \int \frac{x^s dx}{\exp(x - \mu / kT)}$$

Свободную энергию F получаем из уравнения (см. задачу 1.7)

$$F = U - TS = \mu \langle n \rangle - pv = \mu \langle n \rangle - kT \ln \Xi$$

Внутреннюн энергию U можно найти из соотношения

$$\sum \langle n_j \rangle E_j = A (kT)^{s+2} \int_0^\infty \frac{x^{8+1} dx}{\exp(x - \mu / kT) \pm 1}$$

Энтропия может быть определена по формуле $S = (U - F)/T$. Давление получаем из соотношения

$$pv = kT \ln \Xi$$

г) Эти результаты получаются непосредственно.

д) Имеем

$$U - TS + pv = F + kT \ln \Xi = \langle n \rangle (\mu - xkT + xkT)$$

шак и требуется в условии задачи.
е) Этот результат получается простой подстановкой с использованием равенства $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$.
3.13. Выявить классический смысл модели, рассмотренной в задаче 3.12, действуя следующим образом. [Распределения теперь считаются невырожденными.]
а) Показать, что в классическом приближении ($\mu \to -\infty$)

$$I(a, s, \pm) \to e^a \text{ и, следовательно }, x \to 1.$$

б) Используя классическое приближение п задачу 1.23, п. «в», получить следующее выражение для химической постоянной:

$$i = s + 2 + \ln \frac{\Gamma(s+1) k^{s+2} A}{v}$$

в) Пусть газ бесструктурных частиц находится в ящике объемом v, причем на единицу объема $\mathbf{k}$-пространства приходится $v/8\pi^3$ волновых векторов $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ (как в задаче 3.10, п. «в»). Показать, что в этом простом случае

$$s = \frac{1}{2}, \quad A = 4\pi v m g h^{-3} \sqrt{2m}$$

где g - спиновое вырождение каждого уровня. Найти выражение для i.
г) Показать, что в классическом приближении

$$S = k \langle n \rangle [(s+2) \ln T - \ln p + i]$$

[Настоящая задача дополняет термодинамические результаты задачи 1.23. Мы видим, что они справедливы только в классическом приближении. Заметим, что химическая постоянная иногда определяется иначе.]

Solution

а) При $\mu \to -\infty$

$$I(a, s, \pm) \approx \frac{1}{\Gamma(s+1)} \int_0^\infty x^s e^{a-x} dx = e^a$$

где использовано следующее определение гамма-функции:

$$\Gamma(s) = \int_0^\infty x^s e^{-x} \cdot dx$$

б) Из соотношения

$$pv = \frac{U}{s+1} = A (kT)^{s+2} \Gamma(s+1) \exp \frac{\mu}{kT}$$

получаем

$$\frac{\mu}{kT} = \ln p - (s+2) \ln T + (s+2) - i$$

при условии, что

$$i = s + 2 + \ln \frac{\Gamma(s+1) k^{s+2} A}{v}$$

в) Имеем

$$A E^s dE = g \frac{v}{8\pi^3} \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{4\pi v g p^2 dp}{h^3}$$

Так как $p^2 = 2mE$ п $p^2 dp = \sqrt{2Em} m dE$, то отсюда вытекает приведенный в условии результат. Далее,

$$i = \frac{5}{2} + \ln \left[(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} g h^{-3} \right]$$

г) Подетавим результат для μ, полученный в п. «б», в выражение для энтропии

$$S = k\langle n\rangle \left(s + 2 - \frac{\mu}{kT}\right) =$$
$$= k\langle n\rangle [s + 2 - \ln p + (s+2)\ln T - (s+2) + i]$$

3.14. Выявить смысл равенства нулю химического потенциала для модели, рассмотренной в задаче 3.12 .
а) Исходя из задачи 3.11, п. «в», показать, что

$$I(0, s, -) = \zeta(s+1)$$

б) Полагая $D = \Gamma(s+1)I(0, s+1, \pm)k^{8+2}A/v$, показать, что если $\mu = 0$, то

$$U = (s+1)pv = (s+1)vDT^{8+2} = \frac{s+1}{s+2}TS$$
$$\langle n\rangle = \frac{I(0, s, \pm)S}{(s+2)kI(0, s+1, \pm)}$$

в) С помощью соображений, аналогичных использованным в задаче 3.13, п. «в», показать, что для фотонного газа (т. е. для
излучения черного тела)

$$s = 2, \quad A = 8\pi v h^{-3}c^{-3},$$

где c - скорость света. Используя значение $\zeta(4) = \pi^4/90$, показать, что

$$D = \frac{8}{45}\pi^5 k^4 h^{-3}c^{-3}$$
$$U = \frac{8}{15}\pi^5 v h^{-3}c^{-3}(kT)^4$$

г) Показать, что для модели, рассмотренной в задаче 3.11, дисперсионное соотношение для фотонов и фононов имеет вид

$$\omega = ck$$

и что для звукового поля или фононного газа при низких температурах

$$E_{\text{тепл}} = \frac{4}{15}\pi^5 v h^{-3}(kT)^4 \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right)$$

тде c_t и c_l - поперечная и продольная скорости звука. [Для излучения черного тела (бозе-газ фотонов) справедливы следуюшие характеристические законы: $U = 3pv = {}^{3/4}TS = 3vDT^4$. Если положить $U = (4\sigma/c)vT^4$, то $\sigma = \pi^2 k^4/60\hbar^3 c^2 \approx 5,7 \cdot 10^{-5}$ эрг $\cdot\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-4}$ - постоянная Стефана - Больцмана. Эти соотношения применимы также к низкотемпературным фононам в теории типа дебаевской. Число фононов или фотонов n в общем случае не сохраняется, однако оно остается постоянным при квазистатических адиабатических процессах, так как в этом случае энтропия S постоянна. При записи в п. «б» обобщенных соотношений для излучения черного тела никак не используется то обстоятельство, что мы рассматриваем частный случай бозонного газа. Поэтому возникает вопрос, можно ли их проиллюстрировать, обращаясь к простым моделям фермионного газа; см. задачу 5.2.]

Solution

а), б) Применяя соотношения задачи 3.12, находим

$$\langle n\rangle = A(kT)^{s+1}\Gamma(s+1)I(0, s, \pm)$$
$$TS = (s+2)A(kT)^{s+2}\Gamma(s+1)I(0, s+1, \pm)$$
$$U = A(kT)^{s+2}\Gamma(s+2)I(0, s+1, \pm)$$

Отсюда следуют искомые результаты.
в) Как и в задаче 3.13, п. «в»,

$$AE^3 dE = 4\pi v g h^{-3} p^2 dp$$

Для фотона

$$E = hv, \quad p = \frac{h}{\lambda} = \frac{E}{v\lambda} = \frac{E}{c}$$

Отсюда получаем искомый результат, замечая, что $g = 2$ из-за двух направлений поляризации.
г) Так как волновой вектор $k = 2\pi/\lambda$, имеем, как в п. "в»,

$$\hbar\omega = hv = \frac{hc}{\lambda} = \hbar ck$$

так что $t = 1$, как в задаче 3.11 .

3.15. Термодинамические свойства модели, рассмотренной в задаче 3.12 .

а) Записывая для простоты $I(s)$ вместо $I(\mu/kT, s, \pm)$ в тех случаях, когда это не приводит к путанице, и полагая $\gamma \equiv \mu/kT$, доказать соотношения

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,\langle n\rangle} = -\left[\frac{s+1}{T} + \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,\langle n\rangle}\right]\frac{I(s)}{I(s-1)}$$

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial v}\right)_{T,\langle n\rangle} = -\frac{1}{v}\frac{I(s)}{I(s-1)}$$

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{v,\langle n\rangle} = -\frac{s+1}{v}\frac{I(s)}{I(s-1)}$$

б) Для коффициента объемного распирения

$$\alpha_p = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,\langle n\rangle}$$

получить соотношение

$$\alpha_p = \frac{1}{T}\left[(s+2)\frac{I(s+1)I(s-1)}{I^2(s)} - s - 1\right]$$

в) Для изотермической сжимаемости

$$K_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

получить выражени

$$K_T = \frac{I(s+1)I(s-1)}{pI^2(s)}$$

г) Получить для тенлоемкости выражение

$$C_v = (s+1)k\langle n\rangle\frac{I(s+1)}{I(s)}\left[s+2-(s+1)\frac{I^2(s)}{I(s+1)I(s-1)}\right]$$

д) Показать, что коэффициент Грюнайзена $\Gamma = \alpha_p v/K_t C_v$ (ср. задачи 1.4, п. «а»; 1.9, п. «д») равен $1/(s+1)$.

Solution

а) Воспользуемся соотношением

$$\langle n\rangle = A(kT)^{s+1}\Gamma(s+1)I(s)$$

Так как производная $(\partial\langle n\rangle/\partial T)_p, \langle n\rangle$ равна нулю, то имеем

$$\frac{s+1}{T}\langle n\rangle + \frac{\langle n\rangle}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,\langle n\rangle} +$$

$$+A(kT)^{s+1}\Gamma(s+1)I(s-1)\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,\langle n\rangle} = 0$$

Из этого выражения получаем первый результат. Аналогично

$$\left(\frac{\partial\langle n\rangle}{\partial v}\right)_{T,\langle n\rangle} = 0$$

$$\frac{\langle n\rangle}{v} + \langle n\rangle\frac{I(s-1)}{I(s)}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial v}\right)_{T,\langle n\rangle} = 0$$

Это дает второй результат. Третий результат получается аналогично.

б) Из соотношения

$$v = \frac{\langle n\rangle kT}{p}\frac{I(s+1)}{I(s)}$$

применяя первый результат п. «а», имем

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,\langle n\rangle} = \frac{v}{T} - \frac{\langle n\rangle kT}{p}\left[1 - \frac{I(s+1)I(s-1)}{I^2(s)}\right]\times$$
$$\times\left[\frac{s+1}{T} + \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,\langle n\rangle}\right]\frac{I(s)}{I(s-1)}$$
$$\alpha_p = \frac{1}{T} - \frac{I(s)}{I(s+1)}\left[\frac{I(s)}{I(s-1)} - \frac{I(s+1)}{I(s)}\right]\left[\frac{s+1}{T} + \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,\langle n\rangle}\right]$$
$$\alpha_p\left[1 + \frac{I^2(s)}{I(s+1)I(s-1)} - 1\right] = \frac{1}{T}\left[1 - (s+1)\frac{I^2(s)}{I(s-1)I(s+1)} + s + 1\right]$$

Таким образом, мы получили искомый результат.

в) Будем теперь исходить из второго результата п. «а». Вычисления проводятся следующим образом:

$$p = \frac{\langle n\rangle kT}{v}\frac{I(s+1)}{I(s)},$$
$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,\langle n\rangle} = -\frac{p}{v} - \frac{\langle n\rangle kT}{v}\left[1 - \frac{I(s+1)I(s-1)}{I^2(s)}\right]\frac{1}{v}\frac{I(s)}{I(s-1)} =$$
$$= -\frac{p}{v}\frac{I^2(s)}{I(s+1)I(s-1)}.$$

г) Здесь нам потребуется третий ревультат п. «а». Имеем

$$U = (s+1)\langle n\rangle kT\frac{I(s+1)}{I(s)}$$
$$C_0 = \frac{U}{T} - (s+1)\langle n\rangle kT\left[1 - \frac{I(s+1)I(s-1)}{I^2(s)}\right]\frac{s+1}{T}\frac{I(s)}{I(s-1)}$$

Отсюда следует искомый результат.

д) Искомый результат непосредственно получается из предыдущего.

3.16. Применим модель, рассмотренную в задаче 3.12, к невзаимодействующим электронам с массой m, находящимся в объеме v при температуре T.

а) Показать, что в этом случае

$$I(c,s,+) \approx \frac{c^{s+1}}{\Gamma(s+2)}$$

б) Показать также, что для значений A и s, приведенных в задаче 3.13,

$$\mu = \left(\frac{3\langle n\rangle}{4\pi vg}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2m}$$
$$U = \frac{3}{5}\langle n\rangle\left(\frac{3\langle n\rangle}{4\pi vg}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2m}$$
$$p = \frac{2}{5}\frac{\langle n\rangle}{v}\left(\frac{3\langle n\rangle}{4\pi vg}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2m}$$

в) Получить выражение для K_T. Используя значение $\langle n\rangle/v = 2,56\cdot 10^{22}$ см$^{-3}$ (натрий), показать, что

$$K_T = 11,6\cdot 10^{-12} \text{ см}^{\,2}\cdot \text{ дин}^{\,-1}$$

Solution

а) Имеем

$$I(c,s,+)=\frac{1}{\Gamma(s+1)}\int\limits_0^\infty\frac{x^s dx}{\exp(x-c)+1}\approx$$
$$\approx\frac{1}{\Gamma(s+1)}\int\limits_0^c x^s dx\approx$$
$$\approx\frac{c^{s+1}}{\Gamma(s+2)}$$

б) В соответствии с задачей 3.13 можно написать

$$\langle n\rangle\approx vg\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{(\mu/kT)^{3/2}}{\Gamma(5/2)}=$$
$$=\frac{4gv}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\mu^{3/2}$$

$$U\approx(s+1)kT\langle n\rangle\frac{\mu}{kT}\frac{\Gamma(s+2)}{\Gamma(s+3)}=\frac{s+1}{s+2}\mu\langle n\rangle$$
$$p\approx\frac{\langle n\rangle kT}{v}\frac{I(s+1)}{I(s)}\approx\frac{\langle n\rangle kT}{v}\frac{\mu}{kT}\frac{1}{s+2}=\frac{2}{5v}\langle n\rangle\mu$$

в) Полагая $g=2$, из задачи 3.15 получаем

$$K_T=\frac{3}{5}p=\frac{4m}{h^2}\left(\frac{\langle n\rangle}{v}\right)^{-5/3}\left(3\pi^2\right)^{1/3}$$

Подставляя значения $m=9,11\cdot10^{-28}$ г, $h=6,62\cdot10^{-27}$ рг $\cdot\mathbf{c}$ и $\langle n\rangle/v=2,56\cdot10^{22}$ см^{-3}, находим

$$K_T\approx11,6\cdot10^{-12}\quad\text{см}^2\cdot\text{ дин}^{-1}$$

3.17. Выражения для средних чисел заполнения по большому каноническому ансамблю для ферми- и бозе-газов были использованы в задаче 3.12 без доказательства. Они могут быть получены ка частные случаи более общего рассмотрения.

В каждом квантовом состоянии в системе слабо взаимодействующих неразличимых частиц может находиться $0,1,2,...$, а частиц, где a - постоянная. Пусть

$$t_j\equiv\exp\left(\gamma-\frac{E_j}{kT}\right),\quad\gamma\equiv\frac{\mu}{kT}$$

$I(\gamma,s,a)=\frac{1}{\Gamma(s+1)}\int\limits_0^\infty\left\{\frac{1}{\exp(x-\gamma)-1}-\frac{a+1}{\exp[(a+1)(x-\gamma)]-1}\right\}x^s dx.$

а) Показать, что для $s>-1$

$$\frac{d}{d\gamma}[I(\gamma,s+1,a)]=I(\gamma,s,a)$$

б) Показать, что среднее число заполнения квантового состояния равно

$$\langle n_j\rangle=\frac{1}{\exp(x-\gamma)-1}-\frac{a+1}{\exp[(a+1)(x-\gamma)]-1}$$

в) Показать, что среднее полное число частиц в приближении непрерывного спектра $\left[\rho(E)=AE^8\right.$; см. задачу 3.12] равно

$$\langle n\rangle=A(kT)^{8+1}\Gamma(s+1)I(\gamma,s,a)$$

г) Доказать, что

$$\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)_{v,\langle n\rangle}=-\frac{s+1}{T}\frac{I(\gamma,s,a)}{I(\gamma,s-1,a)}$$

д) Показать такжее, что

$$F = \mu\langle n\rangle - A(kT)^{s+2}\Gamma(s+1)I(\gamma, s+1, a)$$
$$pv = \langle n\rangle kT\frac{I(\gamma, s+1, a)}{I(\gamma, s, a)} = \frac{1}{s+1}U$$
$$S = k\langle n\rangle\left[(s+2)\frac{I(\gamma, s+1, a)}{I(\gamma, s, a)} - \gamma\right]$$

е) Показать, что при $a = 1$ и $a = \infty$ получаются результаты для фермионов и бозонов соответственно, совпадачощие с выражениями, приведенными в задаче 3.12, п. «а» .

Solution

а).

$$\frac{d}{d\gamma}I(\gamma, s+1, a) =$$
$$= \frac{1}{\Gamma(s+2)}\int_0^\infty\left\{\frac{\exp(x-\gamma)}{[\exp(x-\gamma)-1]^2} - \frac{(a+1)^2\exp[(a+1)(x-\gamma)]}{\{\exp[(a+1)(x-\gamma)]-1\}^2}\right\}x^{s+1}[dx$$

Проинтегрируем по частям первый член, положив

$$u = x^{s+1}, \qquad v' = \frac{\exp(x-\gamma)}{[\exp(x-\gamma)-1]^2}$$
$$u' = (s+1)x^s, \quad v = -\frac{1}{\exp.(x-\gamma)-1}$$

это дает

$$\frac{1}{\Gamma(s+2)}\left[-\left|\frac{x^{s+1}}{\exp(x-\gamma)-1}\right|_0^\infty + (s+1)\int_0^\infty\frac{x^s}{\exp(x-\gamma)-1}dx\right] =$$
$$= \frac{1}{\Gamma(s+1)}\int_0^\infty\frac{x^s}{\exp(x-\gamma)-1}dx$$

Во втором члене положим

$$u = x^{s+1}, \quad v' = \frac{(a+1)^2\exp[(a+1)(x-\gamma)]}{\{\exp[(a+1)(x-\gamma)]-1\}^2}$$
$$u' = (s+1)x^s, \quad v = -\frac{a+1}{\exp[(a+1)(x-\gamma)]-1}$$

Как мы видим, uv-член обращается в нуль; оставшийся члеп равен

$$-\frac{1}{\Gamma(s+1)}\int_0^\infty\frac{(a+1)x^s}{\exp[(a+1)(x-\gamma)]-1}dx$$

откуда слдует прскомый результат.
См. работу [2].
б) Для неразличимых и невзаимодействующих частиц

$$\Xi = \sum\exp\frac{\mu N - E}{kT} = \sum\exp\left[\frac{1}{kT}\sum_j(\mu n_j - E_j n_j)\right] = \sum t_1^{n_1}t_2^{n_2}...$$

где суммирование производится по всем одночастичным квантовым состояниям. Здесь E_j и n_j представляют собой соответственно энергии и числа заполнения квантовых состояний j. Далее, $t_j = \exp\left[(\mu - E_j)/kT\right]$. Задавая квантовые состояния системы числами n_j, находим

$$\Xi = \sum_{n_1=0}^{a} \sum_{n_2=0}^{a} ... t_1^{n_1} t_2^{n_2} ... =$$
$$= \prod_j \left(\sum_{n_j=0}^{a} t_j^{n_j} \right) = \prod_j \frac{1 - t_j^{a+1}}{1 - t_j},$$
$$\ln \Xi = \sum_j \left[\ln \left(1 - t_j^{a+1}\right) - \ln \left(1 - t_j\right) \right].$$

Следовательно, согласно задаче 3.12, п. «а»,

$$\langle n_j \rangle = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \left(E_j/kT\right)} = t_j \frac{\partial \ln \Xi}{\partial t_j} =$$
$$= t_j \left[-\frac{(a+1)}{1 - t_j^{a+1}} t_j^a + \frac{1}{1 - t_j} \right] = \frac{1}{t_j^{-1} - 1} - \frac{a+1}{t_j^{-(a+1)} - 1}.$$

в) Искомое выражение вытекает из соотношения

$$\langle n \rangle = \sum_j \langle n_j \rangle$$

в приближении непрерывного спектра.

г) Из выражения

$$\langle n \rangle = A(kT)^{s+1} \Gamma(s+1) I(\gamma, s, a)$$

имеем

$$0 = \left(\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial T} \right)_{v, \langle n \rangle} = \frac{(s+1)\langle n \rangle}{T} + \frac{I(\gamma, s-1, a)}{I(\gamma, s, a)} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{v, \langle n \rangle},$$

откуда следует искомый результат.

д) Из задачи 2.4 получаем выражение для свободной энергии

$$F = \mu \langle n \rangle - pv = \mu \langle n \rangle - kT \ln \Xi$$

Применим затем решение п. «в»; это дает

$$F - \mu \langle n \rangle = -kT \sum_j \ln \left(1 - t_j^{a+1}\right) + kT \sum_j \ln \left(1 - t_j\right) =$$
$$= -(kT)^{s+2} A \left\{ \int_0^\infty x^s \left[\ln \left(1 - t^{a+1}\right) - \ln(1-t) \right] dx \right\}$$

Интеграл равен

$$\left| \frac{x^{s+1}}{s+1} \ln\{-\exp[(a+1)(\gamma - x)]\} \right|_0^\infty - \frac{1}{s+1} \int_0^\infty x^{s+1} \frac{(a+1)}{t^{-(a+1)} - 1} dx -$$
$$- \left| \frac{x^{s+1}}{s+1} \ln[1 - \exp(\gamma - x)] \right|_0^\infty + \frac{1}{s+1} \int_0^\infty x^{s+1} \frac{1}{t^{-1} - 1} dx$$

Отсюда следует искомое выражение:

$$F - \mu \langle n \rangle = -(kT)^{s+2} A \Gamma(s+1) I(\gamma, s+1, a)$$

Затем, используя те же соображения, можно написать

$$pv = k\dot{T} \ln \Xi = (kT)^{s+2} A \Gamma(s+1) I(\gamma, s+1, a) =$$
$$= kT \langle n \rangle \frac{I(\gamma, s+1, a)}{I(\gamma, s, a)}$$

Далее,

$$TS = -T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v,\langle n\rangle} =$$
$$= -T\langle n\rangle\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{v,\langle n\rangle} + (s+2)A(kT)^{s+2}\Gamma(s+1)I(\gamma, s+1, a)+$$
$$+ A(kT)^{s+2}\Gamma(s+1)I(\gamma, s, a)T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{v,\langle n\rangle}$$

Сложение первого и последнего членов дает

$$kT\langle n\rangle T\frac{\partial \gamma}{\partial T} - T\langle n\rangle\left(kT\frac{\partial \gamma}{\partial T} + \frac{\mu}{T}\right) = -\mu\langle n\rangle$$

Следовательно,

$$TS = kT\langle n\rangle\left[(s+2)\frac{I(\gamma, s+1, a)}{I(\gamma, s, a)} - \gamma\right]$$

Наконец, видим, что

$$U = F + TS = \mu\langle n\rangle - kT\langle n\rangle\frac{I(\gamma, s+1, a)}{I(\gamma, s, a)} -$$
$$- \mu\langle n\rangle + kT\langle n\rangle(s+2)\frac{I(\gamma, s+1, a)}{I(\gamma, s, a)} =$$
$$= (s+1)kT\langle n\rangle\frac{I(\gamma, s+1, a)}{I(\gamma, s, a)} =$$
$$= (s+1)pv.$$

е) Для $a = 1$ из репения п. «б» имеем

$$\Xi = \prod_j (1 + t_j)$$

При $a = \infty$

$$\Xi = \prod_j (1 - t_j)^{-1}$$

Эти выражния представляют собой статистические суммы для фермионов и бозонов.

13.15.6 Problems about Constant Pressure Ensembles

3.18. B (малом) ансамбле постоянного давления задаются p, T и число частиц n, а также средняя энергия E_0 и средний объем v_0.
а) Исходя из задачи 2.3, показать, что вероятность состояния (E, v) имеет вид

$$P(E, v) = \frac{\exp[-(E + pv)/kT]}{Z_p(p, T, n)}$$

где Z_p - нормировочная константа, связанная с термодинамическим потенциалом соотношением

$$Z_p(p, T, n) = \exp\left(-\frac{G^-}{kT}\right)$$

б) Обсудить трудности, связанные с определением статистической суммы

$$Z_p(p, T, n) = \sum_{m,l} \exp\left[-\frac{E_m(v_l) + pv_l}{kT}\right]$$

в) Показать, что эти трудности ше возникают, если взять

$$Z_p(p, T, n) = \frac{1}{v_0}\int_m \sum_m \exp\left[-\frac{E_m(v) + pv}{kT}\right] dv =$$
$$= \frac{1}{v_0}\int_0^\infty Z(v, T, n)\exp\left(-\frac{pv}{kT}\right) dv$$

где Z - каноническая статистическая сумма и v_0 - соответствующим образом выбранный постоянный объем, определение которого сопряжено с трудностями.
г) Найти выражение, аналогичное приведенному в г. «б» выражению для классической статистической суммы Z_p, и показать, что в этом случае не возникает трудностей. Показать также, что средняя по ансамблю величина объема определяется соотношением

$$v = -kT \left[\frac{\partial \ln Z_p(p,T,n)}{\partial p} \right]_{T,n}$$

авалогичным результату

$$p = kT \left[\frac{\partial \ln Z(v,T,n)}{\partial v} \right]_{T,n}$$

задачи 2.6, п. «б».

[Классический ансамбль используется в задаче 9.4. Трудности, о которых говорится в п. «б» и «в», обсуждаются в работе [3]), в которой даны ссылки на более ранние работы.]

Solution

а) Положим в задаче 2.3 величину x равной энергии E, а величину y равной объему v. Состояние i системы в ансамбле задается объемом v_l и одной из энергий $E_m(v_l)$, соответствующей этому обтему. Таким образом, состояние i характеризуется двумя величинами. Результат задачи 2.3

$$S = k\beta E_0 + k\gamma v_0 + k \ln \Xi$$

и термодинамический результат

$$TS = E_0 + pv_0 - G$$

должны быть эквивалентны для всех E_0 и ν_0; отсюда получаем

$$P(E,v) = \frac{\exp'[-(E+pv)/kT]}{Z_p(p,T,n)}$$

б) В общем случае «собственные значешия объема» v_l образуют непрерывный набор, так что сумма по l расходится.
в) Расходимость устраняется путем интегрирования по v, но возникает новая трудность, связанная с определением величины v_0. Однако точное значение величины v_0 не влияет на те термодинамические величины, которые выражаются через производные от $\ln Z_p$. Современное состояние затронутого вопроса освещено в работе, указанной в условии задачи.
г) В классическом случае величину E можно заменить классическим гамильтонианом H, зависящим от f обобщенных координат и импульсов. Как и в задаче 3.4, надпишем

$$Z_I(p,T,n) = h^{-f} \int ... \int \exp\left[-\frac{H(p_1 ... q_f) + pv}{kT} \right] dp_1 ... dq_f$$

Это выражение не содержит расходимостей и не приводит к трудностям, связанным с размерностью. Выполняя дифференцирование, указанное в условиях задачи, находим искомое среднее значение.

13.15.7 Problems about Emission and Absorption of Radiation

3.19. В некоторой системе фермионов имеют место переходы из группы i одночастичных состояний $I(\varepsilon i)$ в группу j состояний $J(\varepsilon j)$ со скоростью

$$u_{ij} = \sum_{\substack{I(\varepsilon i) \\ J(\varepsilon j)}} (p_I S_{IJ} q_J - p_J S_{JI} q_I)$$

где p_I - среднее число заполнения квантового состояния I, $(1 - q_J)$ - среднее число заполнения квантового состояния J и S_{IJ} - вероятность перехода в единицу времени.
а) Показать, что для свободных фермионов, находящихся в равновесии при температуре T (относящиеся к ним величины будут отмечаться индексом нуль), справедливо соотношение

$$\left(\frac{q_I}{p_I} \right)_0 = \exp\left(\frac{E_I - \mu_I}{kT} \right)$$

[0]См. также работу [4].

где μ_I - химический потенциал, соответствующий состоянию I.
б) Пусть N_ν является числом заполнения фотонами моды колебаний v, причем $hv = E_I - E_J$. Считая справедливым результат п. «а», показать, что величина Y_{vIJ}, определенная соотношением

$$Y_{vIJ} \equiv \left[N_v \left(\frac{q_I p_J}{p_I q_J} - 1 \right) \right]_0$$

имеет значение, равное единице.
в) Предполагая, что выполняется результат п. «а»и что $S_{IJ} = (S_{IJ})_0$ для всех вероятностей перехода, доказать, что

$$\frac{S_{JI}}{S_{IJ}} = \exp\left(\frac{E_J - E_I}{kT} \right)$$

где E_I - энергия состояния I.
г) Делая такие же предположения, как и в п. «в», показать, что отношение скорости обратных переходов p_{ji} к скорости прямых переходов p_{ij} равно

$$\frac{p_{ji}}{p_{ij}} = \exp\left(\frac{\mu_j - \mu_i}{kT} \right)$$

[Они равны в случае теплового равновесия в соответствии с принципом детального баланса.]

Solution

а) Записывая $x_I \equiv \exp\left[(E_I - \mu_I)/kT \right]$, имеем, согласно задаче 3.12,

$$(p_I)_0 = \frac{1}{1 + x_I}$$

Так как максимальное среднее число заполнения фермионами лобого состояния I равно единице, имеем

$$(q_I)_0 = 1 - (p_I)_0 = \frac{x_I}{1 + x_I}$$

Отсюда следует искомый результат.
б) Излучение, находящееся в тепловом равновесии, соответствует излучению черного тела (см. задачу 3.14). Следовательно, применяя п. «а», получаем

$$Y_{vIJ} = \frac{1}{\exp(hv/kT) - 1} \left[\exp\left(\frac{E_I - \mu_I + \mu_J - E_J}{kT} \right)_0 - 1 \right]$$

Из задачи 1.21 следует, что при тепловом равновесии все химические потенциалы равны. Это приводит к требуемому результату.
в) В тепловом равновесии результирующая скорость переходов $I \to J$ равна нулю. Следовательно, так как в равновесии $\mu_i = \mu_j$, то

$$\frac{S_{J_I}}{S_{IJ}} = \left(\frac{S_{JI}}{S_{IJ}} \right)_0 = \left(\frac{p_I q_J}{p_J q_I} \right)_0 = \exp \frac{E_J - E_I}{kT}$$

г) Отношение скорости обратных переходов к скорости прямых переходов равно

$$\frac{S_{JI}}{S_{IJ}} = \frac{p_J}{q_J} \frac{q_I}{p_I} = \exp \frac{E_J - E_I + \mu_j - E_J + E_I - \mu_i}{kT}$$

Отсюда следует, что

$$u_{ij} = \sum_{I,J} p_I S_{IJ} q_J \left(1 - \exp \frac{\mu_j - \mu_i}{kT} \right)$$

Таким образом,

$$u_{ij} = p_{ij} - p_{ji}$$

где

$$\frac{p_{ji}}{p_{ij}} = \exp \frac{\mu_j - \mu_i}{kT}$$

Эти результаты находят применение в теории рекомбинации в полупроводниках. Величины μ_i являются «вынуждающими силами» для переходов; они далее будут называться квазифермиевскими уровнями; см. гл. 16.

3.20. Скорости вынужденного пи спонтанного излучения пи скорость поглощения фотонов за счет одночастичных переходов между состояниями I и J в обозначениях задачи 3.19 равны соответственно

$$u^{\text{BHF}} \equiv B_{IJ} N_\nu p_{\text{I}} q_J, \quad u^{\text{cII}} \equiv A_{IJ} p_I q_J, \quad u^{\text{HOII}} \equiv B_{J_I} N_\nu p_J q_I$$

Здесь J соответствует более низкому уровню энергип, и мы будем считать, что

$$B_{IJ} = (B_{IJ})_0 \, , A_{IJ} = (A_{IJ})_0$$

В этих соотношениях можно использовать квантовомеханический результат, согласно которому $B_{IJ} = B_{JI}$. Заметим, что скорость спонтанных переходов пе зависит от N_v.
а) Исходя из задачи 3.19, показать, что $A_{IJ} = B_{IJ}$.
б) Показать, что

$$\frac{u^{\text{вын}} - u_{\text{догл}}}{u^{\text{сп}}} = N_v \left(1 - \exp \frac{\mu_J - \mu_I + hv}{kT} \right)$$

в) Показать, что отношение скоростей прямого и обратного переходов равно

$$\frac{N_v}{N_v + 1} \exp \frac{\mu_J - \mu_I + hv}{kT}$$

г) Показать, что последний результат согласуется с результатом задачи 3.19, п. «г» только в том случае, если поле излучения представляет собой поле излучения черного тела при температуре T.

[Все эти результаты имеют практическую ценность: они применяются в теории полупроводников (задача 16.3) и в теории лазеров (задачи 15.6 – 15.8).

Solution

а) В рассматриваемом случае в тепловом равновесии скорость равна нулю, т. е.

$$(B_{IJ} N_{v0} + A_{IJ}) (p_I q_J)_0 = B_{IJ} N_{v0} (p_J q_I)_0$$

отсюда следует, что

$$\left(\frac{N_v q_I p_J}{p_I q_J} \right)_0 = N_{v0} + \frac{A_{IJ}}{B_{IJ}}$$

Применяя результат задачи 3.19, п. «б», находим $B_{IJ} = A_{IJ}$.
б) Отношение результирующей скорости вынужденного излучения к скорости спонтанного излучения равно

$$\frac{B_{IJ} N_v p_I q_J (1 - p_J q_I / p_I q_J)}{B_{IJ} p_I q_J} = N_v \left(1 - \exp \frac{E_I - E_J - \mu_I + \mu_J}{kT} \right) =$$
$$= N_v \left(1 - \exp \frac{\mu_J - \mu_I + hv}{kT} \right)$$

в) Скорость прямых шереходов равна $B_{IJ} (N_v + 1) p_I q_J$. Скорость обратных переходов равна $B_{IJ} N_\nu p_J q_I$. Следовательно, искомое отношение есть

$$\frac{N_v}{N_v + 1} \exp \frac{\mu_J - \mu_I + hv}{kT}$$

г) Для излучения черного тела

$$\frac{N_v}{N_v + 1} = \exp \left(-\frac{hv}{kT} \right)$$

Результат задачи 3.19 применим в частном случае, когда

$$S_{IJ} = B_{IJ} (N_{v0} + 1)$$
$$S_{JI} = B_{IJ} N_{v0}$$

3.21. В задаче 3.20 величина $(N_v)_0$ считалась известной, так как был использован результат задачи 3.19, п. «б». Предположим теперь существование трех скоростей, прпчем величина $(N_v)_0$ и не зависящие от температуры вероятности переходов B_{IJ}, A_{IJ}, B_{JI} неизвестны. Предшоложим также, что фермионы совершают переходы, для которых $E_I - E_J = hv$, и что система находится в равновесии при температуре T.
а) Показать, что $B_{IJ} = B_{JI}$, считая, что $(N_v)_0 \to \infty$ при $T \to \infty$.
б) Принимая закон Вина $(N_v)_0 \sim v^3 \exp(-hv/kT)$ для $v \to \infty$, показать, что

$$\frac{A_{IJ}}{B_{IJ}} \sim v^3$$

[Эти соображения были использованы в работе Эйнштейна [5], в которой было установлено супествование споптапного излучения. Введенные здесь коэффициенты A и B называются коэффициентами Эйнитейна.]

Solution

а) Пусть $x_{IJ} \equiv p_J q_I / p_I q_J$. Тогда

$$N_v = \frac{A_{IJ}/B_{IJ}}{(x_{IJ}B_{JI}/B_{IJ}) - 1}$$

Из задачи 3.19, п. «а» следует, что при равновесии

$$(x_{IJ})_0 = \exp \frac{hv}{kT}$$

Следовательно, при $T \to \infty$ величина $(x_{IJ})_0$ стремится к единице, и мы получаем искомый результат.
б) Находим

$$(N_v)_0 = \frac{A_{IJ}/B_{IJ}}{\exp(hv/kT) - 1}$$

откуда следует искомый результат.

Общие РАБОТЫ

I. Wannier G. H., Statistical Physics, New York, 1966.
II*. Кубо Р., Статистическая механика, изд-во «Мир», 1967.
III*. Терлецкий Я. I., Статистическая физика, М., 1973.

Цитированная литература

• Landsberg P. T., Thermodynamics with Quantum Statistical Illustrations, New York, 1961.
• Landsberg P. T., Molec. Phys., 6, 341 (1963).
• Lloyd P., O'Dwyer J. J., Molec. Phys., 6, 573 (1963).
• Cruise D. R., Journ. Phys. Chem., 74, 405 (1970).
• Einstein A., Ann. Phys., 18, 121 (1917).

13.16 Problems on Ideal Classical Gas of Polyatomic Molecules

L. Трансляционная статистическая сумма

4.1. Согласно задаче 2.2, полная энергия E ансамбля из N систем онисывается соотношением

$$E = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Статистическая сумма Z одной системы имеет вид

$$Z = \sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon j}{kT} \right)$$

где ε_j - энергия j-го квантового состояния.
а) Дан ансамбль систем, каждая из которых обладает уровнями энергии вида $\varepsilon_{(1)i} + \varepsilon_{(2)j} + \varepsilon_{(3)k}$, где i, j, k обозначают три существенно независимых спектра. Показать, что полная статистическая сумма $Z_{\text{полн}}$ может быть записана в виде пропзведения $Z_{\text{полн}} = Z_{(1)} Z_{(2)} Z_{(3)}$.
б) Для 1 моля идеального классического газа, заключенного в сосуд с фиксированным объемом V, согласно задаче 3.5, трансляционная статистическая сумма имеет вид

$$Z_N(T, V) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} i^N(T)$$

где i - внутренняя статистическая сумма для отдельной молекулы и $N = N_0$. Показать, что термодинамический потенциал и энтропия в расчете на 1 моль газа определяются уравнениями

$$\widetilde{G} = -N_0 kT \left[\frac{5}{2}\ln T + \frac{3}{2}\ln M - \ln P - 3,6605\right] - N_0 kT \ln i(T)$$

$$\widetilde{S} = N_0 k \left[\frac{5}{2}\ln T + \frac{3}{2}\ln M - \ln P - 1,1605\right] + \\ + N_0 k \left[\ln i(T) + T\frac{\partial \ln i(T)}{\partial T}\right]$$

где давление P выражено в атмосферах и M - молекулярный вес газа.
[1 атм $= 1,01325 \cdot 10^6$ дин $\cdot$ см $^{-2}$.]

• C. J. Wormald, School of Chemistry, University of Bristol, Bristol.

в) Можно ли ожидать, что эти формулы будут справедливы при всех температурах и давлениях?

Solution

а) Полная энергия E системы может быть записана в виде суммы различных членов: $E = \varepsilon_{(1)} + \varepsilon_{(2)} + \varepsilon_{(3)}$, поэтому полная статистическая сумма имеет вид

$$Z_{\text{полн}} = \sum_{ijk} \exp\left(\frac{-\varepsilon_{(1)i} - \varepsilon_{(2)j} - \varepsilon_{(3)k}}{kT}\right)$$

где i, j и k - индексы уровней энергии спектров (1), (2) и (3) соответственно. Тогда

$$Z_{\text{полн}} = \sum_i \exp\left(\frac{-\varepsilon_{(1)i}}{kT}\right) \sum_j \exp\left(\frac{-\varepsilon_{(2)j}}{kT}\right) \sum_k \exp\left(\frac{-\varepsilon_{(3)k}}{kT}\right)$$

так что

$$Z_{\text{полн}} = Z_{(1)} Z_{(2)} Z_{(3)}$$

б) Сначала вычислим свободную энергию $F = -kT \ln Z_N$:

$$\ln Z_N = \ln \frac{1}{N!} + \frac{3}{2} N \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + N \ln V + N \ln i(T)$$

Применяя формулу Стирлинга $\ln N! = N \ln N - N$ (задача 2.11, п. «б») и полагая $M = mN$ и $V = NkT/P$, получаем

$$\frac{\ln Z_N}{N} = 1 + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi}{Nh^2}\right) + \frac{5}{2}\ln k - \ln\left(1,01325 \cdot 10^6\right) + \\ + \frac{5}{2}\ln T + \frac{3}{2}\ln M - \ln P + \ln i(T)$$

Подставляя $N = N_0 = 6,0225 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}, h = 6,6256 \cdot 10^{-27}$ эрг $\cdot$ с и $k = 1,38054 \cdot 10^{-16}$ эрг $\cdot$К$^{-1}$, находим

$$\widetilde{F} = -N_0 kT \left[\frac{5}{2}\ln T + \frac{3}{2}\ln M - \ln P - 2,6605\right] - N_0 kT \ln i(T)$$

Наконец, $\widetilde{G} = \widetilde{F} + N_0 kT$, так что

$$\widetilde{G} = -N_0 kT \left[\frac{5}{2}\ln T + \frac{3}{2}\ln M - \ln P - 3,6605\right] - N_0 kT \ln i(T)$$

Выражение для энтронии получается из соотношения $\widetilde{S} = -(\partial \widetilde{G}/\partial T)_{P,N}$. Замечая, что производная члена $T^1 \cdot 5/2 \ln T$ равна $5/2 \ln T + 5/2$, имеем

$$\widetilde{S} = N_0 k \left[\frac{5}{2}\ln T + \frac{3}{2}\ln M - \ln P - 1,1605\right] + \\ + N_0 k \left[\ln i(T) + T\frac{\partial \ln i(T)}{\partial T}\right]$$

в) Из полученной формулы следует, что при стремлении T к нулю энтропия стремится к $-\infty$, тогда как она должна стре миться к нулевому значению, отвечающему системе, находящейся в одном квантовом состоянии. Однако если имеется только одно квантовое состояние, то мы не можем

записывать статистическуго сумму для канонического ансамбля в виде $Z_N = Z^N/N$!, поскольюу эта формула применима только в том случае, когда число имеющихся квантовых состояний гораздо больше числа молекул. Для газов при низких температурах и больших плотностях необходимо заменить статистику Больцмана статистикой Бозе - Эйнштейна или Ферми - Дирака, и тогда парадокс разрешается.

L. Термодинамические свойства и теория флуктуаций

4.2. а) Для одной молекулы функция распределения энергии широкая, тогда как для ансамбля из многих (N) молекул функция распределения полной энергии является острой. Эта разница обусловлена тем, что в ансамбле относительные флуктуации энергии отдельных молекул почти комденсируют друг друга и остается только небольшая относительная флуктуация. Для ансамбля, в котором имеет место распределение Больцмана, показать, что среднеквадратичное отклонение энергии E всех молекул от их среднего значения $\langle E\rangle$ определяется соотнопением

$$\left\langle (E-\langle E\rangle)^2\right\rangle = N\left(\left\langle \varepsilon^2\right\rangle - \langle\varepsilon\rangle^2\right)$$

где ε - энергия отдельной молекулы и $\langle\varepsilon\rangle$ - ее среднее значение.
б) Показать, что теплоемкость C_v ансамбля может быть записана в виде

$$C_v = \frac{Nk}{T^2}\left[\frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2\right]$$

где Z - статистическая сумма отдельной системы и производные $Z' = \partial Z/\partial(1/T)$ и $Z'' = \partial^2 Z/\partial(1/T)^2$ берутся при постоянном объеме.
в) Используя формулу, полученную в п. «б», показать, что теплоемкость C_b ансамбля пропорциональна скорости изменения средней энергии $\langle E\rangle$ с температурой, так что (см. также задапу 22.3)

$$C_v = \frac{N}{kT^2}\left(\left\langle \varepsilon^2\right\rangle - \langle\varepsilon\rangle^2\right)$$

г) Флуктуация, или отклонение любой термодинамической величины x от равновесного значения x_0, при постоянном значении y определяется общей формулой

$$\left\langle (x-x_0)^2\right\rangle = \frac{kT}{(\partial^2 E/\partial x^2 - T\partial^2 S/\partial x^2)\, y}$$

Это соотношение справедливо для систем, находящихся в тепловом равновесии с термостатом при темшературе T. Оно может быть получено путем модификации результата $p \sim \exp[S(X)/k]$ (задача 22.4) для рассматриваемого случая, когда $p \sim \exp[-F(X)/kT]$, где F - свободная нергия.

Показать, что откловение полной энергии E ансамбля от равновесного значения U пропорционально теплоемкости C_v, определенной в п. «в».

Solution

а) Имеем

$$E = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i, \quad \langle E\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle\varepsilon_i\rangle$$

(заметим, что $\langle E\rangle$ представляет собой внутреннюю энергию U), где ε_i - энерсия i-й молекулы и $\langle\varepsilon_i\rangle$ - энергия i-й молекулы, усредненная по всему ансамблг.

Можно написать

$$E - \langle E\rangle = \sum_{i=1}^{N}\left(\varepsilon_i - \langle\varepsilon_i\rangle\right)$$

так что

$$\left\langle (E-\langle E\rangle)^2\right\rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left\langle\left(\varepsilon_i - \langle\varepsilon_i\rangle\right)\left(\varepsilon_j - \langle\varepsilon_j\rangle\right)\right\rangle$$

В распределении Больцмана молекулы i и j статистически независимы, и нетрудно показать, что среднее от членов, для которых $i \neq j$, равно нулю.

Применим распределение Больцмана для того, чтобы найти долю молекул i и j в ансамбле, находящихся в состояниях p_i и p_j; тогда получаем

$$\langle(\varepsilon_i - \langle\varepsilon_i\rangle)(\varepsilon_j - \langle\varepsilon_j\rangle)\rangle = \left[\frac{1}{Z_{p_i}}\sum_{p_i}(\varepsilon_i - \langle\varepsilon_i\rangle)\exp\left(\frac{-\varepsilon_{i,p_i}}{kT}\right)\times\right.$$

$$\left.\times\frac{1}{Z_{p_j}}\sum_{p_j}(\varepsilon_j - \langle\varepsilon_j\rangle)\exp\left(\frac{-\varepsilon_{j,p_j}}{kT}\right)\right] =$$

$$= \langle\varepsilon_i - \langle\varepsilon_i\rangle\rangle\langle\varepsilon_j - \langle\varepsilon_j\rangle\rangle = (\langle\varepsilon_i\rangle - \langle\varepsilon_i\rangle)(\langle\varepsilon_j\rangle - \langle\varepsilon_j\rangle) = 0.$$

Оставляя только члены с $i = j$, находим

$$\left\langle(E - \langle E\rangle)^2\right\rangle = \sum_{i=1}^{N}\left\langle(\varepsilon_i - \langle\varepsilon_i\rangle)^2\right\rangle = N\left\langle(\varepsilon - \langle\varepsilon\rangle)^2\right\rangle =$$

$$= N\left(\left\langle\varepsilon^2\right\rangle - 2\langle\varepsilon\rangle\langle\varepsilon\rangle + \langle\varepsilon\rangle^2\right) = N\left(\left\langle\varepsilon^2\right\rangle - \langle\varepsilon\rangle^2\right)$$

б) Другой вид выражения для энергии E легко можно получить из соотношения $E = F + TS$, которое через Z записывается в виде

$$E = \quad kT\ln\frac{Z^N}{N!} + T\left[k\ln\frac{Z^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_V\right]$$

Следовательно,

$$E = NkT^2\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_V = -\frac{Nk}{Z}\left[\frac{\partial Z}{\partial(1/T)}\right]_V = -Nk\frac{Z'}{Z}$$

Отсюда имеем

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial E}{\partial(1/T)}\right)_V = \frac{Nk}{T^2}\frac{\partial(Z'/Z)}{\partial(1/T)}$$

Используя правила дифференцирования дроби, сразу приходим к результату

$$C_v = \frac{Nk}{T^2}\left[\frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2\right]$$

в) Средняя энергия молекулы определяется соотношепием

$$\langle\varepsilon\rangle = \sum_i n_i\varepsilon_i$$

где

$$n_i = \frac{\exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum\limits_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}$$

так что

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\sum\limits_i\varepsilon_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum\limits_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}$$

Из определения $Z = \sum\limits_i\exp(-\varepsilon_i/kT)$ имеем

$$\frac{dZ}{d(1/T)} = -\frac{1}{k}\sum_i\varepsilon_i\exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right) = Z'$$

тогда

$$k\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{Z}\frac{dZ}{d(1/T)} = \frac{Z'}{Z}$$

и

$$k\left[\frac{\partial\langle\varepsilon\rangle}{\partial(1/T)}\right]_V = \left[\frac{\partial(Z'/Z)}{\partial(1/T)}\right]_v = \frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2$$

Здесь

$$Z'' = \frac{\partial Z'}{\partial(1/T)} = \frac{1}{k^2}\sum_i \varepsilon_i^2 \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{kT}\right)$$

так что отношения Z''/Z и $(Z'/Z)^2$ имеют вид соответственно

$$\frac{Z^*}{Z} = \frac{\sum_i \varepsilon_i^2 \exp\left(-\varepsilon_i/kT\right)}{k^2 \sum_i \exp\left(-\varepsilon_i/kT\right)} = \frac{\left\langle \varepsilon^2 \right\rangle}{k^2}$$

$$\left(\frac{Z'}{Z}\right)^2 = \frac{\left\langle \varepsilon^2\right.}{k^2}$$

Таким образом,

$$C_v = \frac{Nk}{T^2}\left[\frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2\right] = \frac{Nk}{T^2}\left(\frac{\left\langle \varepsilon^2 \right\rangle}{k^2} - \frac{\langle \varepsilon \rangle^2}{k^2}\right) = \frac{N}{kT^2}\left(\left\langle \varepsilon^2 \right\rangle - \langle \varepsilon \rangle^2\right)$$

г) Полагая $x = E$ и $y = V$ и замечая, что среднее значение нолной энергии $\langle E \rangle$ есть внутренняя энергия U, имеем

$$\left\langle (E-U)^2 \right\rangle = \frac{kT}{\left(\partial^2 E/\partial E^2 - T\partial^2 S/\partial U^2\right) V}$$

Применяя соотношения

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2 C_0}$$

получаем

$$\left\langle (E-U)^2 \right\rangle = kT^2 C_v$$

Используя результат, полученный в n. «a», находим

$$C_v = \frac{N}{kT^2}\left(\left\langle \varepsilon^2 \right\rangle - \langle \varepsilon \rangle^2\right)$$

L. Классическая вращательная статистическая сумма

4.3. а) Для большинства многоатомных молекул при температурах выше нормальной точки кипения жидкости вращательные уровни энергии расположены столь близко друг к другу, что спектр приближенно можно считать непрерывным и вращательную энергию можно точно вычислить на основании предположения, что молекула является твердым телом, подчиняющимся законам классической механики.

Показать, что кинетическая энергия вращения двухатомной молекулы с массами атомов m_A и m_B относительно их центра масс дается соотношением

$$\varepsilon = \frac{1}{2I}\left(P_\theta^2 + \frac{P_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)$$

где I - момент инерции и P_θ, P_φ - моменты количества движения, сопряженные с углами θ и φ.

б) Определить статистическую сумму для вращения двухатомной молекулы с различными массами атомов, вычисляя фазовый интеграл, введенный в задаче 3.4:

$$Z_{\text{Вр}} = \frac{1}{h^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2IkT}\left(P_\theta^2 + \frac{P_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)\right] dP_\theta dP_\varphi d\theta d\varphi$$

в) Общее квантовомеханическое решение для вращательных координат твердого тела с тремя вращательными степенями свободы имеет весьма сложный вид. Однако, поскольку моменты инер дии всех молекул, кроме самых легчайших, велики и поскольку при температурах выпе нормальной точки кидения вепества расстояние между квантовыми уровнями мало по сравнению с kT, можно уверенно применять классическое выражение для статистической суммы.

Вычисление классического фазового интеграла дает

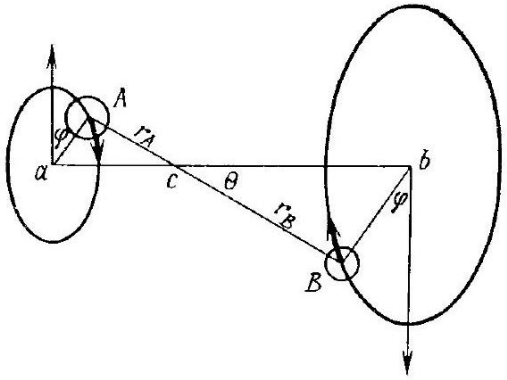
$$Z_{\text{Вр}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma h^2}\left(8\pi^2 kT\right)^{3/2}\left(I_a I_b I_c\right)^{1/2}$$

где σ - число, характеризующее симметрию молекулы (оно определяется числом способов, которым можно задать одну и ту же ориентацию молекулы с помощью различных значений угловых координат). Величина $I_a \quad I_b \quad I_c$ представляет собой произведение трех главных моментов инерцип молекулы.

Получить выражение для вращательной энергии, теплоемкости, свободной энергии и энтрошии, исходя из найденной выше статистической суммы.

Solution

а) Молекула вращается вокруг центра масс с. Полная энергия равна сумме



Фиг. 4.3.1. энергии прецессионного вращательного движения атомов массой m_A и m_B по круговым орбитам, изображенным на фиг. 4.3.1, со скоростью $d\varphi/dt$, и энергии врацения молекулы в целом со скоростью $d\theta/dt$. Момент инерции равен

$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (r_A + r_B)^2$$

Момент инерции, связаный с прецессией, описывается выражением

$$I_\alpha = m_A (Aa)^2 + m_B (Bb)^2 = m_A (r_A \sin\theta)^2 + m_B (r_B \sin\theta)^2 = I \sin^2\theta$$

а кинетическая энергия прецессии E_α - выражением

$$E_\alpha = \frac{1}{2} \left[m_A (r_A \sin\theta)^2 + m_B (r_B \sin\theta)^2 \right] \frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{2} I \sin^2\theta \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2$$

Для энергии вращения E_β со скоростью $d\theta/dt$ имеем просто

$$E_B = \frac{1}{2} m_A \left(r_A \frac{d\theta}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_B \left(r_B \frac{d\theta}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} I \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2$$

Для полной энергии ε тогда получаем

$$\varepsilon = E_\alpha + E_\beta = \frac{1}{2} I \left(\dot\theta^2 + \dot\varphi^2 \sin^2\theta \right)$$

Дифференцируя по $\dot\theta$ и $\dot\varphi$, получаем моменты количества движения P_θ и P_φ:

$$P_\theta = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot\theta} = I\dot\theta, \quad P_\varphi = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot\varphi} = I\dot\varphi \sin^2\theta$$

так что

$$\varepsilon = \frac{1}{2I} \left(P_\theta^2 + \frac{P_\varphi^2}{\sin^2\theta} \right)$$

б) Четырехкратное интегрирование может быть выполнено непосредственно:

1)

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$$

2.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{P_\theta^2}{2IkT}\right) dP_\theta$$

Этот интеграл имеет вид гауссова интеграла ошибок

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\alpha x^2\right) dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$$

так что

$$2\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{P_\theta^2}{2IkT}\right) dP_\theta = (2\pi IkT)^{1/2}$$

Используя тот же стандартный интеграл, находим

3) $Z_{\text{п}} = \frac{2\pi}{h^2}(2\pi IkT)^{1/2} \int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{P_\varphi^2}{2IkT\sin^2\theta}\right) dP_\varphi d\theta,$

4) $Z_{\text{Вп}} = \frac{2\pi}{h^2}(2\pi IkT)^{1/2}(2\pi IkT)^{1/2} \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2},$

в)

$$Z_{\text{п}} = \frac{8\pi^2}{\sigma h^3}\left(8\pi^2 I_a I_b I_c\right)^{1/2}(kT)^{3/2}$$

Отсюда сразу же получаем молярные вращательные термодинамические функции:

$$\widetilde{E}_{\text{Вп}} = N_0 kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N_0 kT^2 \frac{d}{dT}\left[\frac{1}{2}\ln\frac{8\pi^2}{\sigma h^3}\left(I_a I_b I_c\right)^{3/2} + \frac{3}{2}\ln kT\right]$$

откуда $\widetilde{E} = 3/2 N_0 kT$ и $\widetilde{C}_v = 3/2 N_0 k$. Далее,

$$\widetilde{F}_{\text{Вп}} = -N_0 kT \ln Z =$$
$$= -N_0 kT\left(\frac{3}{2}\ln T + \frac{1}{2}\ln I_a I_b I_c - \ln\sigma + \frac{1}{2}\ln\pi + \frac{3}{2}\ln\frac{8\pi^2 k}{h^2}\right)$$

и

$$\widetilde{S}_{\text{Вп}} = \frac{\widetilde{E}}{T} + N_0 k \ln Z =$$
$$= N_0 k\left(\frac{3}{2} + \frac{3}{2}\ln T + \frac{1}{2}\ln I_a I_b I_{\text{c}} - \ln\sigma + \frac{1}{2}\ln\pi + \frac{3}{2}\ln\frac{8\pi^2 k}{h^2}\right)$$

Собирая вместе численные постоянные, получаем

$$\widetilde{S}_{\text{Вп}} = N_0 k\left(\frac{3}{2}\ln T + \frac{1}{2}\ln I_a I_b I_{\text{c}} - \ln\sigma + 134,684\right)$$

L. квантовомеханическая вращательная статистическая сумма

4.4. Многоатомные молекулы в газообразной фазе свободно вращаются относительно своего центра массы. Это вращательное движение совершенно пе зависит от поступательного движепия, и при умеренных температурах, когда колебательные степени свободы молекул возбуждены в пренебрежимо малой степепи, его можно считать независимым от колебательного движения внутри молекулы.

Двухатомная моленула с различными массами атомов имеет две вращательные степени свободы, и вращательная энергия квантована таким образом, что энергия ε_J в J-м вращательном состоянии описывается выражением

$$\varepsilon_J = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} = J(J+1)k\theta_r$$

где величина $\theta_r = h^2/8\pi^2 Ik$ имеет размерность температуры. Каждое вращательное состояние, кроме первого ($J = 0$), двукратно вырождено, так как вращение может быть либо правым, либо левым, и вырождение ω_J для J-го уровня в этом случае равно $(2J+1)$.

а) Пусть уровни вращательной энергии достаточно близки, так что применимо приближение непрерывного спектра (т. е. $\theta_r/T < 1$). Показать, что в этом случае квантовомехапическая вращательная статистическая сумма совпадает с классической вращательной статистической суммой, полученной в задаче 4.3, п. «б». На оспове этой статистической суммы получить выражения для

вращательной энергии, теплоемкости и энтропии.
б) При низких температурах, когда $\theta_r/T \gg 1$, вращательную энергию нельзя аппроксимировать непрерывным спектром и нужно
выполнить суммирование. Исследовать вид вращательной энергии и теплоемкости при низких температурах. Определить характер температурной зависимости вращательной энергии и найти вид кривой вращательной теплоемкости.

Solution

а) Вращательная нергия ε_J и кратность вырождения ω_J имеют вид

$$\varepsilon_J = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 T}, \quad \omega_J = (2J+1)$$

Следовательно,

$$Z_{\text{Вр}} = \sum_0^\infty (2J+1)\exp\left[-\frac{J(J+1)\theta_r}{T}\right]$$

При $\theta_r/T < 1$ можно заменить суммирование интегрированием

$$Z_{\text{Вр}} = \int_0^\infty \exp\left[-\frac{J(J+1)\theta_r}{T}\right](2J+1)dJ =$$
$$= \int_0^\infty \exp\left[-\frac{\left(J^2+J\right)\theta_r}{T}\right] d\left(J^2+J\right)$$

Это интеграл вида

$$\int e^{-\alpha} d(-\alpha) = \int d\left(e^{-\alpha}\right) = e^{-\alpha}$$

та что

$$Z_{\text{Вр}} = -\frac{T}{\theta_r}\int_0^\infty \exp\left[-\frac{\left(J^2+J\right)\theta_r}{T}\right] d\left[-\frac{\left(J^2+J\right)\theta_r}{T}\right] =$$
$$= -\frac{T}{\theta_r}\left\{\left[-\frac{\left(J^2+J\right)\theta_r}{T}\right]\right\}_{J=0}^{J=\infty} = \frac{T}{\theta_r}$$

Но $\theta_r = h^2/8\pi^2 Ik$, ноэтому

$$Z_{\text{Вр}} = \frac{8\pi^2 \text{IkT}}{h^2}$$

Из вращательной статистической суммы получаем

$$\widetilde{E}_{\text{Вр}} = N_0 kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_{\text{Вр}}}{\partial T}\right) = N_0 kT^2 \frac{d}{dT}\left(\ln\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\right) = N_0 kT$$

тогда

$$\widetilde{C}_{\text{Вр}} = N_0 k$$

Вращательная эвтропия имеет вид

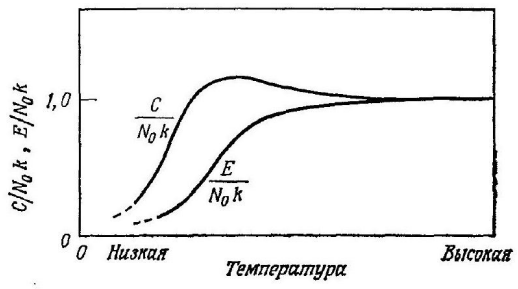
$$\widetilde{S}_{\text{Вр}} = \frac{E_{\text{Вр}}}{T} + N_0 k \ln Z_{\text{Вр}} = N_0 k + N_0 k \ln\left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\right) =$$
$$= N_0 k\left(1 + \ln IT + \ln\frac{8\pi^2 k}{h^2}\right)$$

или, иначе,

$$\widetilde{S}_{\text{Вр}} = N_0 k\left(1 + \ln\frac{T}{\theta_r}\right)$$

б) Вращательная энергия описывается выражением

$$E_{\text{Вр}} = NkT^2\frac{d\ln Z_{\text{Вр}}}{dT} = -\frac{Nk\theta_r}{Z}\frac{dZ}{d\left(\theta_r/T\right)}$$



Фиг. 4.4.1.

Так как вращательная статистическая сумма имеет вид

$$Z_{\text{Вр}} = \sum (2J+1) \exp\left[-\frac{J(J+1)\theta_r}{T}\right]$$

то

$$E_{\text{вр}} = \frac{Nk\theta_r}{Z} \sum (2J+1)\left(J^2+J\right) \exp\left[-\frac{J(J+1)\theta_r}{T}\right]$$

и

$$C_{\text{BD}} = \frac{Nk}{Z^2}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 \sum (2J+1)\left(J^2+J\right)^2 \exp\left[-\frac{J(J+1)\theta_r}{T}\right]$$

При низких температурах статистическая сумма близка к единице, и важен только первый член суммы. Тогда при $J = 1$

$$\widetilde{E}_{\text{Вр}} = 6N_0k\left(\frac{\theta_T}{T}\right)\exp\left(-2\frac{\theta_r}{T}\right)$$
$$\widetilde{C}_{\text{Вр}} = 12N_0k\left(\frac{\theta_r}{T}\right)\exp\left(-2\frac{\theta_r}{T}\right)$$

Так как в высокотемпературном пределе $E_{\text{вр}} = N_0kT$ и $\widetilde{C}_{\text{вр}} = N_0k$, то можно изобразить кривые вращательной энергим и теплоемкости; они представлены на фиг. 4.4.1. Наличие точки перегиба на кривой энергии приводит к максимуму на кривой теплоемкости.

L. высокотемпературная вращательная статистическая сумма

4.5. Статистическая сумма для молекулы, в которой возможны две вращательные степени свободы, дается выражением

$$Z_{\text{Вр}} = \sum_0^\infty (2J+1) \exp\left[-\frac{J(J+1)\theta_r}{T}\right]$$

При больших значениях θ_r/T статистическую сумму $Z_{\text{вр}}$ можно вычислить толью путем непосредственного суммирования. Если $\theta_Y/T < 1$, то можно построить простое и удобное выражение для $Z_{\text{вр}}$, не содержащее суммирования экспоненциальных членов. Чтобы получить простое выражение для $Z_{\text{вр}}$, Малхолланд [1] использовал разложение Эйлера - Маклорена, позволяющее выразить разность между (неизвестной) суммой иI соответствующим (известным) интегралом в форме полинома.
а) Получить выражение для вращательной статистической суммы двухатомной молекулы с разной массой атомов в виде многочлена по θ_T/T, используя формулу суммирования Эйлера Маклорена:

$$\sum_{n=0}^\infty f(n) = \int_0^\infty f^0(J)dJ + \frac{1}{2}f^0(0) - \frac{1}{12}f^1(0) + \frac{1}{720}f^3(0) - \frac{1}{30240}f^5(0)$$

где через $f^h(0)$ обозначена k-я производная по J от функции f при $J = 0$.
б) Показать, что полином, полученный в п. «а», описывается общей формулой

$$Z_{\text{Вр}} = \frac{T}{\theta_r}\exp\left(\frac{\theta_r}{4T}\right)\left[1 + \sum_{n=0}^\infty a_n\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^{n+1}\right]$$

здесь

$$a_n = \frac{(-1)^n\left(1-2^{-2n-1}\right)}{(n+1)!}B_{2n+2}$$

где B_{2n} - числа Бернулли

$$B_2 = \frac{1}{6}, \quad B_4 = -\frac{1}{30}, \quad B_6 = \frac{1}{42}, \quad B_8 = -\frac{1}{30}, \quad B_{10} = \frac{5}{66}, \ldots$$

в) Показать, что при высокой температуре теплоемкость ансамбля из $N = N_0$ молекул, каждая из которых имеет две вращательные степени свободы, определяется выражением

$$C_{\text{Вр}} = Nk \left[1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{16}{945} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \ldots \right]$$

и получить аналогичное выражение для вращательной энтропии.

Solution

а) Полагая

$$f^0(J) = (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\theta_r}{T} \right)$$

находим, что интеграл $\int\limits_0^\infty f(J)dJ$ имеет вид $(T/\theta_r) \int\limits_0^\infty \exp(-\alpha)d\alpha = T/\theta_r$ и при $J = 0$ величина $f^0(0) = 1$.

Нетрудно шолучить и высшие производные

$$f^1(J) = \left[2 - \frac{(2J+1)^2\theta_r}{T} \right] \exp\left[-\frac{J(J+1)\theta_r}{T} \right]$$

так что при $J = 0$:

$$f^1(0) = 2 - \frac{\theta_r}{T}$$
$$f^3(0) = -12\frac{\theta_r}{T} + 12\left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 - \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3$$
$$f^5(0) = 120\left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 - 180\left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + 30\left(\frac{\theta_r}{T} \right)^4 - \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^5$$

Подставляя эти выражения в формулу Эйлера - Маклорена и собирая члены с одинаковыми степенями θ_r/T, получаем

$$Z_{\text{Вр}} = \frac{T}{\theta_r} \left[1 + \frac{1}{3}\frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{15}\left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315}\left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \ldots \right]$$

б) Общая формула имеет вид

$$Z_{\text{Вр}} = \frac{T}{\theta_r} \exp\left(\frac{\theta_r}{4T} \right) \left[1 + \frac{1}{12}\frac{\theta_r}{T} + \frac{7}{480}\left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{31}{8064}\left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \ldots \right]$$

разлагая экспоненту, находим

$$\exp\left(\frac{\theta_r}{4T} \right) = 1 + \frac{1}{4}\frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{32}\left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{1}{384}\left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \ldots$$

Производя умножение и приводя подобные члены, получаем формулу, выведенную в п. «а».
в) Чтобы найти теплоемкость, воспользуемся следующими формулами:

$$F = -NkT \ln \cdot Z_{\text{sp}}, \quad E = -T^2 \frac{d(F/T)}{dT}, \quad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

Далее,

$$\ln Z(T) = -\ln \frac{\theta_r}{T} - \ln(1-x) =$$
$$= -\left(\ln \frac{\theta_r}{T} + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \frac{x^4}{4} + \ldots \right)$$

где

$$x = -\left[\frac{1}{3}\frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{15}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 + \frac{4}{315}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^3 + \ldots\right]$$

Произведем умножение и приведем подобные члены; это дает

$$\ln Z(T) = -\left[\ln\frac{\theta_r}{T} - \frac{1}{3}\frac{\theta_r}{T} - \frac{1}{90}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 - \frac{8}{2835}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^3 + \ldots\right]$$

откуда получаем

$$E = NkT\left[1 - \frac{1}{3}\frac{\theta_r}{T} - \frac{1}{45}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 - \frac{8}{945}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^3 + \ldots\right]$$

Заметим, что при $T \to \infty$ энергия достигает предельного значения $Nk\,(T - 1/3\theta_r\,)$, отличающегося от классического значения NkT. Член $1/3\theta_r$ не входит в выражение для теплоемкости

$$C_D = Nk\left[1 + \frac{1}{45}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 + \frac{16}{945}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^3 + \ldots\right]$$

Применяя соотношение $S = E/T + Nk\ln Z$, получавм

$$\begin{aligned} S = {} & Nk\left[1 - \frac{1}{3}\frac{\theta_r}{T} - \frac{1}{45}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 - \frac{8}{945}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^3\right] - \\ & - Nk\left[\ln\frac{\theta_r}{T} - \frac{1}{3}\frac{\theta_r}{T} - \frac{1}{90}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 - \frac{1}{2835}\left(\frac{1\theta_r}{T}\right)^3\right] = \\ & = Nk\left[1 - \ln\frac{\theta_r}{T} - \frac{1}{90}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 - \frac{16}{2835}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^3 + \ldots\right]. \end{aligned}$$

Полученное выражение для теплоемности в пределе высоких температур $T \to \infty$ стремится сверху к предельному значению Nk, что находится в соответствии с представлениями, развитыми в задаче 4.4.

L. термодинамические свойства от гармонических колебаний

а) В задаче 3.9 было показано, что статистическая сумма [1]-осциллятора (т. е. одномерного осциллятора) с угловой частотой $\omega = 2\pi v$ равна

$$Z_{\text{кол}} = \frac{\exp(-1/2\hbar\omega/kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)}$$

Показать, что теплоемкость и энтропия [1]-осциллятора не зависят от величины нергии, которой может обладать осциллятор на низшем колебательном уровне.

б) Колебательная статистическая сумма для многоатомной молекулы с числом i колебательных степеней свободы может быть записана в виде произведения статистических сумм i различных [1]-осцилляторов (см. задачу 3.9, п. «г»)

$$Z_{\text{кол}} = \prod_i \frac{1}{1 - \exp\left(-\hbar\omega_i/kT\right)}$$

Нелинейная многоатомная молекула имеет $3n - 6$ колебательных стеденей свободы (для линейной молекулы число таких степеней свободы равно $3n - 5$); из них $n - 1$ относится к продольным колебаниям, частота которых обычно превышает 1000 см $^{-1}$. Остальные $2n - 5$ степеней свободы соответствуют поперечным колебаниям, имеющим обычно значительно более низкие частоты. Колебательные степени свободы возбуждаются при высоких температурах, и неточность в их определеиии обычно не вносит заметной ошибки в вычисление термодинамических величин.

В задаче 3.9, п. «д» было показано, что теплоемкость N идентичных различимых квантовых [1]-осцилляторов равна $C_{\text{кол}} = NkE(2x)$, где $x = \hbar\omega/2kT$ и

$$E(y) = \frac{y^2 e^y}{(e^y - 1)^2}$$

Путем графической интрполяции функции Эйнштейна $E(y)$, значения которой приведены в табл. 4.6, рассчитать молярны колебательные теплоемкость и энтропию при температуре 298,15 K для молекул O_2, Cl_2. и Br_2 (основные колебательные частоты для них равны соответственно 1580, 565, 323 см $^{-1}$).

Таблица 4.6

y	$\frac{\widetilde{C}_{\text{CO}}}{N_0 k}$	$\frac{\widetilde{S}_{\text{HO}J}}{N_0 k}$	y	$\frac{\widetilde{C}_{\text{RoJI}}}{N_0{}^K}$	$\frac{\widetilde{S}_{\text{RO}\Omega}}{N_0 K}$	y	$\frac{\widetilde{C}_{\text{rO}\pi}}{N_0{}^k}$	$\frac{\widetilde{S}_{\text{ROI}}}{N_0 k}$	y	$\frac{\widetilde{C}_{\text{кол}}}{N_0 k}$	$\frac{\widetilde{S}_{\text{RO}\Omega}}{N_0 k}$
0	1,000	∞	3,0	0,496	0,208	5,5	0,125	0,028	8,0	0,021	0,003
0,5	0,979	1,704	3,5	0,393	0,139	6,0	0,090	0,017	8,5	0,015	0,002
1,0	0,921	1,041	4,0	0,304	0,093	6,5	0,064	0,011	9,0	0,010	0,001
1,5	0,832	0,683	4,5	0,230	0,066	7,0	0,045	0,007	9,5	0,007	0,001
2,0	0,724	0,458	5,0	0,171	0,041	7,5	0,031	0,005	10,0	0,005	0,000
2,5	0,609	0,309									

в) Разлагая экспоненциальный член в колебательной статистической сумме и сохраняя только члены порядка не выше $(\theta_v/T)^2$, шлучить простые приближенные формулы для теплоемкости и нтропии [1]-осциллятора, пригодные в области температур $(\theta_v/T) < 1.i$

Применить эти формулы для вычисления колебательной теплоемкости паров двухатомного иода при 100°C и сравнить со значением, полученным при помощи функции Эйнштейна. (Основная колебательная частота I_2 равна $214,6\ \text{см}^{-1}$.)

Solution

а) Произведем вычисление теплоемкости и энтропии, положив $E_{\text{мпн}} = hv/2$ в числителе статистической суммы вместо того, чтобы зашисывать его в виде $\exp(E_{\text{миі}}/kT)$.

Выражение для энергии [1]-осциллятора имеет вид

$$E_{\text{нол}} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{HO}\Omega}}{\partial T}\right)_v$$

так что

$$\begin{aligned} E_{\text{КОл}} &= NkT^2 \frac{d}{dT}\left\{\ln \frac{1}{1-\exp(-hv/kT)} + \ln\left[\exp\left(-\frac{hv/2}{kT}\right)\right]\right\} = \\ &= Nk\frac{hv}{k}\frac{1}{\exp(hv/kT)-1} + \frac{1}{2}Nhv \end{aligned}$$

Второй члеп в правой части есть минимальная энергия осциллятора (или, иначе, энергия нулевых колебаний); он не дает вклада при дифференцировании. Для теплоемкости находим

$$\begin{aligned} C_{\text{Ко}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v &= Nk\left(\frac{hv}{k}\right)\frac{d}{dT}\frac{1}{\exp(hv/kT)-1} = \\ &= Nk\left(\frac{hv}{kT}\right)^2 \frac{\exp(hv/kT)}{[\exp(hv/kT)-1]^2} \end{aligned}$$

Для энтропии [1]-осциллятора имеем

$$S_{\text{кол}} = NkT\left(\frac{\partial \ln Z_{\text{кол}}}{\partial T}\right) + Nk\ln Z_{\text{нол}}$$

так что

$$\begin{aligned} S_{\text{кол}} &= NkT\frac{hv}{kT^2}\frac{1}{\exp(hv/kT)-1} + NkT\frac{d}{dT}\ln\left[\exp\left(-\frac{hv/2}{kT}\right)\right] - \\ &- Nk\ln\left[1-\exp\left(-\frac{hv}{kT}\right)\right] - Nk\ln\left[\exp\left(-\frac{hv/2}{kT}\right)\right] \end{aligned}$$

откуда получаем выражение

$$\begin{aligned} S_{\text{кол}} &= Nk\frac{hv}{kT}\frac{1}{\exp(hv/kT)-1} + \frac{1}{2}\frac{Nhv}{T} - \\ &- Nk\ln\left[1-\exp\left(-\frac{hv}{kT}\right)\right] - \frac{1}{2}\frac{Nhv}{T} \end{aligned}$$

Члены, возникшие за счет энергии нулевых колебаний, взаимно уничтожаются.

б) Будем обозначать через w используемые в спектроскопии волновые числа, которые выражаются в обратных сантиметрах
(см $^{-1}$). Умножение на скорость света c переводит волновые числа в частоты v. Используя численные значения фундаментальных постоянных, получаем

$$2x = \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{hv}{kT} = \frac{hcw}{kT} = 1,4387\frac{w}{T} = \frac{\theta_v}{T} = y$$

тде θ_v - характеристическая колебательная температура [1]-осциллятора и величина θ_v/T обозначена через y.

Для кислорода при темшературе $298,15$ K имеем $\theta_v/T = 1,4387 \cdot 1580/298,15 = 7,62$. Путем графической интерполяции функции Эйнштейна получаем значения $\widetilde{C}_{\text{нол}}/N_0k = 0,027$ и $\widetilde{S}_{\text{кол}}/N_0k = 0,0044$, так что $\widetilde{C}_{\text{кол}} = 0,054$ кал $\cdot$ моль $^{-1}$ K^{-1} и $\widetilde{\boldsymbol{S}_{\text{кол}}} = 0,0088$ кал $\cdot$ моль $^{-1}\cdot$ K^{-1}. Аналогично для хлора и брома находим $\widetilde{C}_{\text{кол}} = 1,095$ и 1,64 кал $\cdot$ моль $^{-1}\cdot\kappa^{-1}$ п $\widetilde{S}_{\text{кол}} = 0,52$ п 1,32 кал $\cdot$ моль $^{-1}\cdot$ K^{-1} соответственно. Эти значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Однако при температурах $\theta_v/T \ll 1$ термодинамические функции, вычисленные для модели гармонического осциллятора, не дают хорошего согласия с экспериментом.

в) Разлагая $Z_{\text{нол}} = [1-\exp(-\theta_v/T)]^{-1}$, находим

$$Z^{-1} = \frac{\theta_v}{T}\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\theta_v}{T}\right) + \frac{1}{6}\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^3 - \ldots\right]$$

Используем далее разложение в ряд для логарифма (справедливое только при $\theta_v/T < 1$) и воспользуемся тем, что $\ln Z^{-1} = -\ln Z$:

$$\begin{aligned}\ln(1-x) &= -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} = \\ &= \ln\left\{1 - \left[\frac{1}{2}\frac{\theta_v}{T} - \frac{1}{6}\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 + \ldots\right]\right\} = \\ &= -\frac{1}{2}\frac{\theta_v}{T} + \frac{1}{6}\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 - \frac{1}{8}\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 + \ldots\end{aligned}$$

Теперь легко найти выражения для свободной энергии F, энергии E, колебательной теплоемкости $C_{\text{кол}}$ и энтропии $S_{\text{кол:}}$:

$$F = -NkT\ln Z = NkT\left[\ln\left(\frac{\theta_v}{T}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\theta_v}{T}\right) + \frac{1}{24}\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 - \ldots\right],$$

$$E = NkT^2\frac{d}{dT}\ln Z = NkT\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\theta_v}{T}\right) + \frac{1}{12}\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 - \ldots\right]$$

$$C_{\text{колт}}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = Nk\left[1 - \frac{1}{12}\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 + \ldots\right]$$

$$\begin{aligned}S_{\text{кол}} &= NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right) + Nk\ln Z = \\ &= Nk\left[1 - \ln\left(\frac{\theta_v}{T}\right) + \frac{1}{24}\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 - \ldots\right]\end{aligned}$$

Для паров иода I_2 имем

$$\frac{\theta_v}{T} = \frac{214,6 \cdot 1,4387}{373,15} = 0,827$$

Из приближенного уравиения находим

$$\widetilde{C}_{\text{кол}} = N_0k\left[1 - \frac{1}{12}\cdot(0,827)^2\right] = 0,943N_0k = 1,873 \text{ кал } \cdot \text{ моль } ^{-1}\cdot \text{ K}^{-1}$$

а графическая интерполяция функции Эйнштейна дает

$$\widetilde{C}_{\text{кол}} = 0,945N_0k = 1,877 \text{ кал } \cdot \text{ моль } ^{-1}\cdot \text{ K}^{-1}.$$

При $\theta_v/T = 1$ приближенное уравнение приводит к значению $\widetilde{C}_{\text{нол}}/N_0k = 0,917$, которое отличается от величины, даваемой функцией Эйнштейна $(0,921)$, всего примерно на $0,25\%$.

Аналогично для энтропии приближенное уравнение дает $\tilde{S}_{\text{нол}}/N_0k = 1,218$, тогда как знатение, полученное путем графической интерполяции функции Эйнштейна, равно 1,215.

L. поправки к модели жесткого ротатора и гармонического осциллятора

4.7. а) Колебания двухатомной молекулы недостаточно рассматривать как простые гармонические, так как в этой модели невозможна диссоциация молекулы. Морзе предложил следующую потенциальную функцию, лучше соответствующую реальной ситуации:

$$u(r) = D_e \left\{ 1 - \exp\left[-\beta \left(r - r_e \right) \right]^2 \right\},$$

где D_e - энергия диссоциации молекулы, β - эмпирическая постоянная, r - расстояние между ядрами двух атомов и r_e его равновесное значение.

Показать, что при малых отклонениях в этой модели возможны простые гармонические колебания, причем постоянная β определяется соотношением

$$\beta = w_e \left(\frac{2\pi^2 \mu c^2}{D_e} \right)^{1/2}$$

где w_e - волновое число для колебаний молекулы относительно равновесного положения, μ - приведенная масса молекулы.

б) Когда амплитуда колебаний двухатомной молекулы возрастает, модель простого гармонического осциллятора становится неприменимой для точных расчетов и следует учитывать вклад ангармонических колебаний в термодинамические свойства. Колебательные спектры двухатомных молекул часто эмпирически представляют уровнями энергии

$$\varepsilon_V = h v_e \left(V + \frac{1}{2} \right) - x_e h v_e \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e h v_e \left(V + \frac{1}{2} \right)^3$$

где V - колебательное квантовое число, а параметры x_e, y_e называются ангармоническими константами. При подстановке потенциала Морзе в уравнение ШРедингера получается следующее приближенное выражение для разрешенных уровней нергии:

$$\varepsilon_V = h v_e \left(V + \frac{1}{2} \right) - \frac{\left(h v_e \right)^2 \left(V + 1/2 \right)^2}{4 D_e}$$

Принимая основную колебательную частоту молекулы $^{35}Cl_2$ равной 564,9 см $^{-1}$ и коэффициент β в потенциале Морзе равным $2,05 \cdot 10^8$ см$^{-1}$, вычислить молярную энергию диссоциации $\widetilde{D}_e$ в килокалориях и ангармоническую постоянную x_e для газообразного хлора.

в) Показать, что для ангармонического осциллятора, уровни энергии которого описываются уравнением

$$\varepsilon_V = h v \left(V + \frac{1}{2} \right) - x_e h v \left(V + \frac{1}{2} \right)^2$$

соответствующая статистическая сумма имеет вид

$$Z_{\text{анг}} = \frac{\exp\left(1/4 x_e u - 1/2 u \right)}{1 - e^{-u}} \left[1 + \frac{2 x_e u}{\left(e^u - 1 \right)^2} \right]$$

где $u \equiv h v / k T \equiv \theta / T$.

[У к а з а н и е: Разложить экспоненциальное выражение, содержащее x_e, и сохранить только главный член. Упростить дальнейшее суммирование, используя первую и вторую производные по от статистической суммы простого гармонического осциллятора. 1

г) Можно показать, что к логарифиу статистической суммы следует добавить члены, учитывающие увеличение момента инерции колеблющегося ротатора по сравнению с неколеблющимся (δ-член), а также продольное растяжение молекулы (γ-члег), а именно

$$\ln Z_\delta = \frac{\delta}{e^{\theta/T} - 1}, \quad \text{где } \delta \equiv 6 \frac{B_e}{w_e} \left[\left(\frac{w_e x_e}{B_e} \right)^{1/2} - 1 \right];$$

$$\ln Z_\gamma = \frac{8\gamma}{\theta/T}, \quad \text{где } \gamma \equiv \frac{B_e}{w_e}$$

$B_e = \left(h / 8\pi^2 I \right)$ - вращательная постоянная, вычисленная в случав атомов, расположенных на равновесном расстоянии r_e.

Используя приведенные выше выражения, содержащие x_e, δ и γ, найти соответствующие члены, которые следует добавить к выражению для теплоемкости молекулы.

д) Равновесное расстояние между ядрами в молекуле хлора равно $1,988 \cdot 10^{-8}$с, и соответствующее значение постоянной B_e есть 0,2438 см $^{-1}$. Вычислить вклад в теплоемность газообразного хлора при $\theta/T = 2$ (т. е. при $133,2^\circ$C) за счет указанных выше
членов и выразить этот вклад в процентах от значения теплоемкости, полученного в модели простого гармонического осциллятора.

Solution

а) При малых амплитудах колебаний можно разложить экспоненту в потенциале Морзе

$$u(r) = D_e \left\{1 - \exp\left[-\beta\left(r - r_e\right)\right]^2\right\}$$

и исследовать главный член. Используя равложение $e^{-x} = 1 - x + 1/2x^2 - 1/6x^3$ п полагая $x = \beta\left(r - r_p\right)$, получаем

$$u(r) = -D_e\left[\beta^2\left(r - r_e\right)^2 - \beta^3\left(r - r_\epsilon\right)^3 + \frac{5}{12}\beta^4\left(r - r_e\right)^4 - ...\right]$$

Ограничиваясь главным членом в разложении потенциальной энергии, находим силуу F:

$$F = -2D_e\beta^2\left(r - r_e\right)$$

У равнения движения для двух атомов массой m_1 и m_2, находящихся на расстолниях r_1 и r_2 от центра масс, имеют вид

$$m_1\frac{d^2r_1}{dt^2} = -2D_e\beta^2\left(r_1 + r_2 - r_e\right)$$
$$m_2\frac{d^2r_2}{dt^2} = -2D_e\beta^2\left(r_1 + r_2 - r_e\right)$$

таК чТо

$$\frac{d^2\left(r_1 + r_2\right)}{dt^2} = -2D_e\beta^2\left(r_1 + r_2 - r_e\right)\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$$

Последнее уравнение может быть записано в виде

$$\mu\frac{d^2r}{dt^2} = -2D_e\beta^2\left(r - r_e\right)$$

где $r_1 + r_2 = r$ и $1/m_1 + 1/m_2 = 1/\mu$.
Если на массу μ действует квазиупругая сила, причем коэффициент жесткости равен $-2D_e\beta^2$, то масса совершает колебания с частотой

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2\beta^2D_e}{\mu}\right)^{1/2}$$

Используя соотношение $v = cw$, находим

$$\beta = w_e\left(\frac{2\pi^2\mu c^2}{D_e}\right)^{\mathbf{1}/2}$$

б) Приведенная масса μ для молекулы $^{35}Cl_2$ определяется выражением

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}$$

где $m_1 = m_2 = 35/N_0$, так что $\mu = 17,5/N_0$.
Заметим, что если в числителе выражения для β использовать значение $\mu = 17,5/N_0$, то в знаменателе следует использовать для энергии диссоциации в расчете на одну молекулу значение $\widetilde{D}_e = D_e/N_0$, так что величина N_0 сокращается. Тогда для молярной энергии диссоциации получаем

$$\widetilde{D}_e = \frac{w^2}{\beta^2}\left(\left(2\pi^2\mu c^2\right) = \left(\frac{564,9}{2,05\cdot10^8}\right)^2\left(2\cdot3,14166^2\cdot17,5\cdot2,9979^2\cdot10^{20}\right) =\right.$$
$$= 2,3574\cdot10^{12}\text{ эрг }\cdot\text{ моль }^{-1} = 56,34\text{ ккал }\cdot\text{ моль }^{-1}.$$

Сравнение эмпирического уравнения для колебательных уровней энергии двухатомной молекулы с выражением, полученным с помощью потенциала Морзе, дает

$$x_e = \frac{hv_e}{4D_e} = \frac{hcw_e}{4\widetilde{D}_e/N_0} =$$
$$= \frac{6,6256\cdot10^{-27}\cdot2,9979\cdot10^{10}\cdot564,9\cdot6,0225\cdot10^{23}}{4\cdot2,3574\cdot10^{12}} = 7,166\cdot10^{-3}.$$

в) Статистическая сумма для ангармонического осциллятора имеет вид

$$
\begin{aligned}
Z_{\text{анг}} &= \sum_{V=0}^{\infty} \exp\left[-u\left(V+\frac{1}{2}\right)+ux_e\left(V+\frac{1}{2}\right)^2\right] = \\
&= \sum_{V=0}^{\infty} \exp\left\{\left(\frac{1}{4}x_e u-\frac{1}{2}u\right)\left[-uV+x_e uV(V+1)\right]\right\} = \\
&= \exp\left(\frac{1}{4}x_e u-\frac{1}{2}u\right)\sum_{V=0}^{\infty} e^{-uV}\left\{1+\exp\left[x_e(V+1)\right]\right\}
\end{aligned}
$$

Разлагая кспоненциальный член по x_e, получаем

$$
Z_{\text{г}} = \text{const}\cdot\left[\sum_{V=0}^{\infty} e^{-uV}+\sum_{V=0}^{\infty} x_e uV(V+1)e^{-uV}\right]
$$

Первый член является статистической суммой простого гармонического осциллятора (ПГО) и равен $1/\left(1-e^{-u}\right)$. Запишем ангармонический член в виде

$$
x_e u\sum Ve^{-uV}+V^2e^{-uV}
$$

и учтем, что

$$
\begin{aligned}
\sum e^{-uV} &= \frac{1}{1-e^{-u}} \\
\frac{d}{du}\sum e^{-uV} &= -\sum Ve^{-uV} = -\frac{e^{-u}}{\left(1-e^{-u}\right)^2} \\
\frac{d^2}{du^2}\sum e^{-uV} &= \sum V^2e^{-uV} = e^{-u}\left(1-e^{-u}\right)^2+\frac{2e^{-2u}}{\left(1-e^{-u}\right)^3}
\end{aligned}
$$

Тогда ангармонический член принимает вид

$$
x_e u\frac{2e^{-2u}}{\left(1-e^{-u}\right)^3}
$$

или

$$
\frac{2x_e u}{\left(1-e^{-u}\right)\left(e^u-1\right)^2}
$$

так что окончательно получаем

$$
Z_{\text{аЕг}} = \frac{\exp\left(1/4x_e u-1/2u\right)}{1-e^{-u}}\left[1+\frac{2x_e u}{\left(e^u-1\right)^2}\right]
$$

г) Поправочный член, который должен быть добавлен к статистической сумме ПГО, получается просто путем дифференцирования выражения

$$
\ln Z_{\text{попр}} = \frac{1}{4}x_e u-\frac{1}{2}u+2x_e u\left(e^u-1\right)^2+\frac{\delta}{e^u-1}+\frac{8\gamma}{u}.
$$

Учитывая, что

$$
E_{\text{попр}} = NkT^2\frac{d\ln Z_{\text{попр}}}{dT}
$$

получаем четыре члена

$$
\begin{aligned}
E_{\text{попр}} &= Nk\theta\left(-\frac{1}{4}x_e+\frac{1}{2}\right)+Nk\cdot 2x_e\theta\frac{e^{\theta/T}(2\theta/T-1)+1}{\left(e^{\theta/T}-1\right)^3}+ \\
&+ Nk\delta\theta e^{\theta/T}\left(e^{\theta/T}-1\right)^2+NkT^2\cdot\frac{8\gamma}{\theta}
\end{aligned}
$$

и окончательно

$$
\begin{aligned}
C_{\text{попр}} &= \left(\frac{dE_{\text{попр}}}{dT}\right)_V = Nk\cdot 4x_e\left(\frac{\theta}{T}\right)^2e^{\theta/T}\frac{2(\theta/T)e^{\theta/T}-2e^{\theta/T}+\theta/T+2}{\left(e^{\theta/T}-1\right)^4}+ \\
&+ Nk\delta\left(\frac{\theta}{T}\right)^2e^{\theta/T}\frac{e^{\theta/T}+1}{\left(e^{\theta/T}-1\right)^3}+\frac{Nk\cdot 16\psi}{\theta/T}.
\end{aligned}
$$

д) Для хлора постоянные γ и δ имеют следующие значения:

$$\gamma = \frac{B_e}{w_e} = \frac{0,2438}{564,9} = 4,316 \cdot 10^{-4}$$
$$\delta = 6\frac{B_e}{w_e}\left[\left(\frac{w_e x_e}{B_e}\right)^{1/2} - 1\right] = 7,979 \cdot 10^{-3}$$

Используя численные значения $N_0 k = 1,987$ кал $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ K^{-1} $\theta/T = 2,0, e^{\theta/T} = 7,389$, получаем следующие значения для вкладов в теплоемкость от членов x_e, δ и γ:

$$C_{x_\theta} = 0,0190 \text{ кал } \cdot \text{ моль } ^{-1} \cdot \text{ K}^{-1}$$
$$C_\delta = 0,0151 \text{ кал } \cdot \text{ моль } ^{-1} \cdot \text{ K}^{-1}$$
$$C_\gamma = 0,0071 \text{ кал } \cdot \text{ моль } ^{-1} \cdot \text{ K}^{-1}$$

Тплоемкость простого гармонического осциллятора при $\theta/T = 2,0$ (см. задачу 4.6) равна 1,438 кал $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ K^{-1}, так что приведенные выше члены дают вклад, соответственно равный $1,32, 1,05$ п $0,49\%$, а их суммарный вклад равен $2,86\%$.

L. вклад в термодинамические свойства за счет низлежащих уровней энергии

4.8. а) Для определенных видов молекул, особенно для кислорода и окиси азота, дополнительный вклад в термодинамические свойства дано два электронных уровня энергии, расстояние между которыми мало по сравнению с kT, так что тепловое возбуждение достаточно -для того, чтобы обеспечить заметную заселенность верхнего уровня. Вычислить статистическую сумму для двухуровневой системы и показать, что электронный вклад в теплоемкость задается соотношением

$$C_{\text{эл}} = \omega N k e^{\varepsilon/kT}\left(\frac{\varepsilon/kT}{e^{\varepsilon/kT} + \omega}\right)^2$$

тде $\omega = \omega_1/\omega_0$ - отношение кратностей вырождения уровней, ε - энергия верхнего уровня при условии, что энергия нижнего принимается равной нулю.
б) Исследовать высокотемпературный и низкотемпературный пределы электронной теплоемкости и показать, что $\ln C_{\text{эл}}$ имеет максимальное значение при условии.

$$\frac{\varepsilon}{kT} = \ln\omega + \ln\left(\frac{\varepsilon/kT + 2}{\varepsilon/kT - 2}\right)$$

в) Получить выражение для электронной теплоемкости молекулы с тремя равноудаленными невырожденными уровнями энергии. Ситая, что численное значение отношения ε/kT лежит между 1,0 и 4,0, сравнить величины максимумов электронной теплоемкости этой молекулы и молекулы, у которой нижний нергетический уровень не вырожден, а верхний уровень трехкратно вырожден.
г) Молекула окиси азота имеет два двукратно вырожденных уровня энергии, расстояние между которыми чрезвычайно мало: $\varepsilon/k = 174$ K. Молекула кислорода имеет два уровня энергии, находящихся на расстоянии $\varepsilon/k = 11300$ K, и при высоких температурах нижний уровень вырожден трехкратно, а верхний уровень - двукратно. Оценить температуру, при которой электронная теплоемкость имеет максимум, и вычислить соответствующую молярную электронную теплоемкость для этих молекул.
Точность логарифмической линейки достаточна для вычислений в II. «в» й «г».]

Solution

а) Статистическая сумма для системы с двумя уровнями энергии равна

$$Z = \omega_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + \omega_1 e^{-\varepsilon_1/kT}$$

Выбирая нижний уровень в качестве начала отсчета энергии ε_0 ($\varepsilon_0 = 0$), имеем

$$Z = \omega_0\left(1 + \omega e^{-\varepsilon/kT}\right)$$

где $\omega = \omega_1/\omega_0, \varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$. Отсюда следуют выражения для нергии п теплоемкости

$$E = NkT^2\left[\frac{d}{dT}\ln\omega_0 + \frac{d}{dT}\ln\left(1 + \omega e^{-\varepsilon/kT}\right)\right] =$$
$$= \omega N\varepsilon\frac{e^{-\varepsilon/kT}}{\omega e^{-\varepsilon/kT} + 1} = \frac{\omega N\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} + \omega}$$

и

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = \omega N k e^{\varepsilon/kT} \left(\frac{\varepsilon/kT}{e^{\varepsilon/kT} + \omega}\right)^2$$

б) При высоких температурах $\varepsilon/kT \ll 1$ и

$$C \approx \omega N k \left(\frac{\varepsilon/kT}{1+\omega}\right)^2 \to 0$$

Прп низких температурах $\varepsilon/kT \gg 1$ п

$$C \approx \omega N k \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 e^{\varepsilon/hT} \to 0$$

Чтобы найти максимум теплоемкости, приравняем нулю производную от $\ln C$ по температуре:

$$\frac{C}{\omega N k} = e^{\varepsilon/kT} \frac{(\varepsilon/kT)^2}{\left(e^{\varepsilon//kT} + \omega\right)^2}$$

$$\ln \frac{C}{\omega N k} = \frac{\varepsilon}{kT} + 2\ln\frac{\varepsilon}{kT} - 2\ln\left(e^{\varepsilon/kT} + \omega\right)$$

$$\frac{d}{dT}\ln\frac{C}{\omega N k} = -\frac{\varepsilon}{kT^2} - \frac{2}{T} + \frac{2\left(\varepsilon/kT^2\right)e^{\varepsilon/kT}}{e^{\varepsilon/kT} + \omega} = 0$$

умножая на T, находим

$$\left(\frac{\varepsilon}{kT} + 2\right)\left(e^{\varepsilon/kT} + \omega\right) = 2\frac{\varepsilon}{kT}e^{\varepsilon/kT}$$

и

$$e^{\varepsilon/kT} + \omega = \frac{2(\varepsilon/kT)e^{\varepsilon/kT}}{\varepsilon/kT + 2}, \quad 1 + \frac{\omega}{e^{\varepsilon/kT}} = \frac{2(\varepsilon/kT)}{\varepsilon/kT + 2}$$

так что

$$\omega e^{-\varepsilon/kT} = \frac{2(\varepsilon/kT)}{\varepsilon/kT + 2} - 1 = \frac{\varepsilon/kT - 2}{\varepsilon/kT + 2}$$

беря логарифмы от обеих частей, получаем следующее условие максимума:

$$\frac{\varepsilon}{kT} = \ln\omega + \ln\left(\frac{\varepsilon/kT + 2}{\varepsilon/kT - 2}\right)$$

в) Энергии трех уровней равны соответственно $0, \varepsilon$ и 2ε, и статистическая сумма имеет вид

$$Z = 1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-2\varepsilon/kT}$$

Отсюда легко получается выражение для энергии

$$\widetilde{E} = N_0\varepsilon\frac{e^{-\varepsilon/kT} + 2e^{-2\varepsilon/kT}}{1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-2\varepsilon/kT}}$$

и далее для тенлоемкости

$$\widetilde{C} = N_0 k \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \frac{e^{-\varepsilon/kT}\left(1 + e^{-2\varepsilon/kT} + 4e^{-\varepsilon/kT}\right)}{\left(1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-2\varepsilon/kT}\right)^2}$$

Ограничиваясь тремя знаками, получаем для двухуровневой системы с $\omega = 3$ и для трехуровневой системы с $\omega = 1$ следующие значения:

в/kT	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$\widetilde{C}/N_0k$:							
два уровня	0,249	0,540	0,821	0,991	1,02	0,933	0,790
три уровня	0,424	0,602	0,634	0,578	0,486	0,390	0,303

Максимальное значение теплоемкости для двухуровневой системы равно 1,023 и соответствует $\varepsilon/kT = 2,8$, а для трехуровневой системы оно равно 0,637 и соответствует $\varepsilon/kT = 1,9$.
г) Магсимум электронной теплоемкости можно определить, используя уравнение

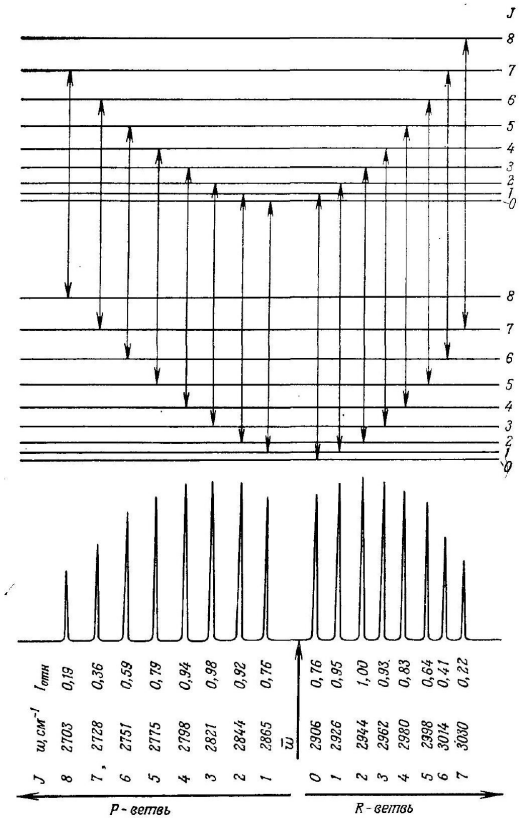
$$\frac{\varepsilon}{kT} = \ln\omega + \ln\left(\frac{\varepsilon/kT + 2}{\varepsilon/kT - 2}\right)$$

Для окиси азота $\omega = 1$, а для кислорода $\omega = 2/3$. Методом проб и ошибок находим, что электронная теплоемкость окиси азота имеет максимальное значение, равное 0,875 кал $\cdot$ моль $^{-1}\cdot$ К$^{-1}$ при 72 К. Максимальное значение электронной теплоемкости для кислорода соответствует температуре 4900 К и равно 0,616 кал $\times\times$ моль $^{-1}\cdot$ К$^{-1}$.

L. расчет термодинамических свойств HCl по спектроскопическим данным

4.9.

Основной колебательно-вращательный (молекулярный) спектр изотопически чистого $H^{35}Cl$ изображен в нижней части фиг. 4.9.1.



Фиг. 4.9.1. Колебательно-вращательный спектр молекулы $H^{35}Cl$ (изображены уровни энергии и переходы, приводящие к появлению $\boldsymbol{P}$ - и R-ветвей).

Под спектром указаны значения относительной интенсивности $I_{\text{отн}}$ и волновые числа w для каждой линии. Этот тип спектра получается следующим образом. Увеличение колебательного квантового числа V на единицу ($\Delta V = +1$) в ревультате поглощения излучения может повлиять на вращательные уровни энергии двумя способами. При переходе на более высокий колебательный уровень увеличивается длина связи, что сопровождается увеличением момента инерции молекулы. Если молекула поглощает только небольшое количество энергии, то она может перейти на более пизкий уровень вращательной энергии ($\Delta J = -1$); при этом возникает P-ветвь спектра. Если поглощается большое количество энергии, то может произойти увеличение вращательной энергии, достаточное для того, чтобы перевести молекулу на более высокий вращательный уровень ($\Delta J = +1$), что приводит к возникновению R-ветви спектра. В верхней части фиг. 4.9.1 изображены первые восемь уровней вращательной энергии молекулы; двойные стрелки указывают переходы, приводящие к появлению лний, цзображенных под стрелками. Для $\Delta V = -1$ рассмотренные вращательные переходы изображены стрелюами, направленньти вверх, тогда как случаю $\Delta V = -1$ соответствуют стрелги, обращентые вниз.

Правнло отбора для колебательно-врацательного спектра гласит: $\Delta J = 0, 1$. Колебательно-врапательная энергия двухатомной модекулы в модели жесткого ротатора - гармонического осциллятора определяется соотношением

$$E_{V,R} = \left(V + \frac{1}{2}\right) hc\bar{w} + J(J+1)hcB$$

где $\bar{w}$ - основная колебательная частота, выраженная в волновых числах, и $B = h/8\pi^2 Ic$ - вращательная постоянная для определенного колебательного состояния. Постоянная с есть скорость света, так что постоянная B также выражена в волновых числах. Приведенное выпе уравнение описывает один энергетический уровень, поэтому полная вращательно-колебателниая энергия молекулы определяется суммой таких членов, взятой по всем значениян V. Воспользуемся теперв выражением для $E_{V,R}$ вместе с правилом Бора:

$$E'_{V,R} - E''_{V,R} = hcw$$

где штрихом и двумя штрихами отмечены верхнее и нижнее колебательные состояния и w - волновое число. Учитывая правила отбора ($\Delta V = +1$ и $\Delta J = -1$) для P-ветви, получим общее выражение для разности энергии двух уровней. Набо!частот $P(J)$ в P-ветви дается соотнопением

$$P(J) = \bar{w} - (B' - B'')\, J + (B' - B'')\, J^2$$

где J может принимать любые отличные от нуля целочисленные значения $1, 2, 3, ...$
$10 - 0386$

Аналогично набор частот $R(J)$ в R-ветви определяется соотношением

$$R(J) = \bar{w} + 2B' + (3B' - B'')\, J + (B' - B'')\, J^2$$

где J может теперь принимать любое целое значение, включая нуль.

а) Проанализировать спектр $H^{35}Cl$ следующим образом. Рассчитать комбинационные термы $R(J) - P(J)$ и $R(J-1)$ - $-P(J+1)$ и, рассматривая терм как функцию от $2J+1$, определить B' п B'' соответственно; получить отсюда основную колебательную частоту $\bar{w}$.

б) Вращательная постоянная в колебательном состоянии связана с равновесным значением B_e соотношением $B_V = B_e$ - $-(V + 1/2)\alpha$, где α - колебательно-вращательная постоянная. Вычислить B_e и определить с ее помощью равновесный момент инердии для молекулы $H^{35}Cl$. [BIc=h/8 $\pi^2 = \overline{5}, 0553 \cdot 10^{11}$ а.е.м. $\times$ $\times \mathring{A}^2 \cdot \Gamma_{ц.}$ I

в) Ситая вырождение J-го вращательного уровня энергии равным $2J + 1$ (ср. задачу 4.4), вывести выражение для плотности заселенности вращательных уровней энергии, основанное на законе распределения Больцмана. Показать, что напболее плотно заселен тот уровень, для которого

$$J_{\text{макс}} = \left(\frac{kT}{2Bh}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

г) Площадь, ограниченная контуром наблюдаемого пика в спетре, пропорциональна интенсивности спектральной линии, которая в свою очередь пропорциональна плотности заселенности энергетического уровня. Абсолютные интенсивности трудно измерить, но относительные интенсивности легко определяются при наблюдении спектра. Показать, что тангенс угла наклона зависимости $\ln\left[I_{\text{отн}}/(2J+1)\right]$ от $J(J+1)$ равен $-hB/kT$. Исследовать R-ветвь спектра и определить температуру газа.

д) Вычислить энтропию, свободную энергию и теплоемкость для $H^{35}Cl$ при 300 К и давлении 1 атм. [Молекулярный вес $H^{35}Cl$ равен $35, 9877$.

Solution

а) Используя уравнения для $R(J)$ и $P(J)$, легко получаем комбинационные термы

$$\begin{aligned} R(J) - P(J) =& 2B' + (3B' - B'')\, J + (B' - B'')\, J + \\ &+ (B' - B'')\, J^2 - (B' - B'')\, J^2 = 2B'(J+1) \\ R(J-1) =& \bar{w} + J\,(B' + B'') + J^2\,(B' - B'') \\ P(J+1) =& \bar{w} + J\,(B' - 3B'') + J^2\,(B' - B'') - 2B'' \end{aligned}$$

Вычитая два последших выражения одно из другого, получаем

$$R(J-1) - P(J+1) = 2B''(2J+1)$$

Комбинационнне термы спектра можно получить следующим образом:

J	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$2J+1$		3	5	7	9	11	13	15	17
$P(J)$		2865	2844	2821	2798	2775	2751	2728	2703
$P(J+1)$	2865	2844	2821	2798	2775	2751	2728	2703	
$R(J)$	2906	2926	2944	2962	2980	2998	3014	3030	
$R(J-1)$		2906	2926	2944	2962	2980	2998	3014	3030
$R(J) - P(J)$		61	100	141	182	223	263	302	
$R(J-1) - P(J+1)$		62	105	146	187	229	270	311	

Изобразим теперь трафически зависимость $R(J) - P(J)$ от $2J + 4$ и по тангенсу угла наклона найдем значение $B' = 10,0558\ \text{см}^{-1}$, а по графику зависимости $R(J-1) - P(J+1)$ от $2J+1$ найдем $B'' = 10,3448\ \text{см}^{-1}$. Используя эти постоянные и значение $P(J) = 2865\ \text{см}^{-1}$ при $J = 1$, получаем $\bar{w} = 2885,7\ \text{см}^{-1}$.

б) Для $V = 0$ имеем $B_{V_0} = 10,3448\ \text{см}^{-1}$, а для $V = 1$ имеем $B_{V1} = 10,0558\ \text{см}^{-1}$.

Колебательно-вращательную постоянную а получим, псключая B_e из уравнений

$$10,3448 = B_e - \left(0 + \frac{1}{2}\right)\alpha$$

$$-10,0558 = -B_e + \left(1 + \frac{1}{2}\right)\alpha$$

Складывая эти два уравнения, находим $\alpha = 0,289$; подстановка этого значения α в любое из уравнений дает $B_e = 10,4888\ \text{см}^{-1}$.

Используя соотношение

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I\text{с}} = \frac{5,0553 \cdot 10^{11}}{2,9979 \cdot 10^{10}} = 16,8628 \text{ а.е.м. } \cdot \text{Å}^2 \cdot \text{ см}^{-1}$$

находим равновесный момент инерции:

$$I_e = \frac{16,8628}{10,4888} = 1,60770 \text{ а.е.м. } \cdot \text{Å}^2 =$$
$$= \frac{1,60770 \cdot 10^{-16}}{6,0225 \cdot 10^{23}} = 2,6695 \cdot 10^{-40}\text{Г} \cdot \text{ см}^2$$

в) Относительная заселенность вращательных уровней энергии определяется законом распределения Больдмана

$$\frac{n_J}{n} = g_J \exp \frac{E_r}{kT}$$

Для HCl статистический вес g_J совпадает с кратностью вырождения уровня $2J + 1$ п энергия E_r определяется соотнопением

$$E_r = \frac{J(J+1)h^2}{\pi^2 I}$$

таю что

$$\frac{E_r}{h} = J(J+1)B$$

Полное число молекул, заполняющих все вращательные уровни, равно просто вращательной статистической сумме, приближенное выражение для которой дается интегралом

$$\int_0^\infty (2J+1) \exp\left[-J(J+1)\frac{hB}{kT}\right] dJ = \frac{kT}{h\bar{B}}$$

Тогда относительное число молекул, находящихся в J-м вращательном состоянии, равпо

$$\frac{n_J}{n} = (2J+1)\frac{hB}{kT} \exp\left[-J(J+1)\frac{hB}{kT}\right]$$

Зпачепде J, для которого отношение n_J/n максилально, ошределяется из уравнения

$$\frac{d}{dJ}\left(\frac{n_J}{n}\right) = -(2J+1)(2J+1)\frac{hB}{kT} \exp\left[-J(J+1)\frac{hB}{kT}\right] +$$
$$+ 2\exp\left[-J(J+1)\frac{hB}{kT}\right] = 0$$

откуда

$$J^2 + J + \left(\frac{1}{4} - \frac{kT}{2hB}\right) = 0$$

iI

$$J_{\text{макс}} = \left(\frac{kT}{2hB}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

г) Для удобства выберем наиболее интенсивную линию J ($I_{\text{макс}}$) в R-ветви и определим относительно нее интенсивности всех других линий:

$$I_{\text{отR}} = \frac{I_J}{I_{\text{макс}}} = \frac{hB/kT(2J+1)}{hB/kT\,(2J_m+1)} \frac{\exp[-J(J+1)hB/kT]}{\exp\left[-J_m\,(J_m+1)\,hB/kT\right]}$$

так что

$$\ln I_{\text{orH}} = \ln(2J+1) - \ln\left(2J_m+1\right) +$$
$$+ \left[J_m\,(J_m+1) - J(J+1)\right]\frac{hB}{kT}$$

где J_m - постоянное целое число.

Аналивпруя линии R-ветви, получаем

$J(J+1)$	0	2	6	12	20	30	42	56
$2J+1$	1	3	5	7	9	11	13	15
$I_{\text{ОТВ}}$	0,76	0,95	1,00	0,93	0,83	0,64	0,41	0,22
$\ln[100 \quad I_{\text{ОТІ}}/(2J+1)]$	4,33	3,94	2,99	2,58	2,22	1,76	1,15	0,40

Строя график завистмости $\ln[100I_{\text{отв}}/(2J+1)]$ от $J(J+1)$ для значений $J > J$ ($I_{\text{макс}}$), получаем прямую линию с тангенсом угла наклона, равным $0,05 \pm 0,001$, так что

$$\frac{Bhc}{k \cdot 0,05} = \frac{10,488 \cdot 6,6256 \cdot 10^{-27} \cdot 2,9979 \cdot 10^{10}}{1,38054 \cdot 10^{-16} \cdot 0,05} = 302 \pm 15 \text{ K}.$$

Интенспвность спектральных линий отлпчается от простой экспоненциальной функции, которой она должна описываться, если справедлив закон распределения Больцмана; отличне обусловлено членом, содержащим зависимость вероятности перехода от J, который не был нами рассмотрен. Однако при $J > J$ ($I_{\text{макс}}$) этот член мал по сравнению с больцмановским [2].

д) Формулы для определения вклада в термодинамическис характеристики газа за счет поступательного, вращательного и колебательного движений молекулы были нолучены в задачах 4.1, 4.4 п 4.6. Рассмотрим сначала вклад колебательного движения. Для собственной частоты колебаний $\bar{w} = 2885,7$ см $^{-1}$ получаем отношение $\theta_v/T = 1,4387 \cdot 2885,7/300 = 13,839$. Значение функции $\exp(\theta_v/T)$, входящей в формулы для колебательных термодинамических функций, тогда приближенно равно $1 \cdot 10^6$, так что величина этих термодинамических фуннций чрезвычайно мала, и ими вполне можно пренебречь. Для постунательного и вращательного вкладов в энтропию имеем

$$\begin{aligned}
\widetilde{S}_{\text{пост}} &= 1,98717\left[\frac{5}{2}\ln 300 - \ln 1 + \frac{3}{2}\ln 35,9877 - 1,1605\right] = \\
&= 36,71 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1} \cdot \text{ K}^{-1}, \\
\widetilde{S}_{\text{вр}} &= 1,98717\left[1 + \ln 2,66948 \cdot 10^{-40} + \ln 300 + \ln\left(\frac{8\pi^2 k}{h^2}\right)\right] = \\
&= 1,98717[1 - 91,1215 + 5,70378 + 88,4077] = \\
&= 7,9288 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1} \cdot \text{ K}^{-1} \\
\widetilde{S}_{\text{пост}} + \widetilde{S}_{\text{вр}} &= 44,6391 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1} \cdot \text{ K}^{-1}.
\end{aligned}$$

Это значение находится в прекрасном согласии с калориметрическим значением, равным 44,5 кал $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ K^{-1}, полученным при 298,1 K для смеси $H^{35}Cl$ и $H^{37}Cl$, состав которой соответствует естественной распространенности изотопов хлора (75,4 п 24,6%).

Анатогично для свободной энергии имеем

$$\begin{aligned}
\widetilde{F}_{\text{пост}} &= -1,98717 \cdot 300\left[\frac{5}{2}\ln 300 + \frac{3}{2}\ln 35,9877 - \ln 1 - 2,6605\right] = \\
&= -10118,8 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1}, \\
\widetilde{F}_{\text{вр}} &= -1,98717 \cdot 300\left[\ln 300 + \ln 2,66948 \cdot 10^{-40} + \ln\left(\frac{8\pi^2 k}{h^2}\right)\right] = \\
&= -1782,5 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1}, \\
\widetilde{F}_{\text{ност}} + \widetilde{F}_{\text{вр}} &= -11901 \text{ калл } \cdot \text{ моль }^{-1}.
\end{aligned}$$

Наконед, для теплоемкости C_p получаем

$$\begin{aligned}
\widetilde{C}_p = \widetilde{C}_{\text{V}} + R = \left(\frac{3}{2}N_0 k\right)_{\text{пост}} + \left(\frac{2}{2}N_0 k\right)_{\text{Вр}} + N_0 k = 3,5 \cdot 1,98747 = \\
= 6,956 \text{ нал } \cdot \text{ моль }^{-1} \cdot \text{ K}^{-1}.
\end{aligned}$$

Определенное калориметрическим путем значение теплоемкости равно 6,96 кал $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ K^{-1}.

L. термодинамические свойства этана

4.10. Теплоемкость C_p и эитропия этана на основе калориметрических измерений при температуре 500 K и давлении 1 атм соответственно равны 18,66 и 62,79 кал моль $^{-1} \cdot$ K^{-1}. Молекулярный вес этана равен 30,047, а главные моменты инерции молекулы этана составляют $42,23 \cdot 10^{-40}$; $42,23 \cdot 10^{-40}$ и $10,81 \cdot 10^{-40}$ г $\cdot$ см ^{2}. По спектру определены следующие колебательные частоты (в см$^{-1}$):

C – H	растяжение	2955	2954	2996_d	2963_d
C-C	растяжение	993			
C-C	изгиб			821_d	1190_d
CH_3	грушшовая деформация	1375	1375	1472_d	1460_d

Частоты, помеченные индексом d, двукратно вырождены.
Единственной частотой, не определенной из спектра, является частота крутильных нолебаний относительно С-С-связи. Рассчитать вклад в тенлоемкость и энтронию, обусловленный этим типом колебаний.

Исследовать три модели (рассмотренные соответственно в п. $1-3$), позволяющие описывать характер движения в этом типе колебаиий. Для этого выбрать (когда это возможно) параметры модели, исходя из условия наилучшего согласования со значениями теплоемкости, и использовать эти параметры для вычисления энтропии.

• Модель свободных вращений, в которой метиловая групда свободно врацается относительно С-С-связи. Приведенный
момент инерции I_r вращающейся группы равен

$$I_r = I_g \frac{I_m}{I_g} + I_m$$

где I_g - момент инерции вращающейся группы относительно оси вращения и I_m - момент инерции остальной части молекулы относительно той же осп. Кинетическая энергия в вращающейся группы равна

$$\varepsilon = \frac{1}{2I_r} p_\theta^2$$

где p_θ - момент количества движения, связанный с поворотом относпительно этой оси на угол θ. [У к а з а н и е: Включить число симметрии в выведенные термодинамические формулы.]
2) Модель гармонического осциллятора, в которой две метиловые группы испытывагот крутильныге колебания.
3) Модель жесткого ротатора, в которой при низких температурах имеют место только крутильные колебания, но с повышением температуры амплитуда этих колебаний возрастает до тех пор, пока не будет преодолен определенный энергетический барьер; с этого момента станонится вовможным вращение «вамороженоой» группы. Величина потенциатного барьера V дается соотношепием

$$V = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos n\theta)$$

где $n = 3$ для этана и V_0 - максимальная энсргия барьера. Питцер п Гвинн [3] протабулировали термодинамические функции для модели жесткого ротатора; часть их таблицы приводится ниже. В этой таблице через Z обозначено численное значение классической статистической сумды для группы с приведенным моментом инерции I_r; протабулированные фунюции выражены в кал $\cdot$ моль $^{-1} \cdot \kappa^{-1}$.
(?? таблица кривая, см. оригинал)

	$\frac{V_0}{RT}$	Энтропия					Теплоемность z^{-1}		
		0,25	0,30	0,35	0,40	0,25	0,30	0,35	0,40
	2,0	3,355	3,004	2,709	2,458	1,632	1,606	1,574	1,541
	2,5	3,180	2,836	2,548	2,303	1,840	1,801	1,756	1,717
	3,0	3,008	2,667	2,380	2,138	1,996	1,952	1,900	1,846
	3,5	2,838	2,500	2,218	1,978	2,106	2,054	1,995	1,934
	4,0	2,678	2,343	2,069	1,834	2,168	2,110	2,048	1,980

Solution

Вычислим сначала вклады в теплоемкость и энтропию, обусловленные движениями внутри молекулы этана относительно С—С-связи. . Чтобы найти эти вклады, нужно вычесть термодинамические величины, рассчитанные статистическим путем, из калориметрических данных.

Для поступательного движения имеем (ср. задачу 4.1, п. «б»)

$$\begin{aligned}
\tilde{S}_{\text{пост}} &= N_0 k \left[\frac{5}{2} \ln T - \ln P + \frac{3}{2} \ln M - 1,164 \right] = \\
&= 1,9872 \left\{ 2,3026 \left[\frac{5}{2} \lg 500 - \lg 1 + \frac{3}{2} \lg 30,047 \right] - 1,164 \right\} = \\
&= 38,75 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1} \cdot \text{ К}^{-1} \\
\widetilde{C}_{\text{пост}} &= \frac{3}{2} N_0 k = 2,980 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1} \cdot \text{ К}^{-1}.
\end{aligned}$$

Для вращательного движения имеем (ср. задачу 4.3, п. «в»)

$$\begin{aligned}\widetilde{S}_{\text{Вр}} =& N_0 k\left[\frac{3}{2}\ln T+\frac{1}{2}\ln\left(I_a I_b I_c\right)-\ln\sigma+134,68\right]= \\ =& 1,9872\cdot 2,3026\left[\frac{3}{2}\lg 500+\frac{1}{2}\lg\left(42,23\cdot 42,23\cdot 10,81\cdot 10^{-120}\right)-\right. \\ & \left.-\lg 6\right]+1,9872\cdot 134,68=17,83 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1}\cdot \text{ К}^{-1}, \\ \widetilde{C}_{\text{рр}} =& \frac{3}{2}N_0 k=2,980 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1}\cdot \text{ К}^{-1}.\end{aligned}$$

Для колебательлого движения (ср. задачу 4.6, п. «а» п «б») получаем энтронию и теплоемкость, соответствующую каждой колебательной степени свободы, путем графической интерполяции соответствующих функций гармонического осциллятора, протабулированных в задаче 4.6. В этом случае $\theta_v/T=1,4387w/500$, так что имеем

$w\left(\text{см}^{-1}\right)$	993	1375	1375	2954	2955
θ_v/T	2,86	3,95	3,95	8,50	8,50
$\widetilde{C}_{\text{нол}}/N_0k$	0,525	0,315	0,315	0,013	0,013
$\widetilde{S}_{\text{колл}}/N_0k$	0,232	0,097	0,097	0,002	0,002

Таким образом, находим для невырожденных колебаний

$$\frac{\widetilde{C}_{\text{КоЛ}}}{N_0k}=1,181, \quad \frac{\widetilde{S}_{\text{К0}\Omega}}{N_0k}=0,430$$

$w\left(\text{ см}^{-1}\right)$	821,5	1190	1460	1472	2693	2996
θ_v/T	2,36	3,42	4,20	4,24	8,51	8,63
$\widetilde{C}_{\text{пол}}/N_0k$	0,645	0,410	0,275	0,270	0,013	0,010
$\widetilde{S}_{\text{кол}}/N_0k$	0,346	0,148	0,079	0,074	0,002	0,002

Аналогично для двукратно вырожденных колебаний

$$\frac{\widetilde{C}_{\text{ROT}}}{N_0k}=3,246, \quad \frac{\widetilde{S}_{\text{KO}}}{N_0k}=1,302$$

так что

$$\begin{aligned}\widetilde{C}_{\text{кол}} &= 1,9872(1,181+3,246)=8,796 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1}\cdot \text{ К}^{-1} \\ \widetilde{S}_{\text{кол}} &= 1,9872(0,430+1,302)=3,45 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1}\cdot \text{ К}^{-1}\end{aligned}$$

На долю движения относительно C -C-связи остается, таким образом,

$$\begin{aligned}\widetilde{C}_{\text{кол}} &= \left(\widetilde{C}_p-N_0k\right)_{\text{экеп}}-\widetilde{C}_{v\text{ выч}}=16,67-(2,980+2,980+8,796)= \\ &= 1,91 \text{ каля } \cdot \text{ моль }^{-1}\cdot \text{ К}^{-1}, \\ \widetilde{S}_{\text{кол}} &= 62,79-(38,75+17,83+3,45)= \\ &= 2,76 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1}\cdot \text{ К}^{-1}.\end{aligned}$$

Тешерь мы можем исследовать названные выше модели.

• Модель свободных вращений. Сначала нужно получить выражения для термодинамических функций вращающейся части молекуды с одной степенью свободы. Будем следовать методу задачи 4.3.

Кинетическая энергия части молекулы, вращающейся вогруг некоторой оси относительно оставшейся части молекулы, выражается соотношеннем

$$\varepsilon=\frac{1}{2I_r}p_\theta^{2\eta}$$

Тогда плассическая статистическая сумма равна

$$Z=\frac{1}{\sigma h}\int_0^{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{p_\theta^2}{2I_rkT}\right)d\theta dP_\theta=\frac{2\pi}{\sigma h}\left(2\pi I_rkT\right)^{1/2}=\frac{\left(8\pi^3 I_rkT\right)^{1/2}}{\sigma h}$$

Соответствующие термодинамические величины нетрудно получить:

$$\widetilde{E} = N_0 kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{1}{2} N_0 kT$$

$$\widetilde{C}_{\text{кол}} = \frac{1}{2} N_0 k$$

$$\widetilde{F} = -N_0 kT \ln Z = -N_0 kT \left(\frac{1}{2} \ln T + \frac{1_i}{2} \ln I_r - \ln \sigma + \frac{1}{2} \ln \frac{8\pi^{2k}}{h^2} \right)$$

$$\widetilde{S} = \frac{\widetilde{E}}{\mathbf{q}^T} + N_0 k \ln Z = N_0 k \left(\frac{1}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln I_r - \ln \sigma + \frac{1}{2} \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2} + \frac{1}{2} \right)$$

Наимньший из указанных выше моментов инерции для молекулы этана равен $10,81 \cdot 10^{-40}$Г$\cdot$ см ^{2} и соответствует, очевидно, совместному вращению двух метиловых групп относительно оси, образованной C-CC-вязью. Приведенный момент инерции для одной метиловой грушшы; слдовательно, равен

$$I_r = \frac{\left(5,405 \cdot 10^{-40}\right)^2}{2 \cdot 5,405 \cdot 10^{-40}} = 2,702 \cdot 10^{-40} \text{Г} \cdot \text{ см}^2$$

В общем случае вращения одной метиловой грушы по отношению к другой легко обнаружить три идентичные конфигурации; следовательно, $\sigma = 3$. Из приведенных выше формул получаем

$$\widetilde{C}_{\text{Вр}} = 0,99 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1} \cdot \text{ К}^{-1}$$

$$\widetilde{S}_{\text{вр}} = 2,46 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1} \cdot \text{ К}^{-1}.$$

Для этой модели не существует параметра, с помощью которого можно улучшить согласие с эксшериментальными значениями.

2) Модель гармонического осциллятора. Применяя функцию Эйнштейна (задача 4.6), находим, что значение $\widetilde{C}_{\text{кол}} / N_0 k = 1,91/1,987 = 0,90$ соответствует значению $\theta_0/T = 0,70$; отсюда в свою очередь следует, что крутильно-колебательной степени свободы соответствует частота $243,3$ см$^{-1}$.

Правильное значение колетальной энтропии удобнее получить с помощью формул, найденнх в задаче 4.6, п. «а», чем путем интериоляции протабулированиой фуннции Эйшштейна. Для $\theta_v/T = 0,70$ имеем

$$\frac{\widetilde{S}_{\text{К0I}}}{N_0 k} = \frac{\theta_v/T}{\exp\left(\theta_v/T\right) - 1} - \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_V}{T}\right)\right] =$$

$$= \frac{0,7}{1,01375} - \ln 0,49659 = 1,377$$

Следовательно,

$$\tilde{S}_{\text{кол}} = 2,736 \text{ кал } \cdot \text{ моль }^{-1} \cdot \text{ К }^{-1}.$$

• Модель жесткого ротатора. Сначала найдем численное значение классической вращательной статистической суммы, полученной в п. 1. Полагая $I_r = 2,702 \cdot 10^{-40}$г $\cdot$ см^2, $T = 500$ К и $\sigma = 3$, получаем $Z^{-1} = 0,292$. Строя графики табулированных термодинамических функций, находим, что значению теплоемкости, равному 1,91, отвечает значение $V/RT = 2,80$ и что соответствующая нтропия равна 2,66 кал $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ К$^{-1}$.

При сравнении калориметрического значения энтропии, равного 2,76 кал моль $^{-1}\cdot$ К$^{-1}$, со значениями, полученными в моделях $1-3$ (а именно $2,46; 2,74$ и 2,66 кал -моль $^{-1} \cdot$ К$^{-1}$, может показаться, что модель гармонического осциллятора превосходит модель жесткого ротатора. Однако, если такое сравнени провести в широком интервале температур, нетрудно установить, что лучшей является модель жесткого ротатора.

В задачах 4.9 и 4.10 мы рассчитали некоторые термодинамические свойства идеального классического газа многоатомных молекул, исходя из формул статистической механики, основанных на простых молекулярных моделях. В этих формулах мы использовали константы, полученные с помощью экспериментальных спежтроскопических данных, и сравнили расчетные значения со значениями, полученными из прямых калориметричских измрений. Согласие между значениями, найденными этими двумя способами, подтверждает правильность молекулярных моделей, на которых основыважтся формулы статистической механики.

Цитированная литература

• Mulholland H. P., Proc. Cambr. Phil. Soc., 24, 280 (1928).

• Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure, 2nd ed., vol. 1, Spectra of Diatomic Molecules, Princeton, 1950. (Имеется перевод первого издания: Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949.)

• Pitzer K. S., Gwinn W. D., Journ. Chem. Phys., 10, 428 (1942).

13.17 Problems on Ideal Relativistic Classical and Quantum Gases

5.1.

Система одинаковых невзаимодействующих частиц с массой покоя m_0 находится в кубическом ящике с ребром L. В одночастичном квантовом состоянии (j_1, j_2, j_3, σ) энергия равна $\varepsilon(j_1, j_2, j_3)$, а комноненты импульса составляют $p_r = (h/L)j_r$ $(r = 1, 2, 3)$, где j принимает целочисленные значения, которые не могут все быть нулями. Химический потенднал μ записывается как γkT, где T - температура систсмы. Если спиновый индекс σ принимает g значений, то говорят, что каждое одночастичное состояние имеет спиновое вырождение, равное g.
а) Доказать, что

$$Pv = \eta kTg \sum_{j_1} \sum_{j_2} \sum_{j_3} \ln\left[1 + \eta t\left(j_1, j_2, j_3\right)\right]$$

где $\eta = +1$ для!фермионов и $\eta = -1$ для бозонов и

$$t\left(j_1, j_2, j_3\right) \equiv \exp\left[\gamma - \frac{\varepsilon\left(j_1 \cdot j_2, j_3\right)}{kT}\right]$$

б) Используя приближение непрерывного спектра и считая энергию ε зависящей только от величины импульса p, показать, что давление в системе равно

$$P = \frac{4\pi g}{3h^3} \int_{p=0}^{p=\infty} \frac{[p(\varepsilon)]^3 d\varepsilon}{\exp(\varepsilon/kT - \gamma) + \eta}$$

в) Поназать, что в нерелятивистском случае

$$P = kTg\left(\frac{2\pi m_0 kT}{h^2}\right)^{3/2} I\left(\gamma, \frac{3}{2}, \pm\right)$$

в соответствии с задачей 3.12, п. «».
г) Принимая в релятивистском случае $\varepsilon^2 = p^2c^2 + \varepsilon_0^2$, где $\varepsilon_0 = m_1c^2$, показать, что

$$P = \frac{4\pi g}{3h^3c^3} \int_0^{\infty} \frac{\left(E^2 + 2E_n\right)^{3/2} dE}{\exp\left[\left(E + \varepsilon_0\right)/kT - \gamma\right] + \eta},$$

где $E \equiv \varepsilon - \varepsilon_0$.
• P. T. Landsberg, Department of Applied Mathematics and Mathematical Physics, University College, Cardiff.
д) Исходя из соотношения $n = v(\partial p/\partial \mu)_T$ (задача 2.8), показать, что среднее число частиц в рассматриваемом случае равно

$$\langle n \rangle = \frac{4\pi vg}{h^3c^3} \int_0^{\infty} \frac{\left(E + \varepsilon_0\right)\left(E^2 + 2E\varepsilon_0\right)^{1/2} dE}{\exp\left[\left(E + \varepsilon_0\right)/kT - \gamma\right] + \eta}$$

Solution

а) Согласно задачам 2.4 и 3.12, для больной статистической суммы пмеем

$$\Xi = \sum_i \exp\left(\frac{\mu N_i - E_i}{kT}\right)$$

где суммирование ведется по всем многочастичным состояниям системы. Для системы, находящейся в типичном состоянии i, полное число частиц п полная энергия определяются соответственно соотношениями (случай $j_1 = j_2 = j_3 = 0$ исключается)

$$N_i = \sum_{\sigma=1}^{g} \sum_{j_1=-\infty}^{\infty} \sum_{j_2}^{\infty} \sum_{\infty}^{\infty} \sum_{j_3=-\infty}^{\infty} n_i\left(j_1, j_2, j_3, \sigma\right),$$
$$E_i = \sum_{\sigma} \sum_{j_1, j_2, j_3} \varepsilon\left(j_1, j_2, j_3\right) n_i\left(j_1, j_2, j_3, \sigma\right).$$

С-тедовательно,

$$\Xi = \sum_i \prod_{\sigma} \prod_{j_1} \prod_{j_2} \prod_{j_3} \left[t\left(j_1, j_2, j_3\right)\right]^{n_i(i_1, j_2, j_3, \sigma)}$$

Многочастичное состояние i для неразличимых частиц мотьет быть задано набором чисел занолнения

$$n_i\left(1,0,0,\sigma_1\right), \quad n_i\left(0,0,1,\sigma_1\right), \quad n_i\left(0,1,0,\sigma_1\right), \ldots \tag{5.1.1}$$

Эти числа $n_i\left(j_1,j_2,j_3,\sigma\right)$ могут иметь значения 0 или 1 для фермионов пи $0,1,2,...,\infty$ для бозонов. Суммирование по i в этом случае эквивалентно суммированию по всем возможшым значениям чисел (5.1.1). Следовательно,

$$\Xi=\sum_{n(1,0,0,1)=0}^{1}\sum_{n(0,1,0,1)=0}^{1}\sum_{\sigma}\prod_{\sigma}\prod_{j_1}\left[\prod_{j_2}\left[\prod_{j_3}\left[t\left(j_1,j_2,j_3\right)\right]^{n\left(j_1,j_2,j_3,\sigma\right)}\right.\right.$$

Умножение производится по всем квантовым числам. Выполним сначала суммирование

$$\Xi=\prod_{\sigma}\prod_{j_1}\prod_{j_2j_3}\left[1\left[\eta t\left(j_1,j_2,j_3\right)\right]^{\eta}=\prod_{j_1,j_2,j_3}\left[1+\eta t\left(j_1,j_2,j_3\right)\right]^{\eta g}\right.$$

Следовательно,

$$Pv=kT\ln\Xi=\eta kTg\sum_{j_1}\sum_{j_2}\sum_{j_3}\ln\left[1+\eta t\left(j_1,j_2,j_3\right)\right] \tag{5.1.2}$$

б) Мы можем положить

$$\sum_{j_1}\sum_{j_2}\sum_{j_3}...\rightarrow\int_{-\infty}^{\infty}...dj_1dj_2dj_3=\frac{4\pi L^3}{h^3}\int_{0}^{\infty}...p^2dp$$

Применяя это выражение к уравнению (5.1.2) и учитывая, что $v=L^3$, получаем

$$P=\frac{4\pi\eta kTg}{h^3}\int_{0}^{\infty}\ln[1+\eta t(p)]p^2dp$$

где t рассматривается как фуннция p через ее зависимость от j_r:

$$t(p)=\exp\left[\gamma-\frac{\varepsilon(p)}{kT}\right]$$

Искомое соотношение получается интегрированием но частям.

в) Имеем соотношение $p(\varepsilon)=\left(2m_0\varepsilon\right)^{1/2}$, так что давление равно

$$P=\frac{4\pi g}{3h^3}\int_{0}^{\infty}\frac{\left(2m_0\right)^{3/2}\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{\exp(\varepsilon/kT-\gamma)+\eta}$$

откуда следует искомый результат.

г) Имеем соотношение $cp(\varepsilon)=\left(\varepsilon^2-\varepsilon_0^2\right)^{1/2}$, так что $c^3[p(\varepsilon)]^3=\left[\left(\varepsilon-m_0c^2\right)\left(\varepsilon+m_0c^2\right)\right]^{3/2}=E^{3/2}\left(E+2\varepsilon_0\right)^{3/2}=\left(E^2+2E\varepsilon_0\right)^{3/2}$. Это дает искомый результат.

д) Искомый результат получается путем интегрирования по частям.

5.2. Пусть

$$L_r\equiv\int_{0}^{\infty}\frac{E^rdE}{\left(E^2+2E\varepsilon_0\right)^{1/2}\exp(E/kT-\alpha)+\eta}\quad(r=0,1,2,3,4)$$

где $\alpha\equiv\left(\mu-m_0c^2\right)/kT$, и пусть $B=4\pi vg/3h^3c^3$.

а) Получить соотношения:

$$\begin{aligned}\langle n\rangle&=3B\left[L_3+3\varepsilon_0L_2+2\varepsilon_0^2L_1\right]\\Pv&=B\left[L_4+4\varepsilon_0L_3+4\varepsilon_0^2L_2\right]\\TS&=B\left[4L_4+\left(13\varepsilon_0-3\alpha kT\right)L_3+\left(10\varepsilon_0-9\alpha kT\right)\varepsilon_0L_2-6\alpha kT\varepsilon_0^8L_1\right]\\U&=3B\left[L_4+3\varepsilon_0L_3+2\varepsilon_0^2L_2\right]\end{aligned}$$

где U - внутренняя энергия: без учета энергии, обусловленной массой покоя частиц.

б) Проверить справедливость соотношения

$$U-TS+p_v=\left(\mu-\varepsilon_0\right)\langle n\rangle$$

и обсудить этот результат.
в) Показать, что та система не является идеальным квантовым газом, оиределение которогс дано в задаче 1.9, п. «д».
г) Система пазывается ультрабарической, если ее давление превышает энергню на единицу объема (включая энергию покоя). Показать, что в данном случае это не имеет места.

[Если принять во внимание взаимодействие, система может стать ультрабарической .]

Ренение

а) и б) Удножим подынтегральнос выражение в соотнонин для n в задаче 5.1, п. д» на $\left(E^2+2\varepsilon_0\right)^{1/2}/\left(E^2+2\varepsilon_6\right)^{1/2}$, т. е. приведем знаменатель к такому виду, чтобы его можно было выразить через L_2. Таким путем находим $\langle n\rangle$ и Pv. Из выражения для Pv, используя соотношение $S=v(\partial P/\partial T)_{v,\mu}$ (см. задачу 2.8), получаем выражение для энтропии

$$TS=\frac{B}{kT}\left\{\int_0^\infty \frac{\left(E^2+2E\varepsilon_0\right)^{3/2}E\exp(-\alpha+E/kT)dE}{[\exp(E/kT-\alpha)+\eta]^2}-\right.$$
$$\left.-\alpha kT\int_0^\infty \frac{\left(E^2+2E\varepsilon_0\right)^{3/2}\exp(-\alpha+E/kT)dE}{[\exp(E/kT-\alpha)+\eta]^2}\right\}=$$
$$=B\left[4L_4+13\varepsilon_0L_3+10\varepsilon_0L_2-\alpha kT\left(3L_3+9\varepsilon_0L_2+6\varepsilon_0^2L_1\right)\right]$$

Удобшо составить следующую таблицу коэффициентов:

	L_4	L_3	L_2	L_1
$\frac{TS}{B}$	4	$13\varepsilon_0-3\alpha kT$	$10\varepsilon_0^2-9\alpha kT\varepsilon_0$	$-6\alpha kT\varepsilon_0^2$
$\frac{\mu\langle n\rangle}{B}$	0	3μ	$9\varepsilon_0\mu$	$6\varepsilon_0^2\mu$
$-\frac{Pv}{B}$	-1	$-4\varepsilon_0$	$-4\varepsilon_0^2$	0
$-\frac{\langle n\rangle\varepsilon_0}{B}$	0	$-3\varepsilon_0$	$-9\varepsilon_0^2$	$-6\varepsilon_0^3$
$\frac{(\mu-\varepsilon_0)\langle n\rangle+TS-Pv}{B}$	3	$9\varepsilon_0$	$6\varepsilon_0^2$	0

Последняя строка дает значения U/B, указывающие, что релятивистская теория приводит к перенормировке химического потен-

• См. работу [1].

циала, а именно и заменяется на $\mu'=$ - $\boldsymbol{m}_0c^2$. Можно взять μ из нерелятивистской теории и перенормировать внутреннюю энергию, т. е. перейти от U к $U'=U+\varepsilon_0\langle n\rangle$, где дополнительный член обусловлен массой покоя частиц.
в) Ни соотношение $p_v=gU$, ни соотношение $p_v=gU'$ не удовлетворяются при постоянном g.
г) Вычисление величины $U+\varepsilon_0(n\rangle-Pv$ приводит к следующей сумме положительных членов:

$$B\left(2L_4+8\varepsilon_0L_3+11\varepsilon_0^2L_2+6\varepsilon_0^3L_1\right)$$

5.3. Используя уравнения предыдущей задачи, установить следующие результаты:
а) В нерелятивистском пределе, когда $u\equiv m_0c^2/kT\gg1$,

$$L_r\approx(kT)^r\left(\frac{kT}{2m_0c^2}\right)^{1/2}\Gamma\left(r+\frac{1}{2}\right)I\left(\alpha,r-\frac{1}{2},\pm\right)$$

В ультрарелятивистском пределе, когда $u\ll1$,

$$L_r\approx(kT)^r\Gamma(r)I(\alpha,r-1,\pm)$$

Обсудить смысл этих приближений.
б) Использовать эти приблитнния для установления результатов, приведенных в следующей таблице:

	$u\gg1$	$u\ll1$
$\langle n\rangle$	$vg\left(\frac{2\pi m_0kT}{h^2}\right)^{3/2}I\left(\alpha,\frac{1}{2},\pm\right)$	$8\ \mathrm{vog}\left(\frac{kT}{hc}\right)^3I(\alpha,2,\pm)$
U	$\frac{3}{2}vg\left(\frac{2\pi m_0kT}{h^2}\right)^{3/2}kTI\left(\alpha,\frac{3}{2},\pm\right)$	$24\pi vgkT\left(\frac{kT}{hc}\right)^3I(\alpha,3,\pm)$
P_v	$\frac{2}{3}U$	$\frac{1}{3}U$

в) Обсудить приближение $e^\alpha\ll1$, используемое при условип $u\gg1$, и показать, что оно приводит к выражению

$$L_r=(kT)^r\left(\frac{kT}{2m_0c^2}\right)^{1/2}\Gamma\left(r+\frac{1}{2}\right)e^\alpha$$

[Здесь мы опять пришли к результатам задачи 3.12 для идеального классического газа при $s = 1/2$ и $s = 2$ соответственно. Таким образом, термодинамические свойства ультрарелятивистского ферми-газа весьма похожы на термодинамические свойства излучения абсолютно черного тела. Важное отличие, однако, заключается в том, что во втором случае $\alpha = 0$. Теорию можно развить далее, находя выражения для других величин .]
См. работу [2].

Solution

а) Интеграл равен

$$L_r \equiv (kT)^r \int_0^\infty \frac{x^r dx}{(x^2 + 2xu)^{1/2} [\exp(x - \alpha) + \eta]}$$

Квадратный корень в знаменателе в двух рассматриваемых приближениях равен $(2xu)^{1/2}$ или x.

Приближение $u \equiv m_0c^2/kT \gg 1$ соответствует случаю или низких температур, или тяжелых частиц, или тому и другому вместе. Поэтому тепловые скорости частиц достаточно малы и справедливо нерелятивистское расслотрение. В пределе $m_0 \to 0$, однако, при любой температуре выше абсолютного нуля частицы могут иметь высокие тепловые скорости; такую ситуацию можно назвать ультрарелятивистской.
б) Искомые ревультаты являются простым алгебраическим следствием п. «а» п задачи 5.2 .
в) Приближение преднолагает «невырожденность» в том смысле, как это понимается в отношении газов в статистической механике. Это означает, что $m_0c^2 - \mu \gg kT$ или $u - \mu/kT \gg 1$. Так как условие $u \gg 1$ задано, то ограничение, налагаемое на μ, состоит в том, что μ может иметь любой знак, но для положительных μ должно выполняться условие $\mu/kT \ll u$.
5.4. Четырехвектор $(c\mathbf{b}, a)$ в инерциальной системе отсчета I и четырехвектор $(\mathbf{b}', a')$ в инерциальной системе отсчета I' связаны следующими соотношениями:

$$a' = \beta(a + \mathbf{v} \cdot \mathbf{b}) \tag{5.4.1}$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{b}' = \beta \left(\mathbf{v} \cdot \mathbf{b} + \frac{v^2}{c^2} a \right) \tag{5.4.2}$$

$$\mathbf{v} \times \mathbf{b}' = \mathbf{v} \times \mathbf{b}$$

где $\beta = \left(1 - v^2/c^2\right)^{-1/2}$, $\mathbf{v}$ - скорость движения начала отсчета системы I в системе I' и c - скорость света.
а) Доказать обратные соотношения

$$a = \boldsymbol{\beta} \left(a' - \mathbf{v} \cdot \mathbf{b}'\right) \tag{5.4.3}$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{b} = \boldsymbol{\beta} \left(\mathbf{v} \cdot \mathbf{b}' - \frac{v^2}{c^2} a' \right) \tag{5.4.4}$$

б) Определим инерциальную систему отсчета $\bar{I}_0$, считая вектор b равным нулю, $\mathbf{b}_0 = 0$. Пусть начало системы отсчета $\bar{I}_0$ имеет скорость w в системе $\bar{I}'$. Обозначая соответствующее значение β 11-0386
через β_w, доказать, что

$$a' = \beta_w a_0 \tag{5.4.5}$$

$$\mathbf{b}' = \frac{a'}{c^2} \mathbf{w} \tag{5.4.6}$$

$$a' = \frac{a_0}{\beta_w} + \mathbf{w} \cdot \mathbf{b}' \tag{5.4.7}$$

в) Пусть I_0' - система отсчета, движущаяся в системе I со скоростью $\mathbf{w} + d\mathbf{w}$ так, что $(a, \mathbf{b})$ в системе I соответствует $(a_0 + da_0, \mathbf{b}_0 + d\mathbf{b}_0)$ в I_0'. Преднолагая, что для I и I_0' выполняется уравнение тина (5.4.7), получить соотношение

$$-a_0 d \left(\frac{1}{\beta_w} \right) = \mathbf{b}' \cdot d\mathbf{w} \tag{5.4.8}$$

, следовательно, соотношение

$$d\mathbf{a}' = \frac{da_0}{\beta_w} + \mathbf{w} \cdot d\mathbf{b}' \tag{5.4.9}$$

[Эти рзультаты применяются к физическим системам в последующих задачах.]

Solution

а) Из уравнения (5.4.1) подставляем $\mathbf{v}\cdot\mathbf{b}$ в уравнение (5.4.2). Аналогично находим a из уравнения (5.4.2) и подставляем в уравнение (5.4.1).
б) Уравнения (5.4.5) и (5.4.6) непосредственно следуют из уравнений (5.4.1) и (5.4.2). Уравнение (5.4.7) является полезным следствием этих результатов.
в) Используем соотношение

$$-d\left(\frac{1}{\boldsymbol{\beta}_w}\right)=\frac{\beta_w}{c^2}\mathbf{w}\cdot d\mathbf{w} \tag{5.4.10}$$

Теперь заметим, что

$$\mathbf{b}'\cdot d\mathbf{w}=\frac{a'}{c^2}\mathbf{w}\cdot d\mathbf{w}=\frac{\beta_w a_0}{c^2}\mathbf{w}\cdot d\mathbf{w}=-a_0 d\left(\frac{1}{\beta_w}\right);$$

это уравнение совпадает с (5.4.8). Дифференцирование уравнения (5.4.7) дат

$$da'=\frac{da_0}{\beta_w}+a_0 d\left(\frac{1}{\beta_w}\right)+\mathbf{b}'\cdot d\mathbf{w}+\mathbf{w}\cdot d\mathbf{b}'$$

Второй и третий члены сощращаются в силу (5.4.8), и мы приходим к уравннию (5.4.9).
5.5. Величина $a=E+\lambda Pv$ и пмпульс $\mathbf{b}=\tilde{\mathbf{p}}$ системы преобразуются как четырехвектор (cb, а) задачи 5.4. Индексом нуль
в настоящей задаче обозначается инрциальная система отсчета, в которой центр массы системы в начальный момент времени покоится, $\beta\equiv\left(1-w^2/c^2\right)^{-1/2}$ и $\mathbf{w}$ - начальная скорость центра масс в инерциальной системе I. Для газа в сосуде (без учета стенок) $\lambda=1$, тогда как для твердого тела, сосуда и заключенного в сосуде газа, у которого энергия п импульс (но не масса покоя) зависят от напряжений в стенках, $\lambda=0$ (сосуд рассматривается как часть системы). Предполагается, что преобразование объема и давления осуществляется в соответствии с соотношениямiI $v=v_0/\beta, P=P_0$.
а) Получить результат

$$E-\mathbf{w}\cdot\tilde{\mathbf{p}}=\frac{E_0}{\beta}$$

б) Вывести соотношение

$$dE-\mathbf{w}\cdot d\tilde{\mathbf{p}}+\lambda P_0 dv+\frac{(1-\lambda)P_0}{\beta}dv_0=\frac{1}{\beta}\left(dE_0+P_0 dv_0\right)$$

в) Объяснить с физической точки зрения следутощее выражение для работы сжатия, совершенной над системой:

$$dW_c=-P_0\left[dv-(1-\lambda)v_0 d\left(\frac{1}{\beta}\right)\right]=-P_0\left(\lambda dv+\frac{1-\lambda}{\beta}dv_0\right)$$

г) Объяснить выражение для работы силы при элементарном перемещении тела $dW_{\text{перем}}=\mathbf{w}\cdot\widetilde{\mathbf{dp}}$, если применяются нерелятивистские определения силы и работы.
д) Исходя из первого закона термодинамини, записанного в виде $dQ=dE-dW=dE-dW_c-dW_{\text{перем}}$, показать, что теплота преобразуется как $dQ=dQ_0/\beta$. [Это рассмотрение, основанное на релятивистской термодинамике, явилось недавно предметом дискуссии . Заметим, что преобразование величины dQ не зависит от значения λ.

Ренеіние

а) Из соотношения (5.4.7) вытекает

$$E'+\lambda P'v'=\frac{E_0+\lambda P_0 v_0}{\boldsymbol{\beta}_w}+\mathbf{w}\cdot\widetilde{\mathbf{p}}'$$

В силу соотношния, опредляющего преобразование P п v, члены, содержащие λ, сокращаются. Переходя к обозначениям настоящей задачи, приходим к выражнию

$$E=\frac{E_0}{\beta_w}+\mathbf{w}\cdot\tilde{\mathbf{p}}$$

• См. работы [3, 4] и статьи в сборнике[5]. (См. также [6]. - Приж. ред.)
б) Воспользуемся соотношением (5.4.9) и вычислим da' - $-da_0/\beta=\mathbf{w}\cdot d\mathbf{b}'$:

$$\mathbf{w}\cdot d\tilde{\mathbf{p}} = dE + \lambda P_0 dv + \lambda v dP_0 - \frac{1}{\beta}dE_0 - \frac{\lambda P_0}{\beta}dv_0 - \frac{\lambda v_0}{\beta}dP_0 =$$
$$= dE - \frac{1}{\beta}dE_0 + \lambda P_0 dv - \frac{\lambda P_0}{\beta}dv_0 =$$
$$= dE - \frac{1}{\beta}dE_0 - \frac{P_0}{\beta}dv_0 + \lambda P_0 dv + \frac{(1-\lambda)P_0}{\beta}dv_0$$

что и требуется в условиях задачи.
в) Приращение объема преобразуется как

$$dv = \frac{1}{\beta}dv_0 + v_0 d\left(\frac{1}{\beta}\right)$$

так что при $\lambda = 1$ существуют два источника работы сжатия в системе отсчета I. Первым является сжатие системы, другой связан с лоренцевским сокращением объема, которое наблюдается, когда система испытывает ускорние. Так как система является «голой» и стенки не включаются в рассмотрение, то система может получить ускорение только за счет работы, обусловленной приложенным давлением. Если $\lambda = 0$, система ведет себя как движущийся с ускорением сосуд, п работа сжатия возникает олько при $dv_0 \neq 0$. Эта работа равна $-P_0 dv_0$ в системе I_0, но $-P_0 dv_0/\beta$ в системе I. Поэтому мы должны скомбинировать $-P_0 dv$ для $\lambda = 1$ с $-P_0 dv_0/\beta$ для $\lambda = 0$.
г)

$$dW_{\text{перем}} = \mathbf{f}\cdot d\mathbf{s} = \frac{d\tilde{\mathbf{p}}}{dt}\cdot d\mathbf{s} = \mathbf{w}\cdot d\tilde{\mathbf{p}}$$

д) Правая часть выражения в п. «б» равна

$$\frac{1}{\beta}\left(dE_0 + P_0 dv_0\right) = \frac{1}{\beta}\left(dE_0 - dW_0\right) = \frac{1}{\beta}dQ_0.$$

Левая часть равна

$$dE - dW_{\text{перем}} - dW_c = dQ$$

Цитированная литература

• Bludman S. A., Ruderman M., Phys. Rev., 170, 1176 (1968).
• Landsberg P. T., Dunning-Davies J., в сборнике: Proceedings of the International Symposium on Statistical Mechanics and Thermodynamics, ed. J. Meixner, Amsterdam, 1965.
• Landsberg P. T., Johns K. A., Journ. Phys. Soc. Jap., Suppl., 26, 310 (1969); Ann. Phys., 56, 299 (1970).
• Landsberg P. T., Essays in Physics, 2, 93 (1970).
• A Critical Review of Thermodynamics, ed. E. B. Stuart, B. Gal-Or, A. J. Brainard, Baltimore, 1970.
6*. Базаров И. П., Геворкян Э. В., Вестник МГУ, серия «Физика и астрономияя», № 4,' 488 (1972).

13.18 Problems on Liquid Nonelectrolytes, and Solutions

6.0. Обычно конденсированный газ рассматривается на основе так называемых конфигурационных статистичческих свойств. Последнее название употребляется для тех свойств, которые определяются взаимным расположением молекул и их взаимодействием. К сожалению, общие методы определения конфитурационных свойств весьма сложны и могут представить излимнние трудности, что не соответствует целям настоящей книги.

Для неразличимых моленул, не обладающих ни вращательными, ни колебательными степенями свободы, каноническая статистическая сумма приведена в условиях задачи 3.5, п. «в»; она имет следующщий вид:

$$Z_N = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2}\frac{Q_N}{N!}$$

где Q_N - конфигурационный интеграл, определяемый соотношением

$$Q_N = \int\ldots\int \exp\left(-\frac{U^*}{kT}\right) d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N$$

Здесь потендиальная энергия M, используемая в задаче 3.5, II. «в», отождествляется с конфигурационной энергией U^*, а $\mathbf{r}_i$ - трехмерные радиус-векторы. Величина Z_N являтся безразмерной; ве можно использовать для исследования растворов либо в том виде, как она записана, либо

представить ее в виде произведения одним из двух способов:
а)

$$Z_N = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{v^N}{N!}\frac{Q_N}{v^N} \equiv Z_{\text{транс}}\, Z^*$$

$$Z_N = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{Q_N}{N!} \equiv Z_{\text{мол}}\, Z_{\text{нонф}}$$

Первы сомножители представляют трансляционную или молекуаярную часть, а вторые сомножители - конфигурачионную часть.

Свободную энергию $F\,(= -kT\ln Z_N$; см. задачу 2.4) можно при этом представить в виде суммы любым из следующих двух способов:
а) $F = F_{\text{транс}} + F^*, \quad F_{\text{транс}} \equiv -kT\ln Z_{\text{транс}}\,, \quad F^* \equiv -kT\ln Z^*$;
б) $F = F_{\text{мол}} + F_{\text{конф}}\,, \quad F_{\text{мол}} \equiv -kT\ln Z_{\text{мол}}\,, F_{\text{конф}} \equiv -kT\ln Z_{\text{нонф}}\,.$

При необходимости можно определить, кроме того, вращательную и колебательную свободные энергии. Для газов и жидкостей соответствующие статистические суммы можно считать не зависящими от межмолекулярного взаимодействия, по райней мере в отсутствие водородных связей и т. д., поэтому они не содержат членов, зависящих от объема, й не вносят вилада в изменение свободной энергии шри смешивании.

Обычно в теории растворов используется определение п. «б». В его пользу говорит то обстоятельство, что величина $Z_{\text{мол}} = \left(2\pi mkT/h^2\right)^{3N/2}$ не зависит от объема и потому не можт изменяться при изотермических процессах смешивания; однако его недостаток состоит в том, что сомножители $Z_{\text{мол}}$ и $Z_{\text{нонф}}$ в Z_N не безразмерны, а имеют размерности $[v]^{-N}$ и $[v]^N$. Каждая пз соответствующих «свободных энергий», однако, является величиной экстенсивной (см. решение задачи 3.4, п. «в»). Возникающие в связи с этим логические трудности можно устранить, используя молярные величины и относя объемы к единице молярного объема. При использовании же методики, основанной на определении п. «а», эти трудности полностью исключаются, поэтому в дальнейшем мы будем применять именно ее. Оба метода, конечно, приводят к одинаковым результатам для термодинамических фуннций смешиваиия, так же как и исполыование нефакторизованного выражения для Z_N (см. решение задачи 6.11).

Чтобы описывать равновесие в системе жидкость - пар, т. е. возможность сосуществования двух фаз с различными плотностями шри одинаковых давлении p и температуре T, уравнение состояния $\xi(p, v, T) = 0$ должно иметь два действительных корня v в некоторой области значений p и T (см. гл. 7). Следовательно, в качестве независимых переменных удобнее использовать T, v, нежели T, p, поэтому мы разобьем p (а не v) на конфигурационную и трансляционную части. Таким образом, назовем величины

$$p^* \equiv -\left(\frac{\partial F^*}{\partial v}\right)_T, \quad p_{\text{транс}} \equiv -\left(\frac{\partial F_{\text{транс}}}{\partial v}\right)_T$$

соответственно конфигурационным, илі внутренним, давлением и транслячионным [2]), "или кинетическим, давлением. Последнее представляет собой величину, определяемую кинетической теорией газов, т. е. $p_{\text{транс}} \equiv NkT/v$. Величину F^* можно вычислить для

См. работу [3, гл. 4, 2].

[2]) См. работу [3, гл. 2, 6].

идеального газа, полагая $U^* = 0$ (необходимое и достаточное условне «идеальности» газа) в конфигурационном интеграле, который в этом случае имеет значение $Q_N = v^N$, откуда $Z^* = 1$. Таким образом, конфигурационная свободная энергия идального газа $F^*_{\text{ид}} = 0$, откуда $p^*_{\text{ид}} \equiv -\left(\partial F^*_{\text{ид}}/\partial v\right)_{\text{т}} = 0$, и для полного давления идеального газа получаем $p_{\text{ид}} \equiv p_{\text{транс}} + p^*_{\text{ид}} = NkT/v$ (см. задачу 6.1, п. «а»). Отсюда следует, что все конфигурационные термодинамические потенциалы для идеального газа равны нулю; поскольюу термин «конфшгурационный» всегда употребляется в смысле «относящийся к межмолекулярным силам или обусловленнвй взаимодействием между молкулами», это заключение обладает, по крайней мере, достоинством семантической согласованності.

В общем случае неидеального газа вычисление величины F^* можно производить двумя путями. Во-первых, можно воспользоваться описанным выше общим способом, но принять определенную молекулярную модель для того, чтобы задать величину U^* в конфигурационном интеграле. Во-вторых, можно, исходя пз уравнения состояния $\xi(p, v, T) = 0$, найти полное давление $p_\xi(v, T)$, а затем проинтегрировать соответствующее внутреннее давление $p^*_{\text{s}} \equiv p_{\text{s}} - NkT/v$ по v :

$$F^*_\xi(v) - F^*_\xi(\infty) = -\int_\infty^v p^*_\xi dv$$

0

• A.J.B. Cruickshank, School of Chemistry, University of Bristol, Bristol.

См. работы [1, 2].

Так как все уравнения состояния при $v \to \infty$ с необходимостью стремятся к уравнению состояния идеального газа, то, следовательно, $F_\xi^*(\infty) = F_{\text{ид}}^*(\infty) = 0$. Другие конфигурационные термодинамические потенциалы определяются, например, следующим образом:

$$G_\xi^* \equiv F_\xi^* + p_\xi^* v, \quad U_\xi^* \equiv F_\xi^* + TS_\xi^*$$

Конфигурационные величины X^* определенные указанным выше способом, тождествнны остаточным величинам, получаемым путем сравнения производной по объему от полной величины со значением соответствующей производной для идеального газа в области от ∞ до v:

$$X_{\tilde{\xi}}^* \equiv \int_\infty^v \left[\left(\frac{\partial X_\xi}{\partial v} \right)_T - \left(\frac{\partial X_{\text{ид}}}{\partial v} \right)_T \right] dv$$

В этом можно убедиться, вычитая величины $\left(\partial X_{\text{трас}} / \partial v\right)_T$ из обоих членов в подынтегральном выражении, так как производная $\left(\partial X_{\text{ид}}^* / \partial v\right)_T$ равна нулю. Например, для термодинамического потен-

• См. работу [2].

пиала $G \equiv F + pv$ имеем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T + p + v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$$

I

$$G_\xi^* = \int_\infty^v \left[v \left(\frac{\partial p_\xi}{\partial v} \right)_T - v \left(\frac{\partial p_{\text{ид}}}{\partial v} \right)_T \right] dv = \int_\infty^v v \left(\frac{\partial p_\xi^*}{\partial v} \right)_T dv$$

где мы положили $G_\xi^* = F_\xi^* + p_\xi^* v$. В приведенном примере, однако, предполагается, что $G_{\text{транс}} \equiv F_{\text{транс}} + p_{\text{травс}} \cdot v$, т. е. что $\left(\partial G_{\text{транс}} / \partial v\right)_T = v \left(\partial p_{\text{тране}} / \partial v\right)_\tau$; последнее равенство эквивалентно использованию определения $G^* \equiv F^* + p^* v$, из которого мы исходим.

13.18.1 Problems about Cell Theories of the Liquid State

6.1. Простая ячеечная теория. Во всех ячеечных теориях предполагается, что каждая молекула большую часть времени находится внутри ячейки, границы которой определяются потенциалами соседних молекул. Для газа из жестких сфер отсюда следует, что $U^* = \infty$, ногда молекула находится на границе своей ячейки, и $U^* = 0$ в противном случае. Будем считать, что границы ячейки определяются плоскостями, проходящими под прямым углом через середины линий, соединяющих центр рассматриваемой молекулы с центрами соседних молекул, когда все молекулы покоятся в центрах своих ячеек, так что ячейки полностью без перекрытия заполняют объем системы.

а) Считая объем каждой молекулы пренебрежимо малым и молекулы идентичными, доказать, что конфигурационная свободная энергия

$$F^* = -kT \ln \frac{Q_N}{v^N}$$

для этой модели равна

$$F^* = NkT$$

и провести сравнение с моделью пдеального газа. Иметь в виду, что существует N !способов размещения N частиц по N ячейкам.

б) Преднолагая, что многогранную ячейку можно аппроксимировать сферой того же объема, радиус b которой определяется соотношением [4]/ з $b^3 \equiv v/N$, и что молекула диаметром σ не может подойти к границе на расстояние, меньпее $\sigma/2$, доказать справедливость выражения

$$F^* = NkT - 3NkT \ln \left[1 - \eta \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/2} \right] \tag{6.1.1}$$

где $\eta \equiv (\sqrt{2}\pi/6)^{1/3}$ и v_{d} - объем системы при максимальной плотности (плотная упаковка), $v_\sigma \equiv N\sigma^3/\sqrt{2}$.

в) Вывести уравнение состояния $p = p(v, T, N)$, соответствующее выражению для конфигурадионной свободной нергии, привденному в п. «б», и доказать, что пля изотермического модуля объемного сжатия $B_T \equiv -v(\partial p/\partial v)_T$ справедливо выражение

$$B_T = p \left[1 + \frac{1}{3} \eta \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \frac{pv}{NkT} \right]$$

Solution

а) Предположим, что каждая ячейка имеет средний размер v/N. Рассмотрим сначала некоторое частное размещение λ молекул по ячейгам п оцепим вклад $Q_N^{(\lambda)}$ от этого размещения в Q_N. Припишем N независимым радиус-векторам $\mathbf{r}_1, ..., \quad \mathbf{r}_N$ веса $\exp(-U^*/kT)$, обращающиеся в нуль всякий раз, как только $\mathbf{r}_i$ выходит за пределы ячейки, предназначнной для молекулы i. Ноэтому $Q_N^{(\lambda)}$ распадается на отдельные интегралы, каждый из которых берется по ячейке объемом v/N:

$$Q_N^{(\lambda)} = \left(\int\limits_{v/N} d\mathbf{r}_1\right)\left(\int\limits_{v/N} d\mathbf{r}_2\right)\cdots\left(\int\limits_{v/N} d\mathbf{r}_N\right) = \left(\frac{v}{N}\right)^N$$

Существует N !таких размещений, исключающих многогратное заполнение, поэтому

$$Q_N = \sum_\lambda Q_N^{(\lambda)} = N!\left(\frac{v}{N}\right)^N$$

откуда

$$\frac{Q_N}{v^N} = \frac{N!}{N^N}$$

пспользуя формулу Стирлинга, получаем

$$\frac{Q_N}{v^N} = e^{-N}$$

что прямо приводит к искомому результату.
В случае идеального газа весъ объем системы достуден каждой молекуле, т. . $\exp(-U^*/kT) = 1$ для всех значний каждого $\mathbf{r}_i$ Тогда $Q_N = v^N$ п $Z^* \equiv Q_N/v^N = 1$, в сплу чего $F^* = U^* = 0$. Разность значений F^* для ячеечной модели и идеального газа соответствует конфигурационной энтропии $S^* = -Nk$ ячеечной модели. Это так называемая коллективная эжтропия [1]), которую могла бы прпобрести система и в ячеечной модели, если бы был разршн свободный обмн молекулами между ячейками, т. е. было бы возможно многократное заполнение ячеек.
б) Так как $U^* = \infty$, когда молекула выходит за пределы гравиц своей ячейки, то ее центр не может приблизиться п границе
[1]) См. работу [3].
ячейки на расстояние, меньшее $\sigma/2$. Средний объем v_f, доступный центру молекулы (так называемый свободный объем в расчете на молекулу), равен

$$v_j = \frac{4}{3}\pi\left(b - \frac{1}{2}\sigma\right)^3$$

Но $^4/_4\pi b^3 \equiv v/N$ и $\sigma^3 \equiv V\sqrt{2}\,(v_\sigma/N)$, поэтому

$$v_f = \frac{1}{N}\left[v^{1/3} - \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3}\left(\frac{1}{8}\sqrt{2}\right)^{1/3} v_\sigma^{1/3}\right]^3 =$$
$$= \frac{1}{N}\left(v^{1/3} - \eta v_\sigma^{1/3}\right)^3 = \frac{v}{N}\left[1 - \eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^3.$$

В соответствии с п. «а"

$$Q_N = N! v_f^N = N!\left(\frac{v}{N}\right)^N\left[1 - \eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{3N}$$

откуда

$$\frac{Q_N}{v^N} = N! N^{-N}\left[1 - \eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{3N}$$

что и дает искомый результат.
в) Из результата іл. "б» имеем

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial v}\right)_{\mathrm{T}} = -3NkT\frac{\eta}{3v}\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\left[1 - \eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{-1}$$

следовательно,

$$p^* = \frac{NkT}{v}\eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\left[1-\eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{-1}$$

$$p = p^* + p_{\text{транс}} = \frac{NkT}{v}\left\{\eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\left[1-\eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{-1}+1\right\}$$

и

$$pv = NkT\left[1-\eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{-1}$$

Чтобы получить изотермический модуль объемного сжатия, продифференцируем обе стороны этого соотношения по v при постоянной температуре T:

$$\begin{aligned} p + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T &= -NkT\left[1-\eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{-2}\frac{\partial}{\partial v}\left[1-\eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right] = \\ &= -pv\left[1-\eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{-1}\left[-\eta v_\sigma^{1/3}\left(-\frac{1}{3}v^{-4/3}\right)\right] = \\ &= -p\left[\frac{1}{3}\eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]\left[1-\eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$-v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = p\left\{1+\left[\frac{1}{3}\eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]\left[1-\eta\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{-1}\right\}$$

откуда получается пскомый результат. Из сказанного выше ясно, что для рассматриваемой модели B_T в пределе большого объема v приближается к соответствующему значению для идеального газа. Когда отношение v/v_σ стремится к единице, значения $B_{\text{т}}$ лежат в области, соответствующей экспериментальным значениям, полученным для твердых тел, а не для газов и жидностей.

6.2. В ячеечной теории Гирифельдера для твердых сфер предполагдется, что ячейка представляет собой многогранник, вершины которого совпадант с центрами соседних молекул, причем последние покоятся в центрах своих собственных ячеек и расположены на расстоянии a друг от друга в плотно упакованной структуре. Далее предполагается, что такую ячейку приближенно можно заменить сферой радиусом a и что расстояние центра молекулы от границы не может быть меньше σ[1]).

а) Выбирая $a^3 \equiv \sqrt{2}(v/N), \sigma^3 \equiv \sqrt{2}\,(v_\sigma/N)$ (случай плотной упаковки), доказать, что конфигурационная энтрония равна

$$S^* = -Nk + 3Nk\ln\left[1-\left(\frac{v_0}{v}\right)^{1/3}\right]$$

Сравнить это выражение с конфитурационной энтропией, полученной в задаче 6.1, п. «б». [У к а з а н и е: Необходимо принять во внимание тот факт, что такой способ определения ячеек ведет к мнотократному перетрытию, поэтому каждый элемент объема учитывается более одного раза.]

б) Представить коффициент теплового расширения и изотермическую сжимаемость

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad K_{\text{T}} \equiv -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

(см. задачу 1.4) как функции переменных (T, v) и (p, v) соответственно п сравнить эти выражения с теми же величинами, определенными с помощью уравнения состояния, полученноо в задаче 6.1, п. «в».

Solution

а) Величина $v_f = (4\pi/3)(a-\sigma)^3$ представляет собой объем, внутри которого может двигаться цептр молекулы. При

$$a \equiv \sqrt[6]{2}\left(\frac{v}{N}\right)^{1/3}, \quad \sigma \equiv \sqrt[6]{2}\left(\frac{v_\sigma}{N}\right)^{1/3}$$

имеем

$$Nv_f = \sqrt{32}\cdot\frac{1}{3}\pi\left(v^{1/3}-v_\sigma^{1/3}\right)^3$$

[1]) См. работу [4].

Как и в задаче 6.1,

$$Q_N = N! v_f^N, \quad \frac{Q_N}{v^N} = N! N^{-N} \left(\frac{N v_f}{v} \right)^N$$

поэтому

$$F^* = NkT \left[1 - \ln \left(v^{1/3} - v_\sigma^{1/3} \right)^3 + \ln v - \ln \left(\sqrt{32} \frac{1}{3} \pi \right) \right]$$

Чтобы получить пскомый результат, мы должжы избавиться от члена

$$-NkT \ln \left(\sqrt{32} \cdot \frac{1}{3} \pi \right)$$

В плотноупакованной структуре многогранные ячейки, опрдляемые 12 соседними центрами, очевидно, имеют четырехкратное перекрытие. Однако фактическое значение равно 5,92 ; различие обусловлено использованной ашпронсимацией, т. е. заменой многогранников сферами, что приводит к увеличению перекрытия. Потому нормированная конфигурационная свободная энергия равна

$$F^* = NkT \left\{ 1 - 3 \ln \left[1 - \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right] \right\}$$

и искомый рзультат непосредственно следует из соотношения $S^* = -\left(\partial F^* / \partial T\right)_v$.
Из выражения (6.1.1) имем

$$S^* = -Nk \left\{ 1 - 3 \ln \left[1 - \eta \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right] \right\}$$

Единственное различие между этими выражениями заключается в значении коэффициента η, возрастающего от 0,905 до 1,0, когда перекрытие мжду соседними ячейками становится больше нуля.
б) Проще всего рассмотреть общее уравнение состояния для обеих моделей, записанное в следующем виде:

$$p = \frac{NkT}{v} \left[1 - \eta \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right]^{-1}$$

илі

$$v - \eta v_\sigma^{1/3} v^{2/3} = \frac{NkT}{p}$$

Дифференцирование по v дает

$$1 - \frac{2}{3} \eta \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} = \frac{Nk}{p} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p$$

откуда

$$\alpha_\rho \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{Nk}{pv} \left[1 - \frac{2}{3} \eta \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right]^{-1}$$

подставляя значение pv из уравнения состояния, получаем

$$\alpha_p = \frac{1}{T} \left[1 - \eta \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right] \left[1 - \frac{2}{3} \eta \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right]^{-1}$$

Аналогично

$$K_T = \frac{NkT}{vp^2} \left[1 - \frac{2}{3} \eta \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right] =$$
$$= \frac{1}{p} \left[1 - \eta \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right] \left[1 - \frac{2}{3} \eta \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right]^{-1}$$

Ясно, что при заданных T и v величина p возрастает и α_p и K_T убывают с ростом η.
6.3. В туннельных теориях для газа из твердых сфер правильно упакованные многогранные ячейки предыдущей задачи заменяются шестиугольными призмами, или туннелями, которые расположены параллельно и образуют двумерную решетку. Продольные движения сфер в соседних туннелях считаются взаимно независимыми, а поперечное движение каждой сферы ограничивается только очертаниями туннеля. Туннельная теория Баркера [5] аналогична ячеечной теории (задача 6.2): пошеречное сечение туннеля представляет собой шестиугольник, вершинами которого являются центры соседних туннелей. Предполагается, что пошеречное сечевие можно ашшоосимировать кругом радиусом b, где b - расстояние между дентрами в двумерной решетке, и что $U^* = \infty$, когда центр молекулы

приближается на расстояние σ к границе туннеля.
а) Записать конфигурадионный интеграл для поперечного движения, выразив его через свободную площадь a_f в расчете на одну молекулу. Для движения, параллельного осп туннеля (продольное движение), задача сводится к соответствующей задаче для M твердых сфер диаметром σ, дентры которых лежат на прямой (оси туннеля), причем среднее расстояние с между молекулами шревышает диаметр σ; общая длина такой дешочки молекул равна cM. Если ноложения дентров сфер i, j определяются значениями x_i, x_j, то $U^* = \infty$ при $|x_i - x_j| < \sigma$. Конфигурационный интеграл Q_M для одного туннеля равен

$$Q_M = M^M (c - \sigma)^M$$

Используя это выражение, найти Q_N для K-туннельной модели, где $N \equiv MK$. Вывод выражения для Q_M см. в задаче 9.3.
б) Для заданной величины v/N только один из параметров b и c может изменяться независимо, но отношение b/c может иметь любое положительное значение, совместимое с условием $b, c > \sigma$; таким образом, величина Q_N должна быть максимизирована по параметру b/c. Показать, что такая максимизация приводит к выражению

$$\ln \frac{Q_N}{v^N} = 3N \ln \left[1 - \sqrt[6]{\frac{3}{2}} \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right]$$

где, как и в предыдущей задаче, $v_\sigma \equiv N\sigma^3/\sqrt{2}$.
в) Обсудить общие особенности уравнений состояний, приведенных в задачах 6.1 – 6.3.

Solution

а) Существует, очевидно, $N!/(M!)^K$ сшособов размещений N молекул по K наборам из M молекул в каждом; таким образом, рассуждая совершенно так же, как в задаче 6.2, п. «а», потучаем

$$Q_N(\text{ поперечн. }) = a_f^N \frac{N!}{(M!)^K}$$

откуда

$$Q_N = [a_f N (c - \sigma)]^N \tag{6.3.1}$$

б) Площадь шестиугольника со стороной b равна $1/2\sqrt{3^3}b^2$, поэтому объем туннеля равен $1/2\sqrt{3^3}b^2cM$, а объем N/M туннелей равен $1/2\sqrt{3^3}b^2cN$; здесь существует трехкратное перекрытие, поэтому

$$\frac{v}{N} = \frac{1}{2}\sqrt{3} b^2 c \equiv \alpha b^2 c \tag{6.3.2}$$

Полагая $a_f = \pi(b - \sigma)^2$, получаем

$$Q_N = \left[\pi N (b - \sigma)^2 (c - \sigma) \right]^N \tag{6.3.3}$$

Подставим сюда значение c, найденное из соотношения (6.3.2); это дает

$$Q_N = \left[\pi N (b - \sigma)^2 \left(\frac{v}{N a b^2} - \sigma \right) \right]^N$$

Удобнее максимизировать величину $\ln Q_N$, а не Q_N:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial b} \right)_v = \frac{2N}{b - \sigma} - N \left(\frac{v}{N\alpha b^2} - \sigma \right)^{-1} \frac{2v}{N\alpha b^3}$$

Это выражение обращается в нуль, когда

$$b - \sigma = b - \frac{N\alpha b^3 \sigma}{v}$$

или $N\alpha b^3 \sigma / v = \sigma$, откуда $\alpha b^3 = v/N$. Но $v/N = \alpha b^2 c$, поэтому величина $\ln Q_N$ имеет экстремум при $b = c$. Вычисление второй производной показывает, что экстремум представляет собой максимум. Тогда

$$Q_N = (\pi N)^N (b^* - \sigma)^{3N} = \left[\pi N b^{*3} \left(1 - \frac{\sigma}{b^*} \right)^3 \right]^N$$

Далее,

$$b^* = \left(\frac{v}{N} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{\alpha} \right)^{1/3}, \quad \sigma \equiv \left(\frac{v_\sigma}{N} \right)^{1/3} \sqrt[6]{2}$$

поэтому

$$\frac{\sigma}{b^*} = \left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3} \cdot \frac{\sqrt[6]{2}}{\sqrt[3]{2}} \sqrt[6]{3} = \left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3} \sqrt[6]{\frac{3}{2}}$$

и

$$b^{*3} = \frac{v}{N}\frac{1}{\alpha}$$

откуда

$$\ln \frac{Q_N}{v^N} = N \ln \pi + N \ln \frac{2}{\sqrt{3}} + 3N \ln \left[1 - \sqrt[6]{\frac{3}{2}} \left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]$$

Искомый результат получаем, исключая отсюда член $N \ln(2\pi/\sqrt{3})$, обусловленный нешравильной нормировкой (см. решение задачи 6.2, п. «а»). Заметим, что в этой модели учитывается коллективная нтропия; это связано с тем, что при суммировании величин Q_M молекулы могут занимать любое положение внутри своего туннеля.

в) Дифференцируя $\ln\left(Q_N/v^N\right)$ по v при постоянной темдературе T, находим

$$p^* = \frac{NkT}{v}\eta \left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3} \left[1 - \eta \left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{-1}$$

и поэтому для полного давления имеем

$$pv = NkT \left[1 - \sqrt[6]{\frac{3}{2}} \left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{-1}.$$

Это уравнение состояния относится к числу уравнений типа

$$pv = NkT \left[1 - \eta \left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right]^{-1}$$

Три уравнения состояния в задачах $6.1 - 6.3$ отличаются тольно значениями шараметра η, кото рый зависит от стешени перекрытия соседних ячеек или туннелей. Отношение v_0/v входит в степени $1/3$, шоскольку радиальное смещение молекул ограничивается величиной, имеющей размерность длины.

6.4. Теория со салаженным потенциалом. Предположим, что взаимодействие молекул в задаче 6.2 описывается сферически симметричным шотендиалом $\varphi(r)$:

$$\begin{aligned} &\varphi(r) \to \infty \text{ при } r \to 0, \\ &\varphi(r) \to 0 \quad \text{при } r \to \infty \\ &\varphi(r) < 0 \quad \text{нри } \sigma < r < \infty \end{aligned}$$

и что конфигурационная энергия равна сумме потенциалов взаимодействия всех пар молекул без учета дополнительных вкладов от груш, содержащих более двух молекул, т. е.

$$U^* = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi\left(r_{ij}\right)$$

Конфигурационная энергия $\omega(s)$ молекулы в ее ячейке, очевидно, отрицательна, когда молекула расположена в дентре ячейки, и возрастает с увеличением радиального смещения от центра ячейки, достигая бесконечности, когда это смещение становится равным расстоянию a между ближайыими соседями.

В теории со сглаженным потенциалом или шрямоугольной потендиальной ямой $\omega(s)$ ашшроксимируется выражением

$$\begin{aligned} &\omega = \omega_0, \quad 0 < s < (a - \sigma) \\ &\omega = \infty, \quad (a - \sigma) < s \end{aligned}$$

где $\omega_0 = \omega_0(a)$ - конфигурационная энергия молекулы, покоящейся в дентре ячейки, а σ определяется из условия $\varphi(\sigma) = 0$.

а) Пусть z - координачионное число ячейки решетки, т. е. число соседей данной молекулы, с которыми она соприкасается при $a = \sigma$. Координадионное число z имеет максимальное значение, равное 12, для гранедентрированной кубической и плотноушакованной гексагональной решеток.

Пусть

$$\varphi(r) = 4\varepsilon^* \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

где -8* - минимальное значение парного потендиала, соответствующее $r = r^* = \sqrt[6]{2\sigma}$. Доказать, что при учете взаимодействия только ближайших соседей конфигурационная энергия ошисывается выражением

$$U^* = 2zN\varepsilon^* \left[\left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^4 - \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^2 \right]$$

если для какой-либо молекулы $s_i < (a - \sigma)$, и что

$$U^* = +\infty$$

в противном случае; величина v_σ имеет такой же смысл, как и и в предыдущей задаче.
б) Получить явное выражение для $Q_N = Q_N(v, T)$ в этой теории и доказать, что уравнение состояния имеет вид

$$pv = NkT \left[1 - \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right]^{-1} + 4zN\varepsilon^* \left[2 \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^4 - \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^2 \right]$$

в) Доказать, что уравнение состояния, приведенное в п. «б», предсказывает «конденсацию», т. е. возможность одновременного существования устойчивых фаз с высокой и низкой плотностью при данных давлении и температуре. Заметим, что для равновесия двух фаз достаточно, но не необходимо условие, чтобы уравнение состояния имело два вещественных корня v для $p = 0$ в некоторой области значений T.

Solution

а) Из постулированной модели следует, что U^* имеет только два додустимых значения: $U^* = N\omega_0$ и $U^* = \infty$. В первом случае, соответствующем

$$s_i < (a - \sigma), \quad i = 1, 2, ..., N$$

U^* имеет такое же значение, как и тогда, когда каждая молекула находится в центре ячейки, т. е. все $r_{ij} = a$. Следовательно, $\omega_0 = 1/2z\varphi(a)$, где

$$\varphi(a) = 4\varepsilon^* \left[\left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 \right] = 4\varepsilon^* \left[\left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^4 - \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^2 \right]$$

откуда

$$\omega_0 = 2z\varepsilon^* \left[\left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^4 - \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^2 \right]$$

б) Так как ячейка ограничена бесконечным нотендиальным барьером при $s_i = a - \sigma$, свободный объем, как и в задаче 6.2, п. «а», описывается выражением $v_f = 4/3\pi(a - \sigma)^3$, где $a \equiv \equiv \sqrt[6]{2}(v/N)^{1/3}$, $\sigma \equiv \sqrt[6]{2}\,(v_\sigma/N)^{1/3}$. Тогда

$$Nv_f = \frac{4\sqrt{2}\pi}{3N} \left(v^{1/3} - v_\sigma^{1/3} \right)^3$$

$$Q_N = N! \left(v_f \right)^N \exp\left(-\frac{N\omega_0}{kT} \right)$$

и

$$\ln \frac{Q_N}{v^N} = -N + 3N \ln \left[1 - \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right] - \frac{2zN\varepsilon^*}{kT} \left[\left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^4 - \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^2 \right]$$

где мы отбросили член $1/3\sqrt{32}\pi$, обусловленный перекрытием. Дифферендируя по v при постоянной температуре T и прибавляя $p_{\text{транс}}$, получаем (ср. задачу 6.3, п. «в»)

$$p = \frac{NkT}{v} \left[1 - \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right]^{-1} + 2zN\varepsilon^* \left(4\frac{v_\sigma^4}{v^5} - 2\frac{v_\sigma^2}{v^3} \right)$$

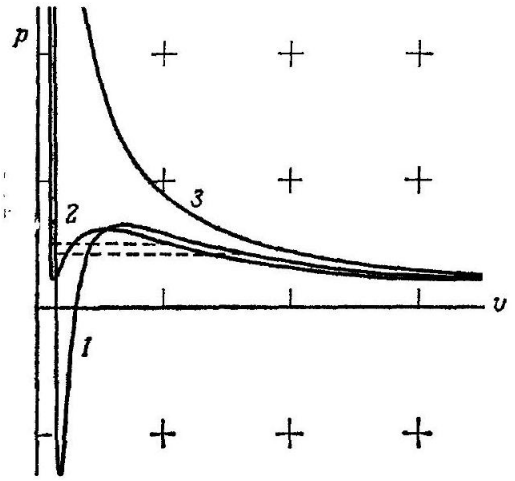
откуда следует искомый результат.
в) Положим $p = 0$ в полученном уравнении состояния; это дает

$$\left[1 - \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^{1/3} \right]^{-1} = \frac{4z\varepsilon^*}{kT} \left[\left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^2 - 2 \left(\frac{v_\sigma}{v} \right)^4 \right]$$

В результате подстановки $y = v_0/v_t$ это уравнение преобразуется к впду

$$y^2 \left(1 - 2y^2 \right) \left(1 - y^{1/3} \right) = \frac{kT}{4z\varepsilon^*}.$$

Очевидно, существует такая область $0 < T < T'$, в которой имеются два вещественных корня в интервале $0 < y < 1/\sqrt{2}$, в то время как для $T > T'$ вещественных корней не существует.



Фиг. 6.4.1. Сравнение уравнений Ван-дерВаальса и Дитеричи для двух веществ с близкими значениями давления пара (пунiтирные линии).
Кривая 1 соответствует уравнению состонния Ван-дер-Ваальса, 2 - уравнению Дитеричи, - уравнению состояния идеального гава. Давление ппара найдено по правилу равных млощадей; см. задачу 7.5, пг. «б», и фиг. 11.14.1.
Заметим, что аналогичными свойствами обладает уравнение Ван-дер-Ваальса (см. задачу 1.11, II. «а»); уравнение состояния Дитеричи

$$p = \frac{RT}{v-b}\exp\left(-\frac{a}{RTv}\right)$$

не имеет вещественных корней для v при $p = 0$, но тем не менее предсказывает коиденсацию. Различие этих двух случаев иллюстрируется кривыми на фиг. 6.4.1.
6.5. Дырочная теория. Вместо того чтобы учитывать изменение полного объема шутем изменения радиуса ячейки, рассмотрим ансамбль, состоящий из ячеек фиксированного объема, которые могут быть либо заняты, либо свободны. Для $N_s^{\text{моле-}}$ кул, распределенных по $N + N_0$ ячейкам с плотной ушаковкой, нолный объем (ср. задачу 6.1) определяется выражением

$$v = \frac{(N+N_0)\,a^3}{\sqrt{2}} = v_a\frac{N+N_0}{N}, \qquad \text{где } v_a \equiv \frac{Na^3}{\sqrt{2}}$$

здесь, как и в предыдущих задачах, a - параметр решетки. Предполагается, что существенно только притяжение ближайших соседей и что в пределах свободного объема v_f конфигурадионная энергия в расчете на ячейку везде имеет значение, соответствующее случаю, когда молекула находится в дентре ячейки Iт. е. $1/2\varphi$ (а) на каждого из «дартнеров» в паре], тогда как вне v_f она равна $+\infty$.
а) Показать, что конфигурационный интеграл в этой теории имеет следующий общий вид:

$$Q_N = \sum_\lambda \left[\prod_{i=1}^{N} v_f(i,\lambda)\right]\exp\left[-\frac{Nz\lambda\varphi(a)}{2kT}\right]$$

где z_λ - среднее число занятых ячеек, соседних с данной занятой ячейкой в конфигурации λ (т. е. в одном из возможных размещений N молекул по $N + N_0$ ячейкам).
б) Предполагая, что величины z_λ п $v_f(i,\lambda)$ можно заменить их средними значениями по всем конфитурадиям и что найденное таким образом среднее значение v_f не зависит от нолной плотности, т. е. является функцией только параметра решетки a, установить правильность следующего уравнения состояния:

$$p = \frac{NkT}{v_a}\left[-\ln\left(1-\frac{v_a}{v}\right) + \frac{z\varphi(a)}{2kT}\left(\frac{v_a}{v}\right)^2\right]$$

где z - координадионное число решетки.
в) Установить приближенный вид этого уравнения состояния при $v/v_a \gg 1$ и сравнить его с уравнением Вап-дер-Ваальса (см. задачу 1.11, п. «а») и с уравнением состояния, приведенным в задаче 6.4, . «б».
г) Показать, что уравнение состояния, приведенное в п. «б», предсказывает существование двухфазной области; метод задачи 6.4, п. «в» в этом случае не подходит вследствие существования логарифмического члена; вместо этого следует использовать условие $(\partial p/\partial v)_T = 0$, при котором наличие двух вещественных корней уравнения состояния обесцечивает разделение фаз.

Solution

а) В соответствии с предположением о постоянном значении потендиала в пределах свободного объема $v_f(i,\lambda)$ для i-й молекулы в конфигурации λ мы можем вынести из-под интеграла выражение для конфигурадионной энергии $U_\lambda^* = z_\lambda \varphi(a) N/2kT$. Как и в решении задачи 6.1, г. «а», для конфигурации λ каждое интегрирование шо $d\mathbf{r}_i$ дает $v_f(i)$. В таком случае

$$Q_N^{(\lambda)} = \exp\left[-\frac{N z_\lambda \varphi(a)}{2kT}\right] \prod_{i=1}^{N} v_f(i,\lambda)$$

откуда следует искомый результат.
б) В выражении для Q_N ноложим $v_f(i,\lambda) = v_f$ и выберем среднее координационное число для каждой конфигурации таким, чтобы оно было одинаковым для всех конфигураций: $z_\lambda = z = 2N/(N+N_0)$. Тогда

$$Q_N = v_f^N \exp\left[-\frac{2N^2\varphi(a)}{2(N+N_0)kT}\right] \sum_\lambda 1$$

Число способов расшределения N молекул по $N+N_0$ ячейкам, очевидно, равно $(N+N_0)!/(N_0!)$, и, так как $N+N_0 = Nv/v_a$, имеем

$$Q_N = \frac{(Nv/v_a)!}{(Nv/v_a - N)!} v_f^N \exp\left[-\frac{zNv_a\varphi(a)}{2kTv}\right]$$

Возьмем логарифм этого выражения и воспользуемся формулой Стирлинга; производя упрощения, получаем

$$\ln\frac{Q_N}{v^N} = \frac{Nv}{v_a}\ln\frac{Nv}{v_a} - \left(\frac{Nv}{v_a} - N\right)\ln\left(\frac{Nv}{v_a} - N\right) + N\ln\frac{v_f}{v} - \frac{zNv_a\varphi(a)}{2kTv} - N$$

$$kT\ln\frac{Q_N}{v^N} = NkT\left[\frac{v}{v_a}\ln\frac{v}{v_a} - \left(\frac{v-v_a}{v_a}\right)\ln\left(\frac{v-v_a}{v_a}\right) + \ln\frac{Nv_f}{v} - \frac{zv_a\varphi(a)}{2kTv} - 1\right]$$

Дифференцируя шо v шри постоянном значении T, находим

$$p^* = \frac{NkT}{v_a}\left[\ln\frac{v}{v-v_a} - \frac{v_a}{v} + \frac{z\varphi(a)}{2kT}\left(\frac{v_a}{v}\right)^2\right] = \frac{NkT}{v_a}\left[-\ln\left(1-\frac{v_a}{v}\right) + \frac{z\varphi(a)}{2kT}\left(\frac{v_a}{v}\right)^2 - \frac{NkT}{v}\right]$$

Прибавляя $p_{\text{травс}}$ приходим к искомому результату.
в) Разложим логарифмический член в уравнении состояния, сохраняя вторую степень отнотения v_a/v, так как она содержится во втором основном члене; в результате получаем

$$pv = NkT\left(1+\frac{v_a}{2v}\right) + \frac{Nz_\varphi(a)}{2}\frac{v_a}{v} \approx \approx NkT\left(1-\frac{v_a}{2v}\right)^{-1} + \frac{Nz\varphi(a)}{2}\frac{v_a}{v}$$

Вспомним, что для парного потендиала типа приведенного в задаче 6.4 величина $\varphi(a)$ обязательно является отридательной. Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса в соотвтствующей форме:

$$pv = RT\left(1-\frac{b}{v}\right)^{-1} - \frac{a}{v}$$

Таким образом, результат статистической теории формально совпадает с ревультатом, полученным путем эмширической модификации уравнения состояния идеального газа.

Сравним это уравнение состояния с полученным в задаче 6.4, п. «б». Форма первого члена рассматриваемого уравнения наводит на мысль о втором классе уравнений состояния, аналогичных получаемым в ячеечной теории. Отличие состоит лишь в том, что показатель стешени у величин v_σ/v равен единице, а не 1/3. Можно также построить модели, для которых ноказатель равен 2/3. Таким образом, определение v_f через радиус дает член $(v_\text{a}/v)^{1/3}$, определение через поперечное сечение дает член $(v_\sigma/v)^{2/3}$, а через объем член $(v_\sigma/v)^1$ [6]. В пределе низкой плотности член, отвечающий энергии сцешления в уравнении состояния в задаче 6.4, i. «б», принимает вид $-a/v^2$ вместо $-a/v$ в дырочной

теории. Таким образом, можно построить семейство уравнений состояния, имеющих такое же «теоретическое» обоснование, как и уравнение Ван-дерВааль ьса (ср. задачи 9.7, 9.17 и 11.12 – 11.15).
г) Дифференцируя по объему уравнение состояния, приведенное в п. «б», получаем

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{NkT}{v_a}\left[\frac{z\varphi(a)}{kT}\frac{v_a^2}{v^3} - \frac{v_a}{v^2 - v_a v}\right]$$

Это выражение равно нулю при

$$v^2 + \frac{v_a z\varphi(a)}{kT}v + \frac{v_a^z z\varphi(a)}{kT} = 0$$

Последнее уравнение имеет два вещественных корня при $T < < -z\varphi(a)/4k$ и два мнимых кор в противном случае; вещественные корни совнадают при $T = -z\varphi(a)/4k$. Геометрическое место точек, соответствующих вещественным корням, является границей области, внутри которой одна фаза неустойчива, а величина $-z\varphi(a)/4k$ определяет критическую температуру, выше которой фазовая неустойчивость отсутствует.

13.18.2 Problems about Investigating Equations of State of Liquids

6.6. Жидкость Ван-дер-Ваальса (I). Уравнение состояния Вандер-Ваальса обычно задисывается для 1 моля:

$$\left(p + \frac{a}{\bar{v}^2}\right)(\bar{v} - b) = RT$$

где $R \equiv N_0 k$ (N_0 - число Авогадро) и $\bar{v}$ - молярный объем ($v \equiv N_0 v/N$). Это простейшее явное уравнение состояния, позволяющее качественно описывать наблюдаемое поведение газов и их смесей при фазовых переходах [6].
а) Используя методы, о которых говорилось во введении к настоящей главе (см. 6.0), доказать, что для 1 моля газа, подчи няющгося этому уравнению состояния, справедливы соотношенння

$$U^* = -\frac{a}{\bar{v}}$$
$$H^* = -\frac{2a}{\vec{v}} + RT\frac{b}{\bar{v} - b}$$
$$F^* = -\frac{a}{\vec{v}} + RT\ln\frac{\bar{v}}{\bar{v} - b}$$
$$G^* = -\frac{2a}{\bar{v}} + RT\frac{b}{\bar{v} - b} + RT\ln\frac{\bar{v}}{\bar{v} - b}$$

Определить соответствующие экстенсивные величины.
б) В задаче 1.8, п. «а», было доказано соотношение

$$C_p - C_v = \frac{Tv\alpha_p^2}{K_T}$$

где

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad K_T \equiv -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Таким образом, величина $C_p - C_v$ полностью задается уравнением состояния. Используя простую модификадию метода, примененного в п. «а", доказать, что для 1 моля газа Ван-дер-Ваальса

$$C_p^* = C_p^* - C_v^* = \frac{2aR(\bar{v} - b)^2}{\bar{v}^3 RT - 2a(\bar{v} - b)^2}$$

Следует иметь в виду, что, тогда как C_v^* ошределяется соотношением $C_v^* \equiv (\partial U^*/\partial T)_o$, для теплоемкости C_p^* имеем $C_p^* \equiv (\partial H^*/\partial T)_p$. Чтобы обойти трудности, связанные с тем, что p рассматривается не как независимая переменная, целесообразно воспользоваться тождеством, приведенным в задаче 1.1, п. «а»:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -1$$

Решение
а) Проще всего сначала определить значение F^*, а затем использовать соотношения $G^* \equiv F^* + p^*\bar{v}$, $U^* = F^* + TS^*$ и т. д. для нахождения остальных термодинамических нотенциалов; однако все четыре потенциала могут быть найдены и независимо. Из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса (ВдВ) имеем

$$p^*(\text{ВВ}) = RT\left(\frac{1}{\bar{v}-b} - \frac{1}{\bar{v}}\right) - \frac{a}{\bar{v}^2}$$

и

$$F^*(\text{ВВ}) = -RT\int\limits_{\infty}^{\bar{v}}\left(\frac{1}{\bar{v}-b} - \frac{1}{\bar{v}}\right)d\bar{v} - \frac{a}{\bar{v}}$$

так как $F^*(\bar{v}=\infty) = F^*_{\text{ид}} = 0$. Следовательно,

$$F^*(\text{ВВ}) = RT\ln\frac{\bar{v}}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}}$$

Поскольку $S^* \equiv -\left(\partial F^*/\partial T\right)_v$, имеем

$$S^*(\text{ВВ}) = -R\ln\frac{\bar{v}}{\bar{v}-b}, \quad U^*(\text{ВВ}) = \left(F^* + TS^*\right)_{\text{Вдв}} = -\frac{a}{v}$$

Аналогично

$$G^*(\text{ВВ}) = RT\ln\frac{\bar{v}}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}} + RT\frac{b}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}}$$
$$H^*(\text{ВВ}) = -\frac{a}{\bar{v}} + RT\frac{b}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}}$$

С другой стороны, поскольку

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

(см. задачу 1.9, п. «а»), имеем

$$U^* = \int\limits_{\infty}^{\bar{v}}\left[-p^*_\xi + T\left(\frac{\partial p^*_\xi}{\partial T}\right)_v\right]d\bar{v}$$

Для газа Ван-дер-Ваальса

$$-p^* + T\left(\frac{\partial p^*}{\partial T}\right)_v = -RT\left(\frac{1}{\bar{v}-b} - \frac{1}{\bar{v}}\right) + RT\left(\frac{1}{\bar{v}-b} - \frac{1}{\bar{v}}\right) + \frac{a}{\bar{v}^2}$$

и

$$U^*(\ \text{В}B) = -\frac{a}{v}$$

Выражение для $(\partial H/\partial v)_T$ получается из следующих равенств:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

которые приводят к соотношению

$$\left(\frac{\partial H}{\partial v}\right)_T = \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

Отсюда, применяя равенство

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -1$$

получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial v}\right)_T = v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

и, следовательно,

$$H^*_\xi = \int\limits_{\infty}^{\bar{v}}\left[\bar{v}\left(\frac{\partial p^*_\xi}{\partial \bar{v}}\right)_T + T\left(\frac{\partial p^*_\xi}{\partial T}\right)_v\right]d\bar{v}$$

Для газа Ван-дер-Ваальса

$$\bar{v}\left(\frac{\partial p^*}{\partial \bar{v}}\right)_T = \frac{2a}{\bar{v}^2} - RT\left[\frac{\bar{v}}{(\bar{v}-b)^2} - \frac{1}{\bar{v}}\right]$$
$$\bar{v}\left(\frac{\partial p^*}{\partial \vec{v}}\right)_T + T\left(\frac{\partial p^*}{\partial T}\right)_v = \frac{2a}{\bar{v}^2} - RT\left[\frac{\vec{v}}{(\bar{v}-b)^2} - \frac{1}{\bar{v}}\right] + RT\left(\frac{1}{\bar{v}-b} - \frac{1}{\bar{v}}\right) =$$
$$= \frac{2a}{\bar{v}^2} - RT\frac{b}{(\bar{v}-b)^2}$$

и

$$H^*(\text{ВВ}) = -\frac{2a}{\bar{v}} + RT\frac{b}{\bar{v}-b}.$$

В соответствии с решением задачи 1.24

$$\left(\frac{\partial G}{\partial v}\right)_T = v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

потому

$$G^*_{\text{Е}} = \int_\infty^v \bar{v}\frac{\partial p^*}{\partial \bar{v}}d\bar{v}$$

Для газа Ван-дер-Ваальса

$$G^*(\text{ВВ}) = -\frac{2a}{\bar{v}} - RT\int_\infty^{\bar{v}}\left[\frac{\bar{v}}{(\bar{v}-b)^2} - \frac{1}{\bar{v}}\right]d\bar{v} =$$
$$= -\frac{2a}{\bar{v}} - RT\int_\infty^{\bar{v}}\left[\frac{1}{\bar{v}-b} - \frac{1}{\bar{v}} + \frac{b}{(\bar{v}-b)^2}\right]d\bar{v} =$$
$$= -\frac{2a}{\bar{v}} + RT\ln\frac{\bar{v}}{\bar{v}-b} + RT\frac{b}{\bar{v}-b}$$

Соответствующие экстенсивные величины могут быть получены при помощи G^*, так как тот термодинамический потенциал содержит все три типа членов: 1) $2a/\bar{v} = 2an/v$; соответствующий экстенсивный член должен быть умножен на n, т. е. он равен $2an^2/v$.
2) $\ln\frac{\bar{v}}{\bar{v}-b} = \ln\frac{v}{v-nb}$,
3) $RT\frac{b}{\bar{v}-b} = RT\frac{nb}{v-nb}$.
Таким образом,

$$G^*(\text{ В В}) = -\frac{2an^2}{v} + nRT\ln\frac{v}{v-nb} + nRT\frac{nb}{v-nb}.$$

б) Величина $\int_\infty^v (\partial X/\partial v)_T dv$, используемая во введении (см. 6.0), дает зависящую от объема часть X. Если X не зависит от других переменных, как в случае величин $C_p - C_v$, то определение

$$X^*_\xi \equiv \int_\infty^v \left[\left(\frac{\partial X}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial X_{\text{иД}}}{\partial v}\right)_T\right]dv$$

сводится к соотношению

$$(C_p - C_v)^*_\xi = (C_p - C_v)_\xi - (C_p - C_v)_{\text{ид}}$$

Тешерь

$$C_p - C_v = \frac{vT\alpha_p^2}{K_T} = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

но в это выражение входит производная при постоянном давлении, как и в саму теплоемкость C_p. Этого можно избежать, производя подстановку

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{(\partial p/\partial T)_D}{(\partial p/\partial v)_T}$$

что приводит к соотношению

$$C_p - C_v = -\frac{T(\partial p/\partial T)_v^2}{(\partial p/\partial v)_T}$$

Для газа Ван-дер-Ваальса

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \partial T}\right)_0 = \frac{R}{\bar{v}-b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(\bar{v}-b)^2} + \frac{2a}{\bar{v}^3}$$

откуда

$$C_p - C_D = \frac{R^2 T}{(\bar{v}-b)^2}\left[\frac{RT}{(\bar{v}-b)^2} - \frac{2a}{\bar{v}^3}\right]^{-1} = R\left[1 - \frac{2a(\bar{v}-b)^2}{\bar{v}^3 RT}\right]^{-1}$$

Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_0 = \frac{R}{\bar{v}}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{\bar{v}^2}$$

откуда

$$C_p - C_v = R$$

и

$$\left(C_p^* - C_v^*\right)(\text{ВВ}) = R\left[1 - \frac{2a(\bar{v}-b)^2}{\bar{v}^3 RT}\right]^{-1} - R =$$
$$= R\left[\frac{2a(\bar{v}-b)^2}{\bar{v}^3 RT}\right]\left[1 - \frac{2a(\bar{v}-b)^2}{\bar{v}^3 RT}\right]^{-1}$$

Ясно, что

$$C_v^*(\text{ВВ}) = -\left[\frac{\partial(a/\bar{v})}{\partial T}\right]_v = 0.$$

[З а мечание: Методы, развитые в настоящей задаче, применимы к любым уравнениям состояния $\xi(p, v, T) = 0$, заданным в явном виде.]

6.7. Жидкость Ван-дер-Ваальса (II). «Жидкую» фазу газа Вандер-Ваальса шри температуре ниже точки кишения удобно определить при помощи условия $p = 0$, беря меньший из двух положительных корней для v. В настоящей задаче мы будем ошерировать только молярными величинами, потому будем опускать черту над буквой, указывающую «молярность" соответствующей величины.

а) Используя уравнение, приведенное в задаче 6.6, п. «а», представить молярный конфигурационный термодинамический потендиал G^* для жидкости Вап-дер-Ваальса при $p = 0$ как функцию температуры T, молярного объема жидкости v_l и параметра a. Используя приведенные переменные

$$\tau = \frac{T}{T_c}, \quad \varphi = \frac{v}{v_c}$$

где критическая темшература T_c и критический молярный объем v_c для газа Ван-дер-Ваальса (ср. задачу 1.11, п. «б») имеют следующие значения:

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad v_c = 3b$$

показать, что для жидкости Ван-дер-Ваальса

$$\frac{G^*}{RT} = -\frac{2}{Y(\tau)} - \ln Y(\tau) + \ln 2 - 1$$

где

$$Y(\tau) = 1 - \left(1 - \frac{32}{27}\tau\right)^{1/2}$$

б) Применить полученное выражение для G^*/RT к двум жидкостям Ван-дер-Ваальса, обозначенным через 0 и 1, при одинаковой приведенной темшературе τ и доказать, что

$$G_1^*(T) = f_1 G_0^*\left(\frac{T_\cdot^i}{f_1}\right)$$

где

$$f_1 = \frac{T_{c1}}{T_{c0}}$$

в) Показать, что аналогичные соотношения для конфигурационной энтальпии и молярного объема (при $p = 0$) имеют вид

$$H_1^*(T) = f_1 H_0^* \left(\frac{T}{f_1}\right)$$
$$v_{l1}(T) = h_1 v_{l0} \left(\frac{T}{f_1}\right)$$

где

$$h_{\mathbf{1}} \equiv \frac{v_{c1}}{v_{c0}}$$

Solution

а) При $p = 0$ уравнение состояния имеет вид $v/\ /\mathrm{i}\ -b) = a/RTv$. Это квадратное уравнение по v имеет два вещественных положительных корня для темшературур ниже некоторого ошределенного значения; меньший корень соответствует устойчивой фазе, для которой $(\partial p/\partial v)_T < 0$. Подставляя в выражение для G^*, данное в задаче 6.6, п. «а», вместо $v/(v - b)$ величину a/RTv в соответствии с уравнением состояния (так как a/RTv - более простая функдия v), получаем

$$G^*\left(v_l, T\right) = RT\left(-\frac{2a}{RTv_l} + \frac{a}{RTv_l} - 1 + \ln\frac{a}{(RTv_l}\right)$$

где v_l-мньший корень квадратного уравнения:

$$v_l = \frac{a}{2RT}\left[1 - \left(1 - \frac{4RTb}{a}\right)^{1/2}\right]$$

После преобразования к приведенным пременным это выражение принимает вид

$$\frac{v_l}{3b} = \frac{a}{6RTb}\left[1 - \left(1 - \frac{(32/27)T}{8a/27Rb}\right)^{1/2}\right]$$

или

$$\varphi = \frac{9}{16\tau}\left[1 - \left(1 - \frac{32}{27}\tau\right)^{1/2}\right]$$

или

$$\frac{a}{v_l RT} = \frac{2}{1 - [1 - (32/27)\pi]_!^{1/2}} \equiv \frac{2}{Y(\tau)}$$

Рассмотрим другие члены в выражении для $G^*\left(v_l, T\right)$; это дает

$$\ln\frac{a}{v_l RT} = \ln 2 - \ln\left[1 - \left(1 - \frac{32}{27}\tau\right)^{1/2}\right] \equiv \ln 2 - \ln Y(\tau)$$

Подстановка этих соотношений в выражение для $G^*\left(v_l, T\right)$ приводит к искомому результату.
б) При температуре T для вещества 1

$$\frac{G_1^*}{RT} = -\frac{2}{Y(\tau)} - \ln Y(\tau) + \ln 2 - 1$$

Чтобы приведенная температура была одинаковой, т. е. $\tau = T/T_{c1} = T'/T_{c0}$, мы должны рассматривать исследуемое вещество 0 при темшературе $T' = T/f_1$. Тогда

$$\frac{f_1 G_0^*}{RT} = -\frac{2}{Y(\tau)} - \ln Y(\tau) + \ln 2 - 1 = \frac{G_1^*}{RT}$$

откуда следует искомый результат.
в) Из задачи 6.6, п. «а», имеем для жидкости Ван-дер-Ваальса

$$H^* = -\frac{2a}{v} + \frac{RTb}{v - b} = -\frac{2a}{v} + \frac{RTv}{v - b_4} - RT$$

при $p = 0$ это выражение принимает вид

$$\frac{H^*}{RT} = -\frac{a}{v_l RT} - 1$$

Далее из п. «а» имеем

$$\frac{a}{v_l RT} = \frac{2}{Y(\tau)}$$

откуда

$$H_1^*(T) = \frac{2RT}{Y(\tau)} - RT$$

$$H_0^*(T') = \frac{2RT'}{Y(\tau)} - RT'$$

и

$$f_1 H_0^*\left(\frac{T}{f_1}\right) = \frac{2RT}{Y(\tau)} - RT = H_1^*(T)$$

Аналогично, так как

$$\varphi_l = \frac{9}{16} Y(\tau)$$

имем

$$v_{l1}(T) = v_{c1}\frac{9}{16\tau} Y(\tau)$$

$$v_{l0}\left(\frac{T}{f_1}\right) = v_{c0}\frac{9}{16\tau} Y(\tau)$$

и

$$h_1 v_{l0}\left(\frac{T}{f_1}\right) = v_{c1}\frac{9}{16\tau} Y(\tau) = v_{l1}(T)$$

Эти два соотношения наряду с доказанными в п. «б» справедливы для любой пары жидвостей, для которых справедливо одно и то же приведенное уравнение состояния, независимо от явного вида этих уравнений. Второе из них дает удобный метод проверки того, удовлетворяют ли в действительности две жидкости одному и тому же приведенному уравнению состояния, по крайней мере в области $p \sim 0$[8].
6.8. Закон соответственных состояний (I). Соотношения, доказанные в задаче 6.7, п. «б» и «в», можно получить, исходя непосредственно из конфигурационного интеграла [7]. Как показано в задачах 6.4, п. «в» и 6.5, п. «г», если выбрать межмолекулярный потендиал $\varphi(r)$ в виде

$$\varphi(r) = 4\varepsilon^* \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^m - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n\right], \quad m > n$$

то критическая температура T_c нешосредственно связана [2] с величиной ε^*/k, а критический объем $v_{\mathrm{c}} - \mathrm{c}\sigma^3$.
а) Рассматривая конфигурадионный интеграл Q_N в общем виде, показать, что если для двух веществ 1 и 0 потендиал $\varphi(r)$ имеет указанный выше вид, то шри $p = 0$

$$Q_N^{(1)}(T, N) = h_1^N Q_N^{(\mathrm{d})}\left(\frac{T}{f_1}, N\right)$$

где

$$f_1 \equiv \frac{T_{c1}}{T_{c0}} = \frac{\varepsilon_1^*}{\varepsilon_0^*}, \quad h_1 \equiv \frac{v_{c1}}{v_{c0}} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_0}\right)^3$$

[У к а а п и е: Рассмотреть некоторую определенную конфигурацию из N молекул i-го сорта, $\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N$, в объеме v_i и положить конфигурадионную энергию в этой конфигурадии равной

$$U^*(\lambda) = \frac{1}{2}\sum_{i,j} \varphi(r_{ij})$$

ср. задачу 6.4 .I
б) Показать, что шри $p = 0$ для 1 моля, т. е. при $N = N_0$, из результата, полученного в п. «а», вытекают соотношения

$$F_1^*(T, N_0) = f_1 F_0^*\left(\frac{T}{f_1}, N_0\right), \quad G_1^*(T, N_0) = f_1 G_0^*\left(\frac{T}{f_1} \quad N_0\right),$$

так же как при сравнении членов молярного уравнения состояния (ср. задачу 6.7, п. «б» и «в»).
в) Показать, что соответствующее соотношение для величины $F^\dagger$, определенной как сумма трансляционной и конфигурационной частей молярной свободной энергии, имеет вид

$$F_1^\dagger(T) = f_1 F_0^\dagger\left(\frac{T}{f_1}\right) - RT\ln h_1 - \frac{3}{2}RT\ln f_1 - \frac{3}{2}RT\ln\frac{M_1}{M_0}$$

где M_1 и M_0 - молекулярные веса рассматриваемых веществ, и, исходя из этого, доказать, что при $p = 0$

$$H_1^\dagger(T) = f_1 H_0^\dagger\left(\frac{T}{f_1}\right)$$

г) Обобщить эти соотношения на случай $p \neq 0$.

Solution

а) Любая шара молекул сорта 0, находящихся на расстояних r друг от друга, дает вклад в U_0^*, равный

$$\varphi_a(r) = 4\varepsilon_{0\cdot\{}^*\left[\left(\frac{\sigma_0}{r}\right)^m - \left(\frac{\sigma_0}{r}\right)^n\right]$$

Аналогично две молекулы сорта 1, находящиеся на расстоянии $r\sigma_1/\sigma_0$, дают в U_1^* вклад

$$\varphi_1\left(\frac{r\sigma_1}{\sigma_0}\right) = 4\varepsilon_1^*\left[\left(\frac{\sigma_0}{r}\right)^m - \left(\frac{\sigma_0}{r}\right)^n\right]$$

Тогда $\varphi_1\left(r\sigma_1/\sigma_0\right) = f_1\varphi_0(r)$.
Таким образом, если объемы, занятые N_0 молекулами сорта 0 и тем же числом молекул сорта 1, связаны между собой так, что в геометрически подобных конфигурадиях расстояния между молекулами во всех парах молекуд сорта 1 равны соответствующим расстояниям для всех пар молекул сорта 0, умноженным на σ_1/σ_0, то для этой конфигурации (λ)

$$U_1^*(\lambda) = f_1 U_0^*(\lambda)$$

Это условие, очевидно, означает, что при переходе от молекул сорта 0 к молекулам сорта 1 все размеры сосуда следует изменить в σ_1/σ_0 раз. Отсюда в свою очередь следует, что $v_1 = h_1 v_0$, или $v_0 = v_1/h_1$. Поэтому если система молекул сорта 1 определяется параметрами T, v, N, а система; молекул сорта 0 - параметрамищ $T/f_1, v/h_1, N$, то

$$\frac{U_1^*(v,\lambda,N)}{kTi} = \frac{U_0^*\left(v/h_1,\lambda,N\right)}{kT/f_1}.$$

Это соотношение справедливо для всех конфигураций, если соответствие между конфигурациями в двух системах можно считать взаимно однозначным. Так как Q_N имеет размерность v^N, то отсюда следует, что в данном случае

$$Q_N^{(\mathcal{N}}(v,T,N) = h_1^N Q_N^{(N}\left(\frac{v}{h_1},\frac{T}{f_1},N\right)$$

При $p = 0$ имеем $\varphi = \varphi(\tau)$ и $\tau_i = T/T_{c1} = \tau_2 = T/f_1 T_{c2}$. Поэтому

$$Q_N^W(T,N) = h_1^N Q_N^{(0)}\left(\frac{T}{f_1},N\right)$$

б) Из полученного результата непосредственно следут, что

$$\frac{Q_N^{(Q)}}{v^N} = \frac{h_1^N Q(0)}{v^N} = \frac{Q_N^{(N)}}{(v/h_1)^N}$$

откуда

$$F_1^*(T,N) = -kT\ln\frac{QN}{v^N} = -\frac{f_1 kT}{f_1}\ln\frac{QN}{(v/h)^N} = f_1 F_0^*\left(\frac{T}{f_1},N\right).$$

При замене N на N_0, где $N_0 kT = RT$ из этого выражения получается искомый результат.
в) Применяя формулу Стирлинга для N !, из трансляционной статистической суммы получаем

$$F_{\text{транс}} = -NkT\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{v}{N}\right] - NkT$$

Тогда, обозначая величину $F_{\text{транс}}$ для 1 моля через F', имеем

$$F' = -RT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{v}{N_0} \right] - RT =$$
$$= -RT \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{v_c}{N_0} \right] + \ln \varphi + 1 \right\}$$

Для вещества 1 при температуре T и $p = 0$

$$F_1'(T) = -RT \left\{ \ln \varphi + 1 + \ln \left[\left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{v_{c1}}{N_0} \right] \right\}$$

а для вещества 0 при той же самой приведенной температуре. т. е. при температуре T/f_1,

$$F_0' \left(\frac{T}{f_1} \right) = -\frac{RT}{f_1} \left\{ \ln \varphi + 1 + \ln \left[\left(\frac{2\pi m_0 kT_1}{f_1 h^2} \right)^{3/2} \frac{v_{c0}}{N_0} \right] \right\}$$

откуда

$$f_1 F_0' \left(\frac{T}{f_1} \right) = -RT \left\{ \ln \varphi + 1 + \ln \left[\left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{v_{c1}}{N_0} \right] \right\} + \frac{3}{2} RT \ln \frac{m_1 f_1}{m_0} + RT \ln \frac{v_{c1}}{v_{c0}}$$

и

$$F_1'(T) = f_1 F_0' \left(\frac{T}{f_1} \right) - \frac{3}{2} RT \ln \frac{m_1 f_1}{m_0} - RT \ln h_1$$

Далее в соответствии с т. «б» имеем

$$F_1^*(T) = f_1 F_0^* \left(\frac{T}{f_1} \right)$$

п путем простого сложения приходим к искомому результату.
Вычисляя производную $(\partial F'/\partial v)_T$, получаем $p_{\text{травс}} = NkT/v$, поэтому

$$\dot{G}' = -RT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\vartheta}{N_0} \right]$$

аналогичные рассуждения шриводят к выражению

$$G_1'(T) = f_1 G_o' \left(\frac{tT}{f_1} \right) - \frac{3}{2} RT \ln \frac{m_1 f_1}{m_0} - RT \ln h_1$$

Мы можем теперь либо продифференцировать приведенное в условиях выражение по T, т. е. вычислить $\left(\partial F^\dagger/\partial T\right)_v = -S^\dagger$ и получить $U^\dagger = F^\dagger + TS^\dagger$, либо найти $S' \equiv -\left(\partial F'/\partial T\right)_v$!

$$S' = R \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{v}{N_0} \right] + RT \left(T^{-3/2} \cdot \frac{3}{2} T^{1/2} \right) + R$$

откуда

$$TS' = RT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{v}{N_0} \right] + \frac{5}{2} RT$$
$$U'(T) = \frac{3}{2} RT$$

так как

$$H'(T) \equiv U'(T) + p'v = U'(T) + RT = \frac{5}{2} RT$$

пмеем

$$U_1'(T) = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} f_1 \frac{RT}{f_1} U_0' \left(\frac{T}{f_1} \right)$$

и аналогичное выражение справедливо для $H'(T)$. Прибавляя $U_1^*(T)$ и $H_1^*(T)$, получаем искомый результат.
г) При $p \neq 0$ величина v уже не является функцией только T, но либо сама является независимой переменной, либо зависит от параметров T, p в соответствии с уравнением состояния $\xi(p, v, T) = 0$. Чтобы убедиться в том, что молекулы как сорта 1, так и сорта 0 занимают один и тот же приведенный объем,

сравним $F_1^\dagger(T,v)$ и $F_0^\dagger\,(T/f_1, v/h_1)$. Подобным же образом сравним $G_1^\dagger(T,p)$ и $G_0^+\,(T/f_1, p/k_1)$, где $k_1 \equiv p_{c1}/p_{c0}$. В качестве примера рассмотрим применение этого метода к системе Ван-дер-Ваальса, ср. задачу 6.7, п. «б». Имеем

$$F^*(T,v) = RT\left(-\frac{a}{vRT} + \ln\frac{v}{v-b}\right) = RT\left(-\frac{9}{8\varphi\tau} + \ln\frac{\varphi}{\varphi - 1/3}\right)$$

откуда

$$F_1^*(T,v) = RT\left(-\frac{9}{8\varphi\tau} + \ln\frac{\varphi}{\varphi-1/3}\right)$$
$$F_0^*\left(\frac{T}{f_1}, \frac{v}{h_1}\right) = \frac{RT}{f_1}\left(-\frac{9}{8\varphi\tau} + \ln\frac{\varphi}{\varphi-1/3}\right)$$

Таким образом,

$$F_1^\dagger(T,v) = f_1 F_0^\dagger\left(\frac{T}{f_1}, \frac{v}{h_1}\right) - RT\ln h_1 - \frac{3}{2}RT\ln f_1 - \frac{3}{2}RT\ln\frac{m_1}{m_0}$$
$$G_1^\dagger(T,p) = f_1 G_0^\dagger\left(\frac{T}{f_1}, \frac{p}{k_1}\right) - RT\ln h_1 - \frac{3}{2}RT\ln f_1 - \frac{3}{2}RT\ln\frac{m_1}{m_0}$$
$$H_1^\dagger(T,p) = f_1 H_0^\dagger\left(\frac{T}{f_1}, \frac{p}{k_1}\right)$$
$$U_1^\dagger(T,v) = f_1 U_0^\dagger\left(\frac{T}{f_1}, \frac{v}{h_1}\right).$$

Привдем строгий вывод выражения для $G^\dagger$:

$$G_1^\dagger = F_1^\dagger + v_1 p = F_1^\dagger + \varphi v_{c1} p = F_1^\dagger + h_1\varphi v_{c0} p$$
$$G_0^\dagger = F_0^\dagger + \frac{v_0 p}{k_1} = F_0^\dagger + \frac{\varphi v_{co} p}{k_1}$$

откуда

$$f_1 G_0^\dagger = f_1 F_0^\dagger + \frac{\varphi v_{c0} p f_1}{k_1} = f_1 F_0^\dagger + h_1\varphi v_{c0} p$$

Тперь

$$F_1^\dagger = f_1 F_0^\dagger - RT\ln h_1 - \frac{3}{2}RT\ln f_1 - \frac{3}{2}RT\ln\cdot\frac{m_1}{m_0}$$

добавляя член $h_1\varphi v_{c0}p$ к обеим частям этого выражения, приходим к искомому выражению для $G^\dagger$.

6.9. Закон соответственных состояний (II). Соотнотния, доказанные в задаче 6.8, могут быть использованы только в том случае, если в рассматривамом интервале T и v конфигурационный ин-· тграл $Q_N^{(0)}$ или свободную энергию F_0^* можно аппроксимировать разложением в ряд Тейлора вблизи данных значений T и v. Так как QN определяет F_0^*, но не наоборот, сначала исследуем разложения конфигурационных термодинамичоских потенциалов. Для простоты будем рассматривать только случай $p = 0$.

а) Разлагая энтальпию $H_{0.}^*(T/f)$, вблизи точки $T/f = \theta$, получить выражение

$$H_0^*\left(\frac{T}{f}\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\theta)^n}{n!}\left(\frac{\partial^n H_0^*}{\partial T^n}\right)_{p,T/f=\theta} t^n$$

где $t \equiv 1 - T/\theta f$; отсюда получить други разложения

$$H_0^*\left(\frac{T}{f}\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{T^n}{f^n n!}\sum_{r=n}^{\infty}\frac{(-\theta)^{r-n}}{(r-n)!}\left(\frac{\partial^r H_0^*}{\partial T^r}\right)_{p,T/f=\theta}$$
$$H_0^*\left(\frac{T}{f}\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{T^n}{f^n n!}\left(\frac{\partial^n H_0^*}{\partial T^n}\right)_{p,T=0}$$

б) Используя соотношение Гиббса - Гельмгольца $G = H + T(\partial G/\partial T)_p$, показать, что при $n > 2$

$$\left(\frac{\partial^n G}{\partial T^n}\right)_{p,T/f=0} = \left(-\frac{1}{\theta}\right)^{n-1}(n-2)!\sum_{r=1}^{n-1}\frac{(-\theta)^{r-1}}{(r-1)!}\left(\frac{\partial r H}{\partial T^r}\right)_{p,T/f=\theta}$$

исходя отсюда, доказать, что

$$G_v^*\left(\frac{T}{f}\right) = H_0^*(\theta) + \frac{T}{f}\left(\frac{\partial G_0^*}{\partial T}\right)_{p,T/f=0} + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-\theta)^n}{(n-1)!}\left(\frac{\partial^n H_0^*}{\partial T^n}\right)_{p,T/f=0}\sum_{r=n-1}^{\infty}\frac{t^{r+2}}{(r+1)(r+2)}$$

в) Показать, что главный член суммы $(n = 1)$ равен

$$-\theta\left(\frac{\partial H_0^*}{\partial T}\right)_{T/f=\theta}\left(1 - \frac{T}{\theta f} + \frac{T}{\theta f}\ln\frac{T}{\theta f}\right)$$

Solution

а) Первый из указанных рядов получаем, производя разложение по степеням $[(T/f) - \theta]$ и затем представляя член $[(T/f) - \theta]^n$ в виде произведения $(-\theta)^n t^n$. Такое произведение, а не $\theta^n(-t)^n$ выбирается для того, чтобы получить соответствие с рядом в п. «б» (см. ниже). Наиболее прямой способ преобразования ряда по t^n в ряд шо $(T/f)^n$ состоит в разложении t^n в биномиальный ряд:

$$\left(1 - \frac{T}{\theta f}\right)^n = \sum_{r=0}^{n}\frac{n!}{(n-r)!r!}\left(-\frac{T}{\theta f}\right)^n$$

Это пр иводит к следующему ряду, где все производные $\left(\partial^n H^*/\partial T^m\right)_p$ берутся в точке $T/f = \theta$:

$$\begin{aligned}
H^*\left(\frac{T}{f}\right) = {} & H^*(\theta) - \theta\left(\frac{\partial H^*}{\partial T}\right)_p + \frac{\theta^2}{2!}\left(\frac{\partial^2 H^*}{\partial T^2}\right)_p - \frac{\theta^3}{3!}\left(\frac{\partial^3 H^*}{\partial T^3}\right)_p + \ldots + \\
& + \frac{T}{f}\left[\left(\frac{\partial H^*}{\partial T}\right)_p - \theta\left(\frac{\partial^2 H^*}{\partial T^2}\right)_p + \frac{\theta^2}{2!}\left(\frac{\partial^3 H^*}{\partial T^3}\right)_p - \right. \\
& \left. - \frac{\theta^3}{3!}\left(\frac{\partial^4 H^*}{\partial T^4}\right)_p + \ldots\right] + \frac{T^2}{2!f^2}\left[\left(\frac{\partial^2 H^*}{\partial T^2}\right)_p - \theta\left(\frac{\partial^3 H^*}{\partial T^3}\right)_p + \right. \\
& \left. + \frac{\theta^2}{2!}\left(\frac{\partial^4 H^*}{\partial T^4}\right)_p - \frac{\theta^3}{3!}\left(\frac{\partial^5 H^*}{\partial T^5}\right)_p + \ldots\right] + \frac{T^3}{3!f^3}\left[\left(\frac{\partial^3 H^*}{\partial T^3}\right)_p - \right. \\
& \left. - \theta\left(\frac{\partial^4 H^*}{\partial T^4}\right)_p + \frac{\theta^2}{2!}\left(\frac{\partial^5 H^*}{\partial T^5}\right)_p - \frac{\theta^3}{3!}\left(\frac{\partial^6 H^*}{\partial T^6}\right)_p + \ldots\right] + \ldots
\end{aligned}$$

таким образом, мы получили разложение в искомой форме. Нетрудно убедиться простой проверкой, что каждый из входящих сюдда рядов при подстановке $T = 0$ дает значение своего главного чле на; используя то обстоятельство, можно написать и третью форму разложения.

При рассмотрении термодинамических величин, особенно относящихся к процессам растворения, химическим реакциям и процессам ионизации, чаще всего используют обрезанные ряды третьего типа, в которых разложение производится вблизи $T = 0$. Однако эта форма не имеет никаких особых преимуществ, поэтому при репении вопроса о том, в какой форме, первой или третьей, записать ряд в каждом конкретном случае, нужно исходить из того, насколько быстро ряд сходится.

б) Поснольку

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

величина $(\partial G/\partial T)_p$, очевидно, не может быть функционально связана только с H. Продифференцируем обе части этого уравнения по T:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$
$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^3}\right)_p = +\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_p$$
$$\left(\frac{\partial^4 G}{\partial T^4}\right)_p = -\frac{2}{T^3}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \frac{1+1}{T^2}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_p - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^3 H}{\partial T^3}\right)_p$$
$$\left(\frac{\partial^5 G}{\partial T^5}\right)_p = +\frac{3!}{T^4}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \frac{2+4}{T^3}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_p + \frac{2+1}{T^2}\left(\frac{\partial^3 H}{\partial T^3}\right)_p - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^4 H}{\partial T^4}\right)_p$$
$$\left(\frac{\partial^6 G}{\partial T^6}\right)_p = -\frac{4!}{T^5}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \frac{4!}{T^4}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_p - \frac{2\cdot 3!}{T^3}\left(\frac{\partial^3 H}{\partial T^3}\right)_p + \\ + \frac{3+1}{T^2}\left(\frac{\partial^4 H}{\partial T^4}\right)_p - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^5 H}{\partial T^5}\right)_p$$
$$\left(\frac{\partial^7 G}{\partial T^7}\right)_p = +\frac{5!}{0!T^6}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \frac{55}{1!T^5}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_p + \frac{5!}{2!T^4}\left(\frac{\partial^3 H}{\partial T^3}\right)_p - \\ - \frac{5!}{3!T^3}\left(\frac{\partial^4 H}{\partial T^4}\right)_p + \ldots$$

и т. д.

Полагая $T/f = \theta$, путем проверии убеждаемся в том, что из тих формул следует искомый результат.

Разлагая $G_0^*(T/f)$ вблизи $T/f = \theta$ и производя разложение на множители, как и в п. «а», находим

$$G_0^*\left(\frac{T}{f}\right) = G_0^*(\theta) - \theta\left(\frac{\partial G_0^*}{\partial T}\right)_p + \frac{T}{f}\left(\frac{\partial G_0^*}{\partial T}\right)_p + \frac{\theta^2}{2T}\left(\frac{\partial^2 G_0^*}{\partial T^2}\right)_p t^2 - \\ - \frac{\theta^3}{3!}\left(\frac{\partial^3 G_0^*}{\partial T^3}\right)_p t^3 + \ldots$$

Воспользуемся теперь уравнением Гиббса - Гельмгольда $H_0^*(\theta) = G_0^*(\theta) - \theta\left(\partial G_0^*/\partial T\right)_p$; это дает

$$G_0^*\left(\frac{T}{f}\right) = H_0^*(\theta) + \frac{T}{f}\left(\frac{\partial G_0^*}{\partial T}\right)_p + \sum_{n=2}^{\infty}\frac{(-\theta)^n}{n!}\left(\frac{\partial^n G_0^*}{\partial T^n}\right)_p t^n$$

Подставим найденное выше выражение для $\left(\partial^n G_0^*/\partial T^n\right)_p$ при $n > 2$; тогда имеем

$$G_0^*\left(\frac{T}{f}\right) = H_0^*(\theta) + \frac{T}{f}\left(\frac{\partial G_0^*}{\partial T}\right)_{p,T/f=\theta} + \\ + \sum_{n=2}^{\infty}(-\theta)t^n\frac{(n-2)!}{n!}\sum_{r=1}^{n-1}\frac{(-\theta)^{r-1}}{(r-1)!}\left(\frac{\partial r H_0^*}{\partial T^r}\right)_{p,T/f=\theta}$$

Вычисляя двойную сумму, нешосредственно получаем искомый результат, в чем можно убедиться, представляя его в виде следующего ряда:

$$-\frac{\theta t^2}{2\cdot 1}\left(\frac{\partial H_0^*}{\partial T}\right)_p - \\ -\frac{\theta t^3}{3\cdot 2}\left(\frac{\partial H_0^*}{\partial T}\right)_p + \frac{\theta^2 t^3}{3\cdot 2}\left(\frac{\partial^2 H_0^*}{\partial T^2}\right)_p - \\ -\frac{\theta t^4}{4\cdot 3}\left(\frac{\partial H_0^*}{\partial T}\right)_p + \frac{\theta^2 t^4}{4\cdot 3}\left(\frac{\partial^2 H_0^*}{\partial T^2}\right)_p - \frac{\theta^3 t^4}{4\cdot 3}\left(\frac{\partial^3 H_0^*}{\partial T^3}\right)_p - \\ -\frac{\theta t^5}{5\cdot 4}\left(\frac{\partial H_0^*}{\partial T}\right)_p + \frac{\theta^2 t^5}{5\cdot 4}\left(\frac{\partial^2 H_0^*}{\partial T^2}\right)_p - \frac{\theta^3 t^5}{5\cdot 4}\left(\frac{\partial^3 H_0^*}{\partial T^3}\right)_p + \\ + \frac{\theta^4 t^5}{5\cdot 4}\left(\frac{\partial^4 H_0^*}{\partial T^4}\right)_p - \ldots$$

и объединяя члены, стоящие в кажддм из столбцов.

в) Для $n = 1$ суммирование членов с t^{r+2} дает

$$\sum_{r=0}^{\infty}\frac{t^{r+2}}{(r+1)(r+2)}=\frac{t^2}{1\cdot 2}+\frac{t^3}{2\cdot 3}+\frac{t^4}{3\cdot 4}+\frac{t^5}{4\cdot 5}+\ldots=$$
$$=\frac{t^2}{1}-\frac{t^2}{2}+\frac{t^3}{2}-\frac{t^3}{3}+\frac{t^4}{3}-\frac{t^4}{4}+\frac{t^5}{4}-\frac{t^5}{5}+\ldots=$$
$$=t-t+t^2-\frac{1}{2}t^2(1-t)-\frac{1}{3}t^3(1-t)-$$
$$-\frac{1}{4}t^4(1-t)+\ldots=$$
$$=t+(1-t)\left(-t-\frac{1}{2}t^2-\frac{1}{3}t^3-\frac{1}{4}t^4-\ldots\right)=$$
$$=t+(1-t)\ln(1-t)$$

Заменяя t на $1-T/\theta f$ и соответственно $1-t$ на $T/\theta f$, приходим к искомому результату. Так как $T/\theta f>0$, ряд всегда является абсолютно или условно сходящимся.

Интересно заметить, что приведенное в п. «б» разложение $G_0^*(T/f)$ не может быть преобразовано к членам $\left(\partial^n H_0^*/\partial T^n\right)_p, T=0$ при использовании биномиального ряда для t^n; такая процедура приводит к разложению в виде знакошеременного ряда, однако все входящие в это разложение ряды, за исключением двух верхних, являются расходящимися. Это объясняется тем, что в общем случае G^* является недифференцируемой функцией в топке $T'=0$, как это видно из общего выражения для $\left(\partial^n G/\partial T^n\right)_p$ (см. п. «б»). Указанную трудность, однако, можно устранить, записывая члены разложения для $G_0^*(T/f)$ при любом n в том же виде, в каком записан первый член в условиях задачи в п. «в»; так, например, второй член будет иметь вид

$$\theta^2\left(\frac{\partial^2 H_0^*}{\partial T^2}\right)_{p,T/f=\theta}\left[1-\frac{T}{\theta f}+\frac{T}{\theta f}\ln\frac{T}{\theta f}-\frac{1}{2}\left(1-\frac{T}{\theta f}\right)^2\right]$$

13.18.3 Problems about Binary Solutions

В теориях растворов изучают молярные функции смешивания, определяемые соотношением

$$X_M\equiv X_x-\sum_i x_i X_i$$

где X может представлять собой U,H,F,G или v; индекс x обозначает молярную функцию для раствора и x_i - молярная доля компонента i : 1

$$x_i\equiv\frac{N_i}{\sum\limits_i N_i}$$

Величина X_M характеризует изменение значения функдии при образовании 1 моля раствора из x_i молей каждого сорта. Продесс смешивания предполагается 1) изотермическим и 2) либо изохорическим, либо изобарическим.

6.10. Идеальные растворы. Идеальные растворы можно определить как растворы, для которых функции смешивания совпадают с функциями смешивания идеальных газов.

а) Исходя из выражения для статистической суммы в расчете на молекулу идеального газа в*объеме v при темшературе T

$$Z_1=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot v$$

и применяя общий метод задачи 3.4, п. «в», доказать, что для смеси из N_1 молекул идеального газа сорта 1 и N_2 молекул пдеального
газа сорта 2 в объеме v при температуре T справедливо соотношение

$$Z_N=\left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3xN/2}\left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2}\right)^{3(1-x)N/2}\frac{v^N}{(xN)![(1-x)N]!}$$

где $N\equiv N_1+N_2, x\equiv N_1/N$. Исходя из этого, доказать, что для такой смеси

$$F_M=-kT\ln\frac{Q_N^{(\text{uI})}}{Q_{xN}^{(\text{nI})}\,Q_{(1-x)N}^{((1])}}=NkT[x\ln x+(1-x)\ln(1-x)]$$

где $Q_N^{(\text{ид})}=v^N$ (см. задачу 6.1, п. «а») и $Q_{xN}^{(\text{ид})}=(xv)^{xN}$. Следует иметь в виду, что Q_N не лвляется экстенсивной величиной.

б) Показать, что если молекулы сорта 1 и сорта 2 идентичны, то расчет методом, ошисанным в п. «а», приводит к значению $F_M = 0$, как это и должно быть.
в) Показать, что полученные выше результаты для F_M справедливы и для ячеечной модели (см. задачу 6.1, п. «а»).
г) Исходя из шолученных выше выражений для F_M, показать, что химические потенциалы молекул двух сортов, составляющих идеальный раствор (см. задачу 1.20, ш. «б»), а пменно

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_{\boldsymbol{f}\neq i}} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

(где n_i - число молей сорта $i, n_i \equiv N_i/N_0$), связаны соотношением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

Здесь μ_i^0 относится к чистому сорту i при температуре и давлении раствора. Основываясь на этом, показать, что эквивалентное выражение, записанное в виде функции от шарциального давления $p_i \equiv x_i p$, пмеет вид

$$\mu_i = \mu_i^\dagger + RT \ln \frac{p_i}{p^\dagger}$$

где $p^\dagger$ — произвольно выоранноз нормальное давление, при котором дляя чистого сорта i снраведливо равенство $\mu_i^0\left(T, p^\dagger\right) = \mu_i^\dagger(T)$.

Solution

а) Предположим, что все N молекул различимы; тогда

$$Z_N = Z_{1(1)}^{xN} Z_{1(2)}^{(1-x)N} = \left(\frac{\sum 2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3xN/2} v^{xN} \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2}\right)^{3(1-x)N/2} v^{(1-x)N}.$$

Требование эстенсивности свободной нергии выполняется, если статистическую сумму записать в следующем виде:

$$Z_N = \left[Z_{1(1)}\alpha_1\right]^{xN} \left[Z_{1(2)}\alpha_2\right]^{(1-x)N}$$

Тешерь можно поступить двояко: либо положить $\alpha_1 = D/xN$, $\alpha_2 = D'/(1-x)N$, и тогда выбор $D = D' = e$ приводит к искомому результату; либо положить $\alpha_1 = \alpha_2 = e/N$, что дает

$$Z_N = \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3xN/2} \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2}\right)^{3(1-x)N/2} \frac{v^N}{N!}$$

Второй результат неверен. Это следует пз того, что он приводит к абсурдному результату в п. «г» (см. ниже). Именно, из него следует, что химический потенциал молекул сорта i в бинарном растворе не зависит от x, оставаясь конечным при $x \to 0$. Таким образом, требование экстенсивности свободной энергии F само по себе является недостаточным критерием. Если считать, что множители α_i отражают неразличимость молекул одного и того же сорта (см. решение задачи 3.4, п. «б»), которая понимается в том смысле, что при перестановке любой пары молекул не меняется состояние системы (так как молекулы имеют одни и те же уровни энергии для квантованного поступательного движения), то, поскольку при перестановке пары молекул разных сортов (при $\alpha_1 = \alpha_2$) изменяется, вообще говоря, набор значений импульсов (т. е. состояние), в этом случае возникает новое размещение. Поэтому правильным значением Z_N является указанное в условиях задачи.

Искомый результат для F_M проще всего получить, записывая статистическую сумму для xN молекул сорта 1 в объеме $xv = xNkT/p$

$$Z_{xN} = \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3xN/2} \frac{(xv)^{xN}}{(xN)!}$$

и аналогичное выражение для $(1-x)$ N молекул сорта 2 в объеме $(1-x)v$. Тогда получаем

$$F_M = kT \ln \frac{Z_N}{Z_{xN} Z_{(1-x)N}} = -kT \ln \frac{v^N}{(xv)^{xN}[(1-x)v]^{(1-x)N}} =$$
$$= -kT \ln \frac{Q_N^{(\text{п})}}{Q_{xN}^{(\text{мI})}\, Q_{(1-x)N}^{(\text{пд})}},$$

так как $Q_N^{(\text{пд})} = v^N$, и т. д. (см. задачу 6.1, п. «а»). Полагая $v = NkT/p, xv = xNkT/p$ и т. д., находим

$$F_M = -kT \ln \frac{N^N}{(xN)^{xN}[(1-x)N]^{(1-x)N}} = NkT \ln \left[x^x (1-x)^{(1-x)}\right]$$

б) Если молекулы обоих сортов одинаковы, то выражения для Z_{x_N} и $Z_{(1-x)N}$ формально не изменяются, тогда как для Z_N имеем, очевидно,

$$Z_N = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3xN/2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3(1-x)N/2} \frac{(NkT/p)^N}{N!}$$

Тогда

$$F_M = NkT \ln \left[x^x (1-x)^{(1-x)}\right] - kT \ln \frac{(xN)![(1-x)N]!}{N!};$$

применяя формулу Стирлинга для факториалов, мы видим, что оба вклада в F_M взаимно уничтожаются. Вспоминая, что $Q_N = v^N$, находим

$$-kT \ln \frac{Q_N^{(\text{ид})}}{Q_{xN}^{(\text{п})} Q_{(1-x)N}^{(1\text{Д})}} = NkT \ln \left[x^x (1-x)^{1-x}\right]$$

независимо от того, являются ли молекулы двух сортов неразличимыми или нет.
в) Для простой ячеечной модели
$Q_N = N!(v/N)^N, Q_{x_N} = (xN)!(v/N)^{xN}, Q_{(1-x)N} = [(1-x)N]!(v/N)^{(1-x)N}$,
так как для пзохорического процесса величина v/N одинакова для обоих чистых сортов и для смеси. Тогда для случая двух различимых сортов

$$Z_N = \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3xN/2} \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2}\right)^{3(1-x)N/2} \frac{N!(v/N)^N}{(xN)![(1-x)N]!}$$

$$Z_{xN} = \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3xN/2} \frac{(xN)!!(v/N)^{xN}}{(xN)!}$$

$$Z_{(1-x)N} = \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2}\right)^{3(1-x)N/2} \frac{[(1-x)N]!(v/N)]^{(1-x)N}}{[(1-x)N]!}$$

K

$$\frac{Z_N}{Z_{xN} Z_{(1-x)N}} = \frac{Q_N}{Q_{xN} Q_{(1-x)N}} = \frac{N!}{(xN)![(1-x)N]!}$$

$$F_M = -kT \ln \frac{N!}{(xN)![(1-x)N]!}$$

применяя формулу Стирлинга, приходим к искомому результату.
Если тедерь рассматривать два сорта молекул как неразличимые, то

$$Z_N = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3xN/2} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3(1-x)N/2} \frac{N!(\nu/N)^N}{N!}$$

I

$$\frac{Z_N}{Z_{xN} Z_{(1-x)N}} = \frac{(v/N)^N}{(v/N)^{xN}(v/N)^{(1-x)N}} = 1$$

г) По определению,

$$\mu_i = N_0 \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,v,N_{j\neq i}}$$

Так как

$$F_M = kT \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1+N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1+N_2}\right)$$

имеем

$$\left(\frac{\partial F_M}{\partial N_1}\right)_{T,v,N_2} = kT \left[\ln N_1 + 1 - \ln (N_1+N_2) - \frac{N_1}{N_1+N_2} - \frac{N_2}{N_1+N_2}\right]$$

$$\mu_{1M} = N_0 kT \ln x = RT \ln x$$

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x$$

где μ_1^0 - значение химического потенциала для чистого сорта 1 при тех же значениях T и p. Такой же результат получается из соотношения $G = G_M + x_1\mu_1^0 + x_2\mu_2^0$.

Так как для однокомпонентной системы (см. задачу 1.20, п. «г»)

$$d\mu = -SdT + \bar{v}dp$$

для идеального газа имеем

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \bar{v} = \frac{iRT}{p}$$

тогда

$$\mu_0(p) = \mu^\dagger\left(p = p^\dagger\right) + RT\ln\left(\frac{p}{p^\dagger}\right)$$

Таким образом, в смеси при давлении p

$$\mu_i = \mu_i^\dagger + RT\ln\left(\frac{p}{p^\dagger}\right) + RT\ln x_i = \mu_i^\dagger(T) + RT\ln\left(\frac{p_i}{p^\dagger}\right)$$

Этот ревультат широко применяется при приближенном рассмотрении химического равновесия в газовой фазе.

Ревультат для идеального раствора $F_M = NkT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$ в случае многокомпонентных систем записывается в более общем виде:

$$F_M = RT\sum_i x_i\ln x_i$$

Поскольку $G \equiv F + pv$, то для смеси при постоянном давлении имеем, очевидно,

$$G_M = RT\sum_i x_i\ln x_i$$

6.11. Неидеальные растворы. Общая теория неидеальных растворов основывается на результате задачи 6.10, п. «в»:

$$F_M = -kT\ln\frac{Q_N^{(x)}}{Q_{xN}^{(2)}Q_{(1-x)N}^{(2)}}$$

В общности этого выражения можно убедиться, рассматривая общее выражение для статистической суммы Z_N (ср. задачу 3.5, п. "в»). С другой стороны, F_M можно выразить через конфигурадионные величины F_i^* наряду с трансляционными величинами F_i' (см. решение задачи 6.8, п. «в»); иначе говоря, F_M можно выразить непосредственно через конфигурационно-трансляционные свойства $F_i^\dagger$. Во всех трех случаях закон соответственных состояний играет существенную роль при выводе удобных явных выражений для $F_{\text{м}}$. Так как для изотермически-изобарического процесса величины G_M, H_M определяются непосредственно, мы сосредоточим внимание именно на нем, а не на изотермически-изохорическом процессе. Удобно везде использовать молярные величины.

а) Исходя из приведенного выше выражения для $F_{\text{м}}$, доказать, что для изотермически-изобарического процесса

$$G_M = -kT\ln\left[\frac{Q_N^{(0)}\left(T/f_x, p/k_x, N\right)}{Q_{xN}^{(0)}\left(T/f_1, p/k_1, xN\right)Q_{1-x)N}^{(1}\left(T/f_2, p/k_2, (1-x)N\right)}\right] - RT\ln^E h + pv_M$$

где, как и прежде, индекс 0 относится к чистым (стандартным) веществам и

$$\ln^E h \equiv \ln h_x - x\ln h_1 - (1-x)\ln h_2$$

и получить явное выражение для v_M через параметры стандартного вещества (достаточно первого порядка разложения в ряд Тейлора по T, p).

б) Показать, что величину G_M можно выразить через G^* и G' (см. задачу 6.8, п. «в») и представить ее следующим образом:

$$G_M = G_M^* - RT\ln^E v + G_M^{((\text{II}}$$

где

$$G_M^*(T,p) \equiv f_x G_0^*\left(\frac{T}{f_x},\frac{p}{k_x}\right) - x f_1 G_0^*\left(\frac{T}{f_1},\frac{p}{k_1}\right) - (1-x) f_2 G_0^*\left(\frac{T}{f_2},\frac{p}{k_2}\right)$$
$$\ln^{\boldsymbol{E}} v \equiv \ln v_x(T,p) - x\ln v_1(T,p) - (1-x)\ln v_2(T,p)$$
$$G_M^{((\text{УД})} = RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

убедиться, что этот результат эквивалентен результату п. «а».
в) Аналогично показать, что G_M можно выразить через $G^\dagger$ (см. задачу 6.8, п. «г»), а именно

$$G_M = G_M^\dagger + G_M^{(\bar{n})}$$

где

$$G_M^\dagger(T,p) \equiv f_x G_0^\dagger\left(\frac{T}{f_x},\frac{p}{k_x}\right) - x f_1 G_0^\dagger\left(\frac{T}{f_1},\frac{p}{k_1}\right) -$$
$$-(1-x) f_2 G_0^\dagger\left(\frac{T}{f_2},\frac{p}{k_2}\right) - RT\ln^E h - \frac{3}{2}RT\ln^E f$$

и убедиться, что этот результат эквивалентен результату п. «б».
г) Разработать метод вычисления F_M для изохорического и изобарического процессов, применимый к системе, ошисанной в задаче 6.4, для случая $v_{\sigma 1} = v_{\sigma_2} = v_{\sigma x}$; исходить из общего выражения для F_M, приведенного во введении к данной задаче.

Solution

а) В данном случае удобно воспользоваться формой закона соответственных состояний, приведенной в задаче 6.8, п. «а». При этом

$$Q_N^{(i)}(T,v) = h_i^N Q_N^{(j)}\left(\frac{T}{f_i},\frac{v}{h_i}\right)$$

Подставляя его в выражение для F_M, получаем

$$F_M = -kT\ln\frac{h_x Q_N^{(0)}\left(T/f_x, v_x/h_x\right)}{h_1^{xN} Q_{xN}^{(0)}\left(T/f_1, xv_1/h_1\right) h_2^{(1-x)N} Q_{(1-x)N}^{(0)}\left(T/f_2,(1-x)v_2/h_2\right)} =$$
$$= -kT\ln\left[\frac{Q_N^{(\omega)}\left(T/f_x, v_x/h_x\right)}{Q_{xN}^{(0)}\left(T/f_1, xv_1/h_1\right) Q_{(1-x)N}^{(0)}\left(T/f_2,(1-x)v_2/h_2\right)}\right] - NkT\ln^E h.$$

Заметим, что у v сохраняются определяющие индексы, так как даже если $h_1 = h_2 = h_x$, то
$v_i(T,p,N) = h_i v_0\left(\frac{T}{f_i},\frac{p}{k_i},N\right) \neq h_j v_0\left(\frac{T}{f_j},\frac{p}{k_j},N\right) = v_j\left(T_1 p,N\right)$
(см. задачи 6.7, п. «В» и 6.8, п. «г»). Но поскольку $v_i(T,p,N)/h_i = v_0\left(T/f_i, p/k_i, N\right)$, величину $Q_N^{(N)}\left(T/f_x, v_x/h_x\right)$ можно также записать как $Q_N^{(\infty)}\left(T/f_x, p/k_x, N\right)$. Теперь $G \equiv F + pv$, и прибавлени соответствующих членов к F_M для изобарического процесса дает для N_0 молекул раствора $p\left[v_x - xv_1 - (1-x)v_2\right]$. Таким путем с учетом равенства $N_0 kT = RT$ приходим к искомому результату.

Удобно разложить $v_0\left(T/f_i, p/k_i\right)$ вблизи комнатной темгературы $T/f = \theta$ и давления $p = 1(\theta = 298\ \text{K}, p = 1\ \text{бар})$; в первом порядке имеем

$$v_0\left(\frac{T}{f},\frac{p}{k}\right) = v_0(\theta,1) + \left(\frac{\partial v_0}{\partial T}\right)_{p,T/f=0}\left(\frac{T}{f}-\theta\right) + \left(\frac{\partial v_0}{\partial p}\right)_{T,x=1}(p-1)$$

И

$$h_i v_0\left(\frac{T}{f_i},\frac{p}{k_i}\right) = h_i v_0(\theta,1)\left(1 + \frac{T\alpha_p}{f_i} - \theta\alpha_p - \frac{p\beta_T}{k_i} + \dot{\beta}_T\right)$$

Так как $hk = f$ для веществ, подчиняющихся закону соответственных состояний, то

$$v_M(T,p) = v_0\left(1 - \theta\alpha_p + \beta_T\right)\left(\frac{f}{k}\right)^E + v_0 T\alpha_p\left(\frac{1}{k}\right)^E - v_0 p\beta_T\left(\frac{f}{k^2}\right)^E$$

где v_0, α_ν, β_T относятся к рассматриваемому веществу при $T/f = \theta, p = 1, N$. При этом предполагается лишь, что уравнение состояния $\xi_0(p,v,T)$ известно вблизи значений $T/f = \theta$ и $p = 1$ и что его можно вывести из $Q_N^\circ(T,v,N)$.
б) Как показано в задаче 6.8, п. «б»,

$$G_x^*(T,p) = f_x G_0^*\left(\frac{T}{f_x}, \frac{p}{k_x}\right), \quad xG_1^*(T,p) = xf_1 G_0^*.\left(\frac{T}{f_1}, \frac{p}{k_1}\right)$$

и т. д.; отсюда следует приведенный ревультат для G_{M}^* . Согласно задачам 6.8, п. «в» и 6.10, п. «б», для 1 моля раствора имеем
$G_x'(T,p) =$
$= -N_0 kT \ln\left\{\left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3x/2}\left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2}\right)^{3(1-x)/2}\frac{v_x}{(xN_0)^x[(1-x)N_0]^{(1-x)}}\right\}$.
Так как G' - экстенсивная величина, то $xG_1'(T,p,N_0) = G_1'(T,p,xN_0)$; следовательно,

$$xG_1'(T,p) = -N_0 kT \ln\left[\left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3x/2}\left(\frac{v_1}{N_0}\right)^x\right]$$

и т. д.; таким образом, вклады в G_M' непосредственно сравнимы при данных T, p, потому мы можем написать (см. задачу 6.8, п. «б»)

$$G_M' \equiv G_x' - xG_1' - (1-x)G_2' = -N_0 kT\left[\ln v_x - x\ln v_1 (1-x)\ln v_2\right] + \\ + N_0 kT \ln\left[x^x(1-x)^{(1-x)}\right]$$

искомый результат следует из соотношения $G_M = G_M^* + G_M'$.
По определению,

$$F_x^* \equiv -kT\ln\frac{Q_N^{(x)}}{v_x^N}, \quad G_x^* = -kT\ln\frac{Q_N^{(x)}}{v_x^N} + pv_x - N_0 kT$$

так как $p^* v_x = pv_x - N_0 kT$. Поскольку G^* является экстенсивной величиной, имеем

$$xG_1^*(T,p,N_0) = G_1^*(T,p,xN_0) = kT\ln\frac{Q_{xN}^{(1)}}{(xv_1)^{xN}} + xpv_1 - xN_0 kT$$

откуда

$$G_M^* = -kT\ln\frac{Q_N^{(x)}}{Q_{xN}^{(2)}Q_{(1)}^{(2)} - x\Big)N} + kT\ln\frac{v_x^N}{(xv_1)^{xN}[(1-x)v_2]^{(1-x)N}} + pv_M = \\ = -kT\ln\frac{Q_N^{(x)}}{Q_{xN}^{(x)}Q_{(1-x)N}^{(2)}} + N_0 kT\ln^E v - N_0 kT\ln\left[x^x(1-x)^{(1-x)}\right] + pv_M$$

и

$$G_M^* - RT\ln^E v + G_M^{((\mathrm{nd}\,)} = -kT\ln\frac{Q_N^{(x)}}{Q_{xN}^{(3)}Q_1^{(2)} - x\Big)N} + pv_M$$

Отсюда видно, что для псевдоидеального раствора, для которого $G_M^* = RT\ln^E v$, величина v_M отлична от нуля; идеальным раствором является только такой раствор, для которого $f_x = f_1 = f_2$, $h_x = h_1 = h_2$.
в) Из решения задачи 6.8, п. «г» имеем

$$xG_1^\dagger(T,p) = xf_1 G_0^\dagger\left(\frac{T}{f_1}, \frac{p}{k_1}\right) - RTx\ln h_1 - \frac{3}{2}RTx\ln f_1 - \\ - \frac{3}{2}RT\ln\left(\frac{m_1}{m_0}\right)^x, \\ (1-x)G_2^\dagger(T,p) = (1-x)f_2 G_0^\dagger\left(\frac{T}{f_2}, \frac{p}{k_2}\right) - RT(1-x)\ln h_2 - \\ - \frac{3}{2}RT(1-x)\ln f_2 - \frac{3}{2}RT\ln\left(\frac{m_2}{m_0}\right)^{(1-x)}.$$

Сравнивая $G_x^\dagger(T,p)$ с $f_x G_0^\dagger(T/f_x, p/k_x)$, а таюже с $G_x'(T,p)$ и $f_x G_0'(T/f_x, p/k_x)$ (см. п. «б»), нетрудно видеть, что $G_x^\dagger(T,p)$ тоже содержит дополнительный член $G_M^{(\text{й})}$. Принято говорить, что остальные плены описывают эквивалентное вещество, отличающееся от раствора только наличием члена $G_M^{(\text{пд}\,)}$ в выражении для G_M. Тогда

$$G_x^\dagger(T,p) = f_x G_0^\dagger\left(\frac{T}{f_x}, \frac{p}{k_x}\right) - RT\ln h_x -$$
$$-\frac{3}{2}RT\left(\ln f_x - \ln\frac{m_1^x m_2^{\frac{1}{2}-x}}{m_0}\right) + G_M^{((Д)}$$

откуда следует искомый результат. Чтобы установить эквивалентность этого результата и результата, полученного в п. «б», достаточно доказать, что

$$G_M^* - RT\ln^E v = G_M^\dagger$$

Отсюда следует, что $G_0^\dagger$ выражнается через G_0^*. Используя определения (см. ршение задачи 6.8, п. «в»)

$$G^\dagger \equiv G^* + G'$$
$$G' \equiv -RT\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{v}{N_0}\right]$$
$$f_x G_0^\dagger\left(\frac{T}{f_x}, \frac{p}{k_x}\right) = f_x G_0^*\left(\frac{T}{f_x}, \frac{p}{k_x}\right) +$$
$$+\frac{3}{2}RT\ln f_x - RT\ln\left[\left(\frac{2\pi m_0 kT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{v_0\left(T/f_x, p/k_x\right)}{N_0}\right]$$

можно написать

$$G_M^\dagger = G_M^* + \frac{3}{2}RT\ln^E f - RT\ln\frac{v_0\left(T/f_x, p/k_x\right)}{v_0^x\left(T/f_1, p/k_1\right)v_0^{1-x}\left(T/f_2, p/k_2\right)} -$$
$$-\frac{3}{2}RT\ln^E f - RT\ln^E h$$

Разложим $-RT\ln^E h$ на множители и включим их в нлен, содержащий v_0; тогда уравнение преобразуется к виду

$$G_M^\dagger = G_M^* - RT\ln^E v(T,p)$$

Хотя эти доказательства эквнвалентности являются в основном тавтологией, они подчеркивают, насколько важны в методе соответственных состояний точные определения, а также значения температуры и давления, которым отвечает каждая экстенсивная величина.
г) Рассмотрим сначала F_M для общего процесса. Согласно ре еению задачи 6.4, п. «б», имеем

$$\ln\frac{Q_N}{v^N} = -N + 3N\ln\left[1 - \left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right] - \frac{2zN\varepsilon}{kT}\left[\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^4 - \left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^2\right]$$

откуда

$$-kT\ln\frac{Q_N^{(x)}}{Q_{xN}^{(1)}Q_{(1-x)N}^{(2)}} = -3NkT\frac{\ln\left[1-\left(v_\sigma/v_x\right)^{1/3}\right]}{\left[1-\left(v_\sigma/v_1\right)^{1/3}\right]^x\left[1-\left(v_\sigma/v_2\right)^{1/3}\right]^{1-x}} +$$
$$+2zN\left\{\varepsilon_x\left[\left(\frac{v_\sigma}{v_x}\right)^4 - \left(\frac{v_\sigma}{v_x}\right)^2\right] - x\varepsilon_1\left[\left(\frac{v_\sigma}{v_1}\right)^4 - \left(\frac{\Gamma v_\sigma}{v_1}\right)^2\right] -\right.$$
$$\left.-(1-x)\varepsilon_2\left[\left(\frac{v_\sigma}{v_2}\right)^4 - \left(\frac{v_\sigma}{v_2}\right)^2\right]\right\} - NkT\ln^E v(T,p) + F_M^{(\text{ид})}$$

Формально это соотношение одинаково как для изохорических, так и для изобарических процессов. В первом случае, однако, $v_x = xv_1 + (1-x)v_2$, тогда как во втором $v_x = h_x v_0\left(T/f_x, p/k_x\right)$. Поэтому F_M для изохорического процесса отличается от F_M для изобарического продесса всеми тремя членами. Из уравнения состояния (см. задачу 6.4, п. «б») видно, что для изобарического процесса при $p = 0$

$$-\ln\left[1 - \left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^{1/3}\right] = \ln\left\{\frac{4z\varepsilon}{kT}\left[\left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^2 - \left(\frac{v_\sigma}{v}\right)^4\right]\right\}$$

используя это соотношение, можно упростить выражение для F_M. Для дальнейшего улучшения результата можно воспользоваться соотнотением $v_i(T,0) = v_0\left(T/f_i, 0\right), f_i = \varepsilon_i/\varepsilon_0$ и выразить v_i через $v_0(T,p)$ и f_i. Выполняя довольно трудоемкие алгебраические вычисления и используя грубые приближения, можно представить F_M как функцию $\varepsilon_1, \varepsilon_2$, если зависимость $\varepsilon_x\left(\varepsilon_1, \varepsilon_2, x\right)$ задана (бонее подробное рассмотрение см. в работе [VII]).

Можно использовать и другой метод, который основан на разложении величины $Q_N'(T/f, v/h)$ в ряд Тейлора вблизи $f = h = 1$, но для этого нужно получить из уравнения состояния явный вид $v_0(T, p)$. Вероятно, простейший способ состоит в том, чтобы решить уравнение состояния для каждого v_i и, исходя из этого, вычислить $Q_N^{(x)}, Q_{xN}^{(1)}$ и $Q_{(1-x)N}^{(2)}$, используя определенные соотношения, выражающие $\varepsilon_x, v_{\sigma x}$ через $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ и $v_{\sigma_1}, v_{\sigma_2}$.

Другой подход в теории растворов основан на методе, описанном в задаче 6.6. Величины X^* (или $X^\ddagger$) выражаются через параметры выбранного уравнения состояния $\xi(p, v, T) = 0$, например параметры a и b в уравнеиии Ван-дер-Ваальса. Затем выбираются значения параметров, при которых уравнение лучше всего описывает наблюдаемые свойства рассматриваемой жидкости. После этого с помощью закона соответственных состояний вычисляются значения f_i, h_i для комдонентов раствора [8,9]. Если вид функций $f_x = f_x(f_1, f_2, h_1, h_2, x)$ и h_x известен, то можно либо вычислить X^* для чистых веществ 1 и 2 для раствора, как в задаче 6.6, либо восшользоваться законом соответственных состояний и выразить X_i^* через X_0^*, f_i, h_i (см. задачу 6.9), а затем непосредственно вычислить $X_{\text{м}}$ (см. выше п. «б» и «в»). В другом варианте второго метода величины X_0^* рассматриваются как подгоночные параметры, которые подбираются так, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментальными значениями H_M, G_M и v_M для одной системы; выбранные таким образом параметры X_0^* затем используются для того, чтобы выразить значения $X_{\text{м}}$ для других систем через соответствующие f_i и h_i. В этом методе уравнение состояния в явном виде не используется. Заметим, что X_0^* можно определить по измеренным значениям p, v, T, хотя и не очень точно (ср. 6.0 введение к настоящей главе).

Мы не приводим всех расчетов, связанных с этими методами, поскольку они не содержат ничего принципиально нового.

6.12. Регулярный раствор (I) . Рассматриваемая здесь теория [2]) связана с упрощенным вариантом ячеечной модели со сглаженным потенциалом (см. задачу 6.4), в котором пренебрегают зависимостью U^* от объема, т. е. величина U^* выбирается в виде

$$U^* = -\frac{1}{2}\sum_{i,j}\varepsilon_{ij} \qquad \begin{array}{l}\text{(суммирование производится}\\ \text{только по ближайшим соседям)}\end{array}$$

Несмотря на очевидную необоснованность такой модели в применении к жидкому состоянию, она открывает путь к описанию

растворов. Хотя такое приближение имеет ограниченное применение, оно представляет интерес в качестве базиса для введения представления о не совсем случайных растворах (см. задачу 6.13). Обозначим через $-\varepsilon_1, -\varepsilon_2, -\varepsilon_{12}$ три энергии парных взаимодействий и определим энергию обмена w посредством выражения

$$w \equiv -z\varepsilon_{12} + \frac{1}{2}z\left(\varepsilon_1 + \varepsilon_2\right)_8$$

где, как и в предыдущей задаче, z - координационное число (воображаемой) ячеечной решетки. Таким образом, если молекула сорта 1 из чистой жидкости 1 меняется местами с молекулой сорта 2 из чистой жидкости 2, то результирующее приращение энергии двух систем равно $2w$.

а) Записать выражение для конфигурационной внутренней энергии U^* ансамбля из N_1 молекул сорта 1 и N_2 молекул сорта 2 (причем $N_1 + N_2 \equiv N$), в котором существуют zY парных взаимодействий тина $1-2$, помня, что полное число парных взаимодействий равно $zN/2$. Доказать, что для бинарного раствора значение U_M связано со средним значением $\bar{Y}$ соотношением

$$U_M = \bar{Y}w$$

б) Полагая свободный объем в расчете на ячейку равным v_f для всех ячеек и рассматривая поочередно все возможные конфигурации, как в задачах 6.1, п. «а» и 6.5, п. «а», показать, что

$$\frac{Q_N}{Q_{xN}Q_{(1-x)N}} = \sum_\lambda \frac{\exp\left(-Y_{\lambda w/kT)}\right.}{N_1!N_2!}$$

находя отсюда среднее $\exp(-\overline{\bar{Y}}w/kT)$, показать, что

$$F_M = F_{MH}^{(\text{un})} + \overline{\bar{Y}}w$$

и, используя соотнотение

$$U_M = F_M - T\left(\frac{\partial F_M}{\partial T}\right)_v$$

доказать, что

0

• Регулярным называется раствор, энтропия которого совнадает с энтропией идеального раствора. - Прим. перев.

[2]) См. работу [VII, стр. 30-32].

$$\bar{Y} = \overline{\bar{Y}} - T\frac{d\overline{\bar{Y}}}{dT}$$

в) Рассмотреть в качестве первого приближения случай совершенно случайной смеси, который формально соответствует предельному случаю $w/kT \to 0$. Показать, что в этом приближении

$$\bar{Y} = \frac{N_1 N_2}{N} = x(1-x)N$$
$$U_M = x(1-x)Nw$$
$$F_M = F_M^{(M\mu)} + x(1-x)Nw$$

г) Показать, что эти соотношения можно вывести также, если учитывать только первые члены разложений величин F_M и U_M, полученных с помощью закона соответственных состояний из разложений величин $F_0^*(0)$ и U_0^* [аналогичных разложениям величин $G_0^*(0)$ и $H_0^*(0)$; см. задачу 6.9, п. «а» и «б»]; при этом выбрать f_x в следующем виде:

$$f_x = x^2 f_1 + 2x(1-x)f_{12} + (1-x)^2 f_2$$

соответствующем случайной смеси молекул одинаковых размеров.

Solution

а) Молекула сорта 1, имеющая z ближайших соседей, участвует в z парных взаимодействиях. Пусть в среднем αz из них являются взаимодействиями $1-2$; тогда, очевидно, существует $(1-\alpha)$ z взаимодействий $1-1$. Всего существует $\alpha z N_1$ взапмодействий $1-2$, т. е. $\alpha N_1 = Y$. Полное число взаимодействий $1-1$, очевидно, равно

$$\frac{1}{2}(1-\alpha)zN_1 = \frac{1}{2}z\left(N_1 - Y\right)$$

Аналогично, если среднее число взаимодействий $2-1$ в рдсчете на одну молекулу сорта 2 равно βz, то полное число таких взаимодействий равно $\beta z N_2 = zY$ п полное число взаимодействий $2-2$ равно $z\left(N_2 - Y\right)/2$. Тогда полное число парных взаимодействий равно $z\left(N_1 + N_2\right)/2$, как п следовало ожидать. Для полной конфигурационной внутренней энергии имеем

$$U_\lambda^* = -\frac{1}{2}z\varepsilon_1\left(N_1 - Y\right) - \frac{1}{2}z\varepsilon_2\left(N_2 - Y\right) - z\varepsilon_{12}Y$$

и для среднего по всем конфигурациям

$$U^* = -\frac{1}{2}z\varepsilon_1\left(N_1 - \bar{Y}\right) - \frac{1}{2}z\varepsilon_2\left(N_2 - \bar{Y}\right) - z\varepsilon_{12}\bar{Y}$$

Тан как $U_1^* = -1/2z\varepsilon_1 N_1, U_2^* = 1/2z\varepsilon_2 N_2$, то

$$U_M = \frac{1}{2}z\varepsilon_1\bar{Y} + \frac{1}{2}z\varepsilon_2\bar{Y} - z\varepsilon_{12}\bar{Y} = \bar{Y}w$$

б) Так как U_λ^* имеет постоянное значение для каждого размещения молекул по ячейкам (см. задачу 6.1, п. «б»), величина $Q_{\text{м}}$ распадается на отдельные интегралы по v_f; поэтому

$$Q_N = v_f^N \sum_\lambda \exp\left(-\frac{U_\lambda^*}{kT}\right) = v_f^N \sum_\lambda \exp\frac{z\varepsilon_1 N_1/2 + z\varepsilon_2 N_2/2 - Y_\lambda w}{kT}$$
$$Q_{xN} = N_1! v_f^{xN} \exp\frac{z\varepsilon_1 N_1/2}{kT}$$
$$Q_{(1-x)N} = N_2! v_f^{(1-x)N} \exp\frac{z\varepsilon_2 N_2/2}{kT}$$

следовательно,

$$\frac{Q_N}{Q_{xN}Q_{(1-x)N}} = \sum_\lambda \frac{\exp\left(-Y_\lambda w/kT\right)}{N_1!N_2!}$$

Беря среднее и вспоминая, что существует всего N !размещений, получаем

$$\frac{Q_N}{Q_{xN}Q_{(\downarrow -x)N}} = \frac{\exp(-\overline{\bar{Y}}w/kT)N!}{N_1!N_2!}$$

откуда сразу же вытекает искомый результат для $F_{\text{м}}$. Далее,

$$F_M^{((\text{IR}\ )} = RT[x\ln x + (1-x)\ln(1-x)]$$

откуда

$$-T\left(\frac{\partial F_M^{(\text{ид}\ )}}{\partial T}\right)_v = -F_M^{((\text{п})\ )}$$

$$U_M = \overline{\overline{Y}}w - T\left(\frac{\partial\overline{\overline{Y}}w}{\partial T}\right)_v$$

Но $U_M = \bar{Y}w$, "поэтому

$$\bar{Y}w = \overline{\overline{Y}}w - T\left(\frac{d\overline{\overline{Y}}w}{dT}\right)$$

$$\bar{Y} = \overline{\overline{Y}} - T\left(\frac{d\overline{\overline{Y}}}{dT}\right)$$

в) Для случайной смеси $\alpha = (1-x)$, среднее число взаимодействий $1-2$ в расчете на молекулу сорта 1 равно $z(1-x)$, поэтому полное их писло есть $N_1 z(1-x) = x(1-x)Nz$. Число взаимодействий $1-1$ равно $zxN_1/2$, а число взаимодействий $2-2$ равно $z(1-x)N_2/2$. Тогда для полного числа взаимодействий пмеем

$$\left(x - x^2\right)Nz + \frac{1}{2}x^2Nz + \frac{1}{2}(1-x)^2Nz =$$

$$= \left(x - x^2\right)Nz + \frac{1}{2}x^2Nz + \frac{1}{2}Nz - xNz + \frac{1}{2}x^2Nz = \frac{1}{2}Nz$$

II

$$\bar{Y} = x(1-x)N$$

Для величины $\overline{\overline{Y}}$, пе зависящей от температуры, дифференциальное уравнение, полученное в п. «б», очевидно, выполняется при

$$\overline{\overline{Y}} = \bar{Y} = x(1-x)N$$

откуда непосредственно следуют остальные искомые результаты.
Предположение о том, что свободный объем одинаков для молекул сорта 1 и 2 и для раствора, тогда как все приведенныi
температуры различны, соответствует довольно любопытному процессу смешивания, при котором компоненты первоначально находятся при различных давлениях, а полученный раствор характризуется третьим значением давления; такой процесс, очевидно, ближе к изохорическому, чем к пзобарическому.
г) Рассматривая только главный член в разложении величины $U_0^*(T/f)$, по аналогии с задачей 6.9, п. «а», имеем

$$f_x U_0^*\left(\frac{T}{f_x}\right) = f_x U_0^*(0)$$

и так как $U_M = U_M^*$, то

$$U_M = f_x U_0^*\left(\frac{T}{f_x}\right) - xf_1 U_0^*\left(\frac{T}{f_1}\right) - (1-x)f_2 U_0^*\left(\frac{T}{f_2}\right) =$$
$$= U_0^*(0)\left[f_x - xf_1 - (1-x)f_2\right]$$

Если f_x выбирается в виде

$$f_x = x^2 f_1 + 2x(1-x)f_{12} + (1-x)^2 f_2$$

то

$$U_M = U_0^*(0)\left[x^2 f_1 + 2x(1-x)f_{12} + (1-x)^2 f_2 - xf_1 - (1-x)f_2\right] =$$
$$= U_0^*(0)\left[-f_1 x(1-x) - f_2(1-x)x + 2f_{12}x(1-x)\right] =$$
$$= \frac{U_0^*(0)x(1-x)w}{z\varepsilon_0/2}$$

поскольку $f_i \equiv \varepsilon_i/\varepsilon_0$. Однако в модели регулярного раствора $U_0^*(0) = zN_0\varepsilon_0/2$, поэтому для 1 моля раствора в рассматриваемом приближепии

$$U_M = x(1-x)N_0 w$$

В соответствии с задачей 6.9, п. «в», для свободной энергии изохорического процесса имеем

$$F_M = U_0^*(0) f^E + TC_{v0}^*(0) \ln E_f + F_M^{((\Omega I)}$$

так как для этого процесса $RT \ln^E \mathcal{V} = 0$. Пренебрегая вторыи членом, получаем

$$F_M = x(1-x)N_0 w + F_M^{(\text{ид }}$$

6.13. Регулярный раствор (II). Рассмотрим в модели задачи 6.12 вместо случайной смеси квазихимическое равновесие:

$$(1,1) + (2,2) \rightleftarrows 2(1,2)$$

Совершенно ясно, что в случае квазихимического равновесия ставдартное увеличение энергии в расчете на молекулярную единицу реакции равно $\Delta u = 2w/z$. Предполагается, что равновесные "концентрации» трех тишов взаимодействий согласуются с константой. квазихимического равновесия K, определяемой соотношентем

$$\Delta F \equiv -N_0 kT \ln K_2$$

где $\boldsymbol{\Delta F}$ - приращение свободной энергии на молярную единицу реакции, или, иначе $_*$

$$K \equiv \Omega \exp\left(-\frac{\Delta U}{N_0 kT}\right) = \Omega \exp\left(-\frac{\Delta u}{kT}\right)$$

где ΔU - изменение внутренней энергии, задаваемое обычным соотношением

$$\Delta U = \Delta F - T\left(\frac{d\Delta F}{dT}\right)$$

и Ω - изменение фактора вырождения, такое, что

$$kT \ln \Omega \equiv T\Delta S$$

Константа равновесия K равна отношению произведения концентраций продуктов реакции (возведенных в степень, равную числовому коэффициенту в уравнении реакции) к соответствующему произведению концентраций реагирующих веществ. Таким образом, обозначая равновесную концентрацию через C_{ij}, для описанной выше реакции имеем

$$K = \frac{[C_{12}]^2}{[C_{11}]\,[C_{22}]}$$

а) Выразить "концентрации» различных типов парных взаимодействий через число $1-2$-взаимодействий zY (см. задачу 6.12, п. «а») и показать, что равновесное значение Y удовлетворяет соотношению

$$\left(N_1 - \bar{Y}\right)\left(N_2 - \bar{Y}\right) - \eta^2 \overline{Y^2} = 0$$

гд $\eta = \exp(w/zkT)$. Пусть внутренняя энергия U_M записана в виде

$$U_M \equiv \frac{2}{\beta+1} x(1-x)Nw$$

так что $U_M \to x(1-x)Nw$ при $\beta \to 1$; доказать, что в этом случае

$$\boldsymbol{\beta} = \left[1 + 4\left(\eta^2 - 1\right) x(1-x)\right]^{1/2}$$

б) Так как β - функция температуры T, величина $\bar{Y}$ также нвляется функцией T, и соотнотение $\bar{Y} = \overline{\bar{Y}} - T(d\overline{\bar{Y}}/dT)$ невозможно непосредственно разрешить относительно $\bar{Y}$. Проверить правильность другой возможной формы записи $\bar{Y} = d(\overline{\bar{Y}}/T)/d(1/T)$ и показать, что путем замены выражений для $\bar{Y}$ и $d(1/T)$ выражениями, содержащими β, и последующего интегрирования в пределах от $\beta = 1$ до $\beta = \beta$ можно получить сле [1] См. работу [VI].
дующее выражение для F_M:

$$F_M = F_M^{(\text{ид})} + \frac{1}{2} zN_0 kT \left[(1-x)\ln\frac{\beta+1-2x}{(1-x)(\beta+1)} + x\ln\frac{\beta-1+2x}{x(\beta+1)}\right]$$

если положить $\overline{\bar{Y}}(\beta = 1)$ равным нулю.

в) Показать, что равенство $\overline{\bar{Y}}(\beta = 1) = 0$ является необходимым условием справедливости соотношения

$$\bar{Y} = \overline{\bar{Y}} - T\frac{d\overline{\bar{Y}}}{dT}$$

при $T = \infty$. Обязательно ли должно выполняться последне предположение? Предложить другой способ вычисления F_M, обходящий логические трудности, связанные с рассмотрением температуры $T = \infty$.

Solution

а) В соответствии с задачей 6.12, п. «а», число взаимодействий различного тила составляет соответственно

$$1-1 \to \frac{1}{2}z\left(N_1 - Y\right)$$
$$2-2 \to \frac{1}{2}z\left(N_2 - Y\right)$$
$$1-2 \to zY$$

Чтобы найти «концентрации» взаимодействий, нужно каждое из этих чисел разделить на v. Тогда

$$\frac{4\bar{Y}^2}{\left(N_1 - \bar{Y}\right)\left(N_2 - \bar{Y}\right)} = \Omega \exp\left(-\frac{2v}{zkT}\right)$$

Взаимодействие 1-1 соответствует, очевидно, только одному типу расположения молекул; то же относится и к взаимодействию $2-2$. Однако два $1-2$-взаимодействия могут осуществляться четырьмя способами. Это подтверждается тем фатом, что при $w/zkT = 0$ мы должны иметь $\bar{Y}^2 = \left(N_1 - \bar{Y}\right)\left(N_2 - \bar{Y}\right)$ для того, чтобы получить случайную смесь, для которой $\bar{Y} = N_1 N_2/\left(N_1 + N_2\right) = x(1-x)N$.

Если положить $\exp(-2w/zkT) = 1/\eta^2$, то равновесное соотношение принимает вид

$$\frac{\bar{Y}^2}{\left(N_1 - \bar{Y}\right)\left(N_2 - \bar{Y}\right)} = \frac{1}{\eta^2}$$

что дает

$$\left(N_1 - \bar{Y}\right)\left(N_2 - \bar{Y}\right) = \eta^2\bar{Y}^2$$

Положим $\bar{Y} = 2x(1-x)N/(\beta+1)$, так что

$$N_1 - \bar{Y} = N\left[x - \frac{2x(1-x)}{\beta+1}\right]$$
$$N_2 - \bar{Y} = N\left[1 - x - \frac{2x(1-x)}{\beta+1}\right]$$
$$\bar{Y}^2 = N^2\frac{4x^2(1-x)^2}{(\beta+1)^2}$$

Тогда равновесное соотношение запишется следующим образом:

$$\frac{N^2}{(\beta+1)^2}[(\beta+1)x - 2x(1-x)][(\beta+1)(1-x) - 2x(1-x)] =$$
$$= \frac{4\eta^2x^2(1-x)^2N^2}{(\beta+1)^2};$$

го можно преобразовать к виду

$$\beta^2 - 4\left(\eta^2 - 1\right)x(1-x) - 1 = 0$$

откуда следует искомый результат.

б) Искомый вид выражения вытекает из стандартной формы яаписи соотношения Гиббса - Гельмгольца $H = [\partial(G/T)/\partial(1/T)]_p$. Поатому

$$\bar{Y} = \overline{\bar{Y}} - T\frac{d\overline{\bar{Y}}}{dT} = \overline{\bar{Y}} - \frac{Td\overline{\bar{Y}}/d(1/T)}{d(1/T)/dT} = \overline{\bar{Y}} + \frac{1}{T}\frac{d\overline{\bar{Y}}}{d(1/T)} = \frac{d(\overline{\bar{Y}}/T)}{d(1/T)},$$
$$\bar{Y} \equiv \frac{2x(1-x)N}{\beta+1}.$$

Используя соотнотение, полученное в п. «а»:

$$\beta^2 - 4\left(\eta^2 - 1\right) x(1-x) - 1 = 0$$

из которого следует, что

$$\eta^2 = \frac{\beta^2 - (1-2x)^2}{4x(1-x)}$$

имеем

$$\frac{2w}{zkT} = \ln\left[\beta^2 - (1-2x)^2\right] - \ln 4x(1-x)$$

откуда

$$\frac{2w}{zk} d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{2\beta}{\beta^2 - (1-2x)^2} d\beta$$

Подстановка выражнений для $\bar{Y}$ и $d(1/T)$ дает:

$$d\frac{\overline{\overline{Y}}}{T} = \frac{zNkx(1-x)}{2w}\left\{\frac{4\beta d\beta}{(\beta+1)\left[\beta^2 - (1-2x)^2\right]}\right\}$$

Разлагая подыннтегральный член в правой части на элементарные дроби, находим

$$\frac{4\beta}{(\beta+1)[\beta+(1-2x)][\beta-(1-2x)]} = 0$$
$$= \frac{1}{x(1-x)}\left(\frac{1-x}{\beta+1-2x} + \frac{x}{\beta-1+2x} - \frac{1}{\beta+1}\right)$$

откуда

$$d\frac{\overline{\overline{Y}}}{T} = \frac{zNk}{2w}\left(\frac{1-x}{\beta+1-2x} + \frac{x}{\beta-1+2x} - \frac{1}{\beta+1}\right) d\beta.$$

Шнтетрирование по β от 1 до β дает

$$\overline{\overline{Y}} = \frac{zNkT}{2w}[(1-x)\ln(\beta+1-2x) + x\ln(\beta-1+2x) - \ln(\beta+1)]_1^\beta +$$
$$+ \overline{\overline{Y}}(\beta=1) = \frac{zNkT}{2w}\left[(1-x)\ln\frac{\beta+1-2x}{1-x} + x\ln\frac{\beta-1+2x}{x} -\right.$$
$$\left. - \ln(\beta+1)\right] + \overline{\overline{Y}}(\beta=1)$$

Искомый результат получаем, положив $\overline{\overline{Y}}(\beta=1)$ равным нулго.

в) Значние $\beta = 1$ соответствует $\eta^2 = 1, 2w/zkT = 0$, т. е. $T = \infty$, в общем случае $w \neq 0$. Чтобы пойти дальше, проще всего вычислить величину $T(d\overline{\overline{Y}}/dT)$ при $T = \infty$. Согласно результату II. «б" $_s$

$$T\frac{d\overline{\overline{Y}}}{dT} = \overline{\overline{Y}} - \overline{\overline{Y}}(\beta=1) + \frac{zNkT^2}{2w}\left(\frac{1-x}{\beta+1-2x} + \frac{x}{\beta-1+2x} - \frac{1}{\beta+1}\right)\frac{d\beta}{dT}$$

а согласно результату п. «а»,

$$\beta^2 = 4\left(\eta^2 - 1\right) x(1-x) + 1$$

следовательно,

$$\frac{d\boldsymbol{\beta}}{d\boldsymbol{T}} = \frac{2x(1-x)}{\beta}\left(\frac{d\eta^2}{dT}\right) = \frac{4x(1-x)}{\beta}\left(-\frac{w}{zkT^2}\right)\exp\frac{2w}{zkT}$$
$$T\frac{d\overline{\overline{Y}}}{dT} = \overline{\overline{Y}} - \overline{\overline{Y}}(\beta=1) -$$
$$- \frac{2x(1-x)N}{\beta}\left(\frac{1-x}{\beta+1-2x} + \frac{x}{\beta-1+2x} - \frac{1}{\beta+1}\right)\exp\frac{2w}{zkT}$$

Когда $\beta = 1$, то $T = \infty$, $\exp(2w/zkT) = 1$ и

$$\left(T\frac{\overline{\overline{Y}}}{dT}\right)_{\beta=1} = \overline{\overline{Y}}(\beta=1) - \overline{\overline{Y}}(\beta=1) - \bar{Y}(\beta=1)$$

Таним образом, при $T = \infty$ соотношение $\overline{\overline{Y}}(\beta = 1) = 0$ является единственным предположением, удовлетворяющим условию $\bar{Y} = \overline{\overline{Y}} - T(d\overline{\overline{Y}}/dT)$ при $\beta \neq 1$. Действительно, из предположения о том, что общее соотношение $[\partial(\Delta G/T)/\partial(1/T)]_p = \Delta H$ справедливо при $T = \infty$, безусловно следует, что $\Delta G(T = \infty) = 0$. Это соответствует предположению; что $\Delta G/T$ остается дифференцируемой функцией от $1/T$ при $1/T = 0$. Не существует простого способа доказательства справедливости этого утверждения. В принципе эту трудность можно обойти, рассматривая температуру $T = \theta$, отличную от $T = \infty$. Тогда величину $\overline{\overline{Y}}$ следует вычислять при $T = \theta$, используя отношение $Q_N/Q_{xN}Q_{(1-x)N}$. Для решения этой задачи использовались различные приближения; было доказано [VI], что результат п. «б» получается в предположении взаимной независимости всех парных взаимодействий. Приближения высшего порядка дают результаты, незначительно отличающиеся от полученных. Вычисления довольно трудоемки и поэтому здесь не приводятся; методы получения других приближений описываются в цитированных работах. Следует подчеркнуть важность результата, полученного в п. «б», так как он показывает, что температурная зависимость разности!$F_M - F_M^{(\text{ид})}$ отличается от зависимости U_M. Это обычно наблюдается при нахождении величины F_M (изохорической) и величины U_M (изохорической) по экспериментальным результатам. Отметим, что здесь мы имеем качественное сходство с включением члена $TC^*_{v0}(0)\ln^{\mathrm{E}} f$ в формулу соответственных состояний (ср. задачу 6.12, п. «а»).

6.14. Растворы цепных молекул (I).

Как показано в задаче 6.10, формулы для идеального раствора могут быть выведены с помощью простой ячеечной модели. В случае $v_{\sigma 1} = v_{\sigma 2} = v_{\sigma x}$ тот же ревультат получается на основе моделей, рассмотренных в задачах 6.2 и 6.3. Поэтому можно считать оправданным применение простой ячеечной модели для вычисления термодинамических функций смеси растворов из невзаимодействующих депных молекул. При этом существенное предположение состоит в том, что молекулы обоих сортов представляют собой цепочки, каждое из звеньев или отрезков которых могут попеременно занимать одну дчейку. Простейшим случаем рассматриваемой системы является раствор «мономеров» (сорт 1) п r-меров» (сорт 2); каждая из молекул последнего занимает цепочку из r ячеек. Полное число ячеек тогда равно $N \equiv N_1 + rN_2$. Как в задаче 6.1, п. «б», и задаче 6.2,

$$Q_N = \sum_{\lambda} v_f^N$$

Настоящая задача состоит в том, чтобы найти число способов размещений r-меров, число которых равно N_2, по N ячейкам; ясно, что существует N_1 !способов размещений N_1 мономеров по оставшимся N_1 ячейкам. Задача значительно упрощается, если мы используем общее предположение о том, что среднее относительное число занятых соседних ячеек рядом с любой пустой ячейкой
равно их числу в системе из N ячеек. Мы внесем липыь незначительную ошибку, если будем считать, что среднее относительное число занятых ячеек остается постоянным в течение того времени, пока происходит размещение одного полного r-мера.
а) Используя эти два предположения, доказать, что число способов размещений $N_2 r$-меров по $N \equiv N_1 + rN_2$ ячейкам равно

$$g\,(N_2) = \left(\frac{z}{z-1}\right)^{(1-\varphi)N/r} \left(\frac{z-1}{N}\right)^{(1-\varphi)N(1-1/r)} \frac{(N/r)!}{(\varphi N/r)!}$$

где z - координационное число ячейки решетки и φ (относительный размер звена или объемная доля мономера) определяется соотношением $\varphi = N_1/N$. Общий путь решения состоит в рассмотрении состояния системы после размещения n-меров; подсчитывается число вакансий, остающихся для размещения каждого звена после размещения первого, и выводится формула для числа способов размещения $(n+1)$-го r-мера.
б) Повторив вычисления, описанные в п. «а», для $N_2 r$-меров, размещаемых по rN_2 ячейкам, доказать, что для бинарной смеси из $N_2 r$-меров и N_1 мономеров, где $N_1 + N_2 \equiv N_0$, справедливо соотношение

$$F_M = RT[x\ln\varphi + (1-x)\ln(1-\varphi)]$$

Solution

а) Пусть первый отрезок $(n+1)$-го r-мера размещен; тогда число вакансий для размещения второго отрезка (звена) равно $z(N-rn)/N$, т. е. умноженному на z среднему относительному числу вакантных ячеек. Число вакантных ячеек, доступных для третьего отрезка, равно $(z-1)$. Действительно, одна из z соседних ячеек занята первым отрезком; следовательно, число возможностей равно $(z-1)(N-rn)/N$. Поэтому каждому положению первого отрезка соответствует

$$z\left(\frac{N-rn}{N}\right)\left[(z-1)\frac{N-rn}{N}\right]^{r-2} = \frac{z}{z-1}\left[(z-1)\frac{N-rn}{N}\right]^{r-1}$$

способов размещения полного r-мера. Так как существует $N - rn$ способов размещения первого отрезка, то имеется

$$\frac{z}{z-1}(N-rn)\left[(z-1)\frac{N-rn}{N}\right]^{r-1}$$

способов размещения $(n+1)$-го r-мера. Таким образом, полное число способов размещений $N_2 = (1-\varphi)N/r$ r-меров по $N =$
$= rN_2 + N_1$ ячейкам равно

$$\begin{aligned} g(N_2,N) &= \prod_{n=0}^{N_2-1}\left(\frac{z}{z-1}\right)(N-rn)\left[(z-1)\frac{N-rn}{N}\right]^{r-1} = \\ &= \left(\frac{z}{z-1}\right)^{N_2}\left(\frac{z-1}{N}\right)^{N_2(r-1)} r^{rN_2}\prod_{n=0}^{N_2-1}\left(\frac{N}{r}-n_r\right) = \\ &= \left(\frac{z}{z-1}\right)^{(1-\varphi)N/r}\left(\frac{z-1}{N}\right)^{(1-\varphi)N(1-1/r)} r^{(1-\varphi)N}\left\{\frac{(N/r)!}{[(N/r)-N_2]!}\right\}^2 \end{aligned}$$

Поскольку $[(N/r)-N_2] = (N/r)-(1-\varphi)N/r = \varphi N/r$, отсюда следует искомый результат.
б) Для $N_2 r$-меров, распределенных по rN_2 ячейкам, ревультат
п. «а», очевидно, принимает вид

$$g(N_2, rN_2) = \left(\frac{z}{z-1}\right)^{N_2}\left(\frac{z-1}{rN_2}\right)^{N_2(r-1)} r^{rN_2}(N_2!)^r$$

Тогда для раствора (N ячеек, $N = N_1 + rN_2$) находим

$$Q_N = g(N_2,N)\,N_1! v_f^N$$

а для чистого r-мера (rN_2 ячеек, $rN_2 = (1-\varphi)N$)

$$Q_{(1-\varphi)N} = g(N_2, rN_2)\, v_f^{(1-\varphi)N}$$

и для чистого мономера (N_1 ячеек, $N_1 = \varphi N$)

$$Q_N = N_1! v_f^{\varphi N}$$

Действительно,

$$\begin{aligned} F_M &= -kT\ln\frac{Q_N}{Q_{(1-\varphi)N}Q_{\varphi N}} = -kT\ln\frac{g(N_2,N)}{g(N_2,rN_2)} = \\ &= -kT\ln\left\{\frac{(N/r)!}{[(N/r)-N_2]!N_2!}\right\}^r\left(\frac{rN_2}{N}\right)^{N_2(r-1)} \end{aligned}$$

Далее, $rN_2/N = 1-\varphi$, $\quad N/r - N_2 = \varphi N/r$ (см. п. «а») и $N_2(r-1) = (1-\varphi)N - N_2$. Такщм образом,

$$\begin{aligned} F_M = -k\,\mathrm{Tr}\ln\frac{(N/r)!}{(\varphi N/r)![(1-\varphi)N/r]!} - (1-\varphi)NkT\ln(1-\varphi)+ \\ +N_2kT\ln(1-\varphi) \end{aligned}$$

Используя формулу Стирлинга для факториалов, получаем

$$\begin{aligned} F_M =& -kT\left[N\ln\frac{N}{r} - \varphi N\ln\frac{\varphi N}{r} - (1-\varphi)N\ln\frac{(1-\varphi)N}{r}\right] - \\ & - kT\left[(1-\varphi)N\ln(1-\varphi) - N_2\ln(1-\varphi)\right] = \\ =& kT[(1-\varphi)N\ln(1-\varphi) + \varphi N\ln\varphi - (1-\varphi)N\ln(1-\varphi)+ \\ & +N_2\ln(1-\varphi)] = kT\left[N_1\ln\varphi + N_2\ln(1-\varphi)\right] \end{aligned}$$

и для 1 моля раствора $N_0 = N_1 + N_2, x = N_1/N_0, 1-x = N_2/N_0$ имеем

$$F_M = N_0kT[x\ln\cdot\varphi + (1-x)\ln(1-\varphi)]$$

Ясно, что расчет для $N_1 r_1$-меров и $N_2 r_2$-меров проводится совершенно аналогично и дает тот же формальный результат, если теперь φ определяется соотношением

$$\varphi \equiv \frac{r_1N_1}{r_1N_1 + r_2N_2}$$

Если $z \to \infty$, то второе предположение, сделанное шри выводе, перестает играть роль. По этой причине общий результат оказывается справедливым и для растворов. Действительно, другие методы, в

которых не используется ячеечная модель, приводят к тому же результату [10] точно так же, как и в случае идеальных растворов.
6.15. Растворы цепных молекул (II). Для растворов цепных молекул, для которых эпталыпия смешивания существенно отлична от нуля, можно получить формулы, связанные с формулами задачи 6.14, п. «б», так же, как формулы для регулярного раствора связаны с формулами для идеальных растворов. Характерные черты метода проявляются уже в первом приближении (случайная смесь), основанном на ячеечной модели (см. задачу 6.14).
а) Для раствора, состоящего из молекул сорта 1 (r_1 одинаковых звеньев) и сорта 2 (r_2 одинаковых звеньев), доказать, что

$$U_M = \frac{1}{2} z q_1 N_1 (1-\varphi)(\varepsilon_1 - \varepsilon_{12}) + \frac{1}{2} z q_2 N_2 \varphi (\varepsilon_2 - \varepsilon_{12})$$

где zq_i - число внешних контактов в расчете на молекулу сорта i, которое складывается из $(z-1)$ контактов для каждого концевого отрезка (звена) молекулы и $(z-2)$ контактов для каждого неконцевого отрезка. Исходя из этого, показать, что формальный переход к пределу $z \to \infty$ дает

$$U_M = (r_1 N_1 + r_2 N_2)\varphi(1-\varphi) w$$

где w - энергия обмена в расчете на отрезок, определяемая соотношением (ср. задачу 6.12)

$$w \equiv -z\varepsilon_{12} + \frac{1}{2} z (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$$

б) Пусть W_{12} представляет собой энергию обмена в расчете на молекулу сорта 1, так что, когда r_2 молекул сорта 1 из чистого вещества 1 обмениваются местами с r_1 молекулами из чистого вещества 2, полное приращение энергии взаимодействия равно r_2, умноженному на величину W_{12}, определяемую следующим обра 30м:

$$W_{12} \equiv -zE_{12} + \frac{1}{2} z \left(E_1 + \frac{r_2}{r_1} E_2 \right)$$

где $-zE_1 N_0/2$ - конфигурационная внутренняя энергия на 1 моль сорта 1. Показать, что в этом случае

$$U_M = \left[x + \frac{r_2}{r_1}(1-x) \right] \varphi(1-\varphi) W_{12} N_0$$

в) Результат, приведенный в п. «б», справедлив и в том случае, когда не все звенья в молекуле каядого сорта идентичны; поэтому достаточно вычислить W_{12} для каждого типа раствора. Особый интерес представляет раствор молекул сорта 1 п сорта 2, когда молекулы каждого сорта содержат звенья двух типов A и B (например, середины и концы соответственно). Предположим, что молекуда сорта 1 состоит из r_1 звеньев, в том числе $a_1 r_1$ звеньев типа A и $b_1 r_1$ звеньев типа B, а молекула сорта 2 состоит из r_2 звеньев, в том числе из $a_2 r_2$ звеньев типа A и $b_2 r_2$ звеньев типа R. Вычислить величину E_1 для молекулы сорта 1 в чистом веществе 1, величину E_2 для молекулы сорта 2 в чистом веществе 2 и E_{12} для молекулы сорта 1 в чистом веществе 2 и таким образом показать, что

$$W_{12} = r_1 (a_1 - a_2)^2 w_{ab}$$

где w_{ab} - энергия обмена звена, определяемая выражением

$$w_{ab} \equiv -z\varepsilon_{ab} + \frac{1}{2} z (\varepsilon_{aa} + \varepsilon_{bb})$$

г) Показать, что выражение для U_M, выведенное путем подстановки результата п. «в» в результат п. «б», можно получить также путем прямого подсчета всех типов взаимодействий звеньев в растворе молекул сортов 1 п 2, характеризуемых относительными объемами, равными соответственно φ и 1 - φ, и всех типов взаимодействий звеньев в чистых веществах 1 и 2.

Solution

а) Из приведенного определения величины q_i следует, что

$$zq_i = zr_i - 2r_i + 2$$
$$q_i = r_i - \frac{2(r_i - 1)}{z}$$

так что в пределе $z \to \infty$ имеем $q_i = r_i$.
Рассмотрим сначала молекулу сорта 1 в растворе. Число взаимодействий $1-1$ на звено равно $z\varphi$, а число таких взаимодействий в расчете на молекулу сорта 1 равно $z\varphi q_1$, так что полное число взаимодействий $1-1$ равно $zq_1\varphi N_1/2$. Аналогично число взаимодействий $1-2$ равно $zq_1(1-\varphi)N_1$. Соответствующие величины, вычисленные для молекулы сорта 2, составляют
$zq_2(1-\varphi)N_2/2$ и $zq_2\varphi N_2$. Ясно, что при сложении всех тинов перечисленных взаимодействий мы получим

удвоенное число взаимодействий типа $1-2$, поэтому следует брать половину каждой суммы, т. е. $zq_1(1-\varphi)N_1/2+zq_2\varphi N_2/2$. Полная сумма равна $z\left(q_1N_1+q_2N_2\right)/2$, как и должно быть. Соответствующие числа для чистого сорта 1 и чистого сорта 2, очевидно, равны $zq_1N_1/2$ I $zq_2N_2/2$, поэтому

$$U_M=-\frac{1}{2}z\left[q_1N_1\varphi\varepsilon_1+q_2N_2(1-\varphi)\varepsilon_2\right]-\frac{1}{2}z\left[q_1N_1(1-\varphi)\varepsilon_{12}+\right.$$
$$\left.+q_2N_2\varphi\varepsilon_{12}\right]+\frac{1}{2}z\left[q_1N_1\varepsilon_1+q_2N_2\varepsilon_2\right]$$

откуда путем простых преобразований получается искомый результат. Замепяя q_i на r_i, что соответствует переходу к пределу $z\to\infty$, находим

$$U_M=\frac{1}{2}z\left[r_1N_1(1-\varphi)\left(\varepsilon_1-\varepsilon_{12}\right)+r_2N_2\varphi\left(\varepsilon_2-\varepsilon_{12}\right)\right]$$

Вынося полное число звеньев $r_1N_1+r_2N_2$, имеем

$$U_M=\frac{1}{2}z\left[r_1N_1+r_2N_2\right]\left[\varphi(1-\varphi)\left(\varepsilon_1-\varepsilon_{12}+\varepsilon_2-\varepsilon_{12}\right)\right]$$

Вводя определение величины w, получаем

$$U_M=\left[r_1N_1+r_2N_2\right]\varphi(1-\varphi)w$$

б) Так как величина $-zE_1N_0/2$ является конфигурационной энергией в расчете на 1 моль молекул сорта 1, то очевидно, что $E_1=r_1\varepsilon_1$. Аналогично $E_2=r_2\varepsilon_2$ и $E_{12}=r_1\varepsilon_{12}$, так как последняя величина относится к молекуле сорта 1. Из определения величины W_{12} тогда следует, что

$$W_{12}=-zr_1\varepsilon_{12}+\frac{1}{2}zr_1\varepsilon_1+\frac{1}{2}zr_1\varepsilon_2=r_1w$$

С другой стороны, при замене r_2 молекул сорта 1 из пистого вещества 1 на r_1 молекул сорта 2 из чистого вещества 2 приращение энергии, очевидно, равно

$$-\frac{1}{2}zr_1r_2\left(2\varepsilon_{12}-\varepsilon_{11}-\varepsilon_{22}\right)$$

Эта величина равна r_2W_{12}, поэтому снова $W_{12}=r_1w$. Таким образом, оба определения совместимы. Подставляя W_{12}/r_1 вместо w в результат п. «а», получаем

$$U_M=\left(N_1+\frac{r_2}{r_1}N_2\right)\varphi(1-\varphi)W_{12}$$

Полагая $N_1+N_2=N_0$, находим для 1 моля раствора

$$U_M=\left(\frac{N_1}{N_0}+\frac{r_2}{r_1}\frac{N_2}{N_0}\right)\varphi(1-\varphi)W_{12}N_0=$$
$$=\left[x+\frac{r_2}{r_1}(1-x)\right]\varphi(1-\varphi)W_{12}N_0$$

Важность этого на первый взгляд очевидного результата состоит в том, что, будучи выражен через величину W_{12} (определенную через E_{12},E_1 и E_2), он не зависит от строения моленул сорта 1 и сорта 2.
в) Величину E_1 мояно представить в виде суммы двух типов взаимодействий, свойственных звеньям типа A, и двух типов взаимодействий, свойственных звеньям типа B, а именно

$$E_1=\left(r_1a_1\varepsilon_a+r_1b_1\varepsilon_{ab}\right)za_1+\left(r_1a_1\varepsilon_{ab}+r_1b_1\varepsilon_b\right)zb_1$$

Аналогично

$$E_2=\left(r_2a_2\varepsilon_a+r_2b_2\varepsilon_{ab}\right)za_2+\left(r_2a_2\varepsilon_{ab}+r_2b_2\varepsilon_b\right)zb_2$$

Для молекулы сорта 1 в чистом веществе 2 имеем

$$E_{12}=\left(r_1a_1\varepsilon_a+r_1b_1\varepsilon_{ab}\right)za_2+\left(r_1a_1\varepsilon_{ab}+r_1b_1\varepsilon_b\right)zb_1$$

Тогда

$$-W_{12}=\frac{1}{2}zr_1\left(2a_1a_2\varepsilon_a+2b_1a_2\varepsilon_{ab}+2a_1b_2\varepsilon_{ab}+2b_1b_2\varepsilon_b-\right.$$
$$\left.-a_1^2\varepsilon_a-2a_1b_1\varepsilon_{ab}-b_1^2\varepsilon_b-a_2^2\varepsilon_a-2a_2b_2\varepsilon_{ab}-b_2^2\varepsilon_b\right)$$

откуда получаем

$$W_{12}=-\frac{1}{2}zr_1\left[\left(a_1-a_2\right)^2\varepsilon_a+2\left(a_1-a_2\right)\left(b_1-b_2\right)\varepsilon_{ab}+\right.$$
$$\left.+\left(b_1-b_2\right)^2\varepsilon_b\right]$$

Поскольку $a_1 + b_1 = 1, \quad a_2 + b_2 = 1, (a_1 - a_2) = -(b_1 - b_2)$, находим

$$W_{12} = -\frac{1}{2} z r_1 (a_1 - a_2)^2 (2\varepsilon_{ab} - \varepsilon_a - \varepsilon_b)$$

так что

$$W_{12} = r_1 (a_1 - a_2)^2 w_{ab}$$

Если в качестве стандартного вместо вещества 1 взять вещество 2, то в силу; симметрии уравнений имеем

$$W_{21} = r_2 (a_1 - a_2)^2 w_{ab} = \frac{r_2}{r_1} W_{12}$$

Доказательство можно непосредственно обобщить на случай любого числа типов звеньев; для этого напишем

$$E_{ii} = z r_i \sum_{\alpha,\beta} \alpha_i \beta_i \varepsilon_\alpha, \quad E_{ij} = z r_i \sum_{\alpha,\beta} \alpha_i \beta_j \varepsilon_{\alpha\beta}$$

где суммирование производится по всем α, β:

$$\alpha_i = a_i, b_i, c_i, ..., \quad \beta_i = a_i, b_i, c_i, ...$$

Поэтому для трех тинов звепьев получаем
$\frac{W_{12}}{r_1} = (a_1 - a_2)(b_1 - b_2) w_{ab} + (b_1 - b_2)(c_1 - c_2) w_{bc} + (c_1 - c_2)(a_1 - a_2) w_{ca}$.
г) Для системы из N_1 молекул сорта 1 и N_2 молекул сорта 2 в произвольной смеси вышишем энергии, связанные с каждым типом взаимодействия, деля каждую на 2 для того, чтобы общее число взаимодействий было равно $z(r_1 N_1 + r_2 N_2)/2$:

$$\begin{array}{ll}
aa(1): & -\frac{1}{2} r_1 N_1 a_1 [\varphi a_1 + (1-\varphi) a_2] z\varepsilon_a, \\
ab(1): & -\frac{1}{2} r_1 N_1 a_1 [\varphi b_1 + (1-\varphi) b_2] z\varepsilon_{ab} \\
ba(1): & -\frac{1}{2} r_1 N_1 b_1 [\varphi a_1 + (1-\varphi) a_2] z\varepsilon_{ab} \\
bb(1): & -\frac{1}{2} r_1 N_1 b_1 [\varphi b_1 + (1-\varphi) b_2] z\varepsilon_b \\
aa(2): & -\frac{1}{2} r_2 N_2 a_2 [(1-\varphi) a_2 + \varphi a_1] z\varepsilon_a \\
ab(2): & -\frac{1}{2} r_2 N_2 a_2 [(1-\varphi) b_2 + \varphi b_1] z\varepsilon_{ab} \\
ba(2): & -\frac{1}{2} r_2 N_2 b_2 [(1-\varphi) a_2 + \varphi a_1] z\varepsilon_{ab} \\
bb(2): & -\frac{1}{2} r_2 N_2 b_2 [(1-\varphi) b_2 + \varphi b_1] z\varepsilon_b
\end{array}$$

Тогда полная энергия аа-взаимодействий равна

$$\begin{aligned}
U^*_{aa} = & \left\{ -\frac{1}{2} r_1 N_1 \left[\varphi a_1^2 + (1-\varphi) a_1 a_2\right] - \right. \\
& \left. -\frac{1}{2} r_2 N_2 \left[(1-\varphi) a_2^2 + \varphi a_1 a_2\right] \right\} z\varepsilon_a = \\
= & -\frac{1}{2} [r_1 N_1 + r_2 N_2] [\varphi a_1 + (1-\varphi) a_2]^2 z\varepsilon_a
\end{aligned}$$

Аналогично для bb-взаимодействий

$$U^*_{bb} = -\frac{1}{2} [r_1 N_1 + r_2 N_2] [\varphi b_1 + (1-\varphi) b_2]^2 z\varepsilon_b$$

и для ab-взаимоддействий

$$U^*_{ab} = -[r_1 N_1 + r_2 N_2] [\varphi a_1 + (1-\varphi) a_2] [\varphi b_1 + (1-\varphi) b_2] z\varepsilon_{ab}$$

Для полной энергии N_1 молекул чистого вещества 1 и N_2 молекул чистого вещества 2 имеем

$$\begin{aligned}
U^*_{1,2} = & -\frac{1}{2} z [r_1 N_1 + r_2 N_2] \left\{ \left[\varphi a_1^2 + (1-\varphi) a_2^2\right] \varepsilon_a + \right. \\
& \left. + \left[\varphi b_1^2 + (1-\varphi) b_2^2\right] \varepsilon_b + 2 [\varphi a_1 b_1 + (1-\varphi) a_2 b_2] \varepsilon_{ab} \right\}
\end{aligned}$$

Путем прямых алгебраических преобразований приходим, как
и раньше, для U_M к выражению

$$\begin{aligned}
U_M = & -\frac{1}{2} z (r_1 N_1 + r_2 N_2) \varphi(1-\varphi) \left[(a_1 - a_2)^2 \varepsilon_a + (b_1 - b_2)^2 \varepsilon_b + \right. \\
& \left. + 2 (a_1 - a_2)(b_1 - b_2) \varepsilon_{ab} \right] = \\
= & (r_1 N_1 + r_2 N_2) \varphi(1-\varphi) (a_1 - a_2)^2 w_{ab}
\end{aligned}$$

Общие РАБОТЫ

Перечисленные ниже книги являются исчершывающими обзорами; в частности, они содержат детальное изложение теорий, основные положения которых здесь использованы. В этих ннигах освещены также теории, основанные на радиальной функции распределения (ср. гл. 9). Они не были включены в настоящую главу не потому, что их считают (ошибочно!) трудными для понимания, а из-за того, что для этого необходимо предварительное знание сложных специальных терминов; кроме того, они содержат «устрашанщев» количество алгебраических вычислений, которые сами по себе не представлягот интереса.

жиДКоЕ СОСтоянИЕ I. Barker J. A., Lattice Theories of the Liquid State, New York, 1963.
II. Egelstaff P. A., An Introduction to the Liquid State, New York, 1967.
III. Фишер И. З., Статистическая теория жидкостей, М., 1961.
IV. The Equilibrium Theory of Classical Fluids, ed. H. L. Frish, J. L. Lebowitz, New York, 1964.
V. The Physics of Simple Liquids, ed. H. N. V. Temperly, J. S. Rowlinson, G. S. Bushbrooke, Amsterdam, 1968. (Имеется перевод: Физика простых жидкостей, под ред. Г. Темшерли, Дж. Роулинсона, Дж. Рапбрука, I. Статистическая теория, изд-во «Мир», 1971.)
VI.* Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, М., 1945.

PACTBOPG VII. Guggenheim E. A., Mixtures, Oxford, 1952.
VIII. Prigogine I., Molecular Theory of Solutions, Amsterdam, 1957.
IX.* Самойлов О. Я., Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, М., 1957.

Цитированная литература

• Fowler R. H., Guggenheim E. A., Statistical Thermodynamics, Cambridge, 1952. (Имеется перевод шервого издания: Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949.)
• Rowlinson J. S., Liquids and Liquid Mixtures, 2nd ed., London, 1969.
• Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954. (Имеется перевод: Дж. Гирифельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.)
• Buehler R. J., Wentorf R. H., Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Journ. Chem. Phys., 19, 61 (1951).
• Barker J. A., Austr. Journ. Chem., 13, 187 (1960).
• Scott R. L., van Konynenberg, Disc. Farad. Soc., 49, 87 (1970).
• Pitzer K. S., Journ. Chem. Phys., 7, 583 (1939).
• Cruickshank A. J. B., Hicks C. P., Disc. Farad. Soc., 49, 106 (1970).
• Patterson D., Bardin J. M., Trans. Farad. Soc., 66, 321 (1970).
• Flory P. J., Spiers Memorial Lecture 1970, Disc. Farad. Soc., 49, 7 (1970).

13.19 Problems on Stability, Phase Equilibria, and the Critical State

13.19.1 Problems about One-Component Systems

7.1.

Термодинамическая устойчивость отдельной фазы. Рассмотрим однородную систему (т. е. такую, в которой любая из интенсивных переменных T, p имеет одно и то же значение во всех точках системы) из n молей одной компоненты; пусть энтропия и объем системы остаются постоянными. Фазы α и β будем указывать нижними индексами, а начальное (невозмущенное) состояние - индексом (0). Первоначально система полностью находится в фазе α. Возмущение состоит в том, что $\delta\xi$ молей переходят в фазу β, лишь слабо отличающуюся от фазы α. Условие равновесия в такой системе при постоянных S и v (причем допускаются диффузионные процессы) состоит в том, что [1]) $(\partial U/\partial\xi)_S > 0$, т. е. внутренняя энергия U должна быть минимальна. Это условие эквивалентно условию $T(\partial S/\partial\xi)_U, \tau < 0$, т. е. энтролия S должна быть максимальна [1, 2], как это следует из второго закона термодинамики (см. условие задачи 1.22). Чтобы упростить вычисление частных условий устойчивости фазы, будем поступать следующим образом:

• Вместо полных величин для каждой фазы будем использовать молярные (интенсивные) величины, поскольку $\bar{U} = \bar{U}(\bar{S}, \bar{v})$, тогда как $U = U(S, v, n)$ (ср. задачу 1.20, п. «а»).

• Воспользуемся разложением обеих величин $\bar{U}_\alpha$ и $\bar{U}_\beta$ в ряд Тейлора вблизи точки $\bar{U}_\alpha^{(0)}$, что законно, так как фаза β подобна фазе α.

Таким образом, первоначально мы имеем следующее состояние:

$$n_\alpha^{(0)} = n, \quad n_\beta^{(0)} = 0, \quad S^{(0)} = n\bar{S}_\alpha^{(0)}, \quad v^{(0)} = n\bar{v}_\alpha^{(0)}$$

а в результате возмущепия получаем

$$\begin{aligned} n_\alpha &= n - \delta\xi, \quad & \bar{S}_\alpha &= \bar{S}_\alpha^{(0)} + \delta S, \quad & \bar{v}_\alpha &= \bar{v}_\alpha^{(0)} + \delta v \\ n_\beta &= \delta\xi, & \bar{S}_\beta &= \bar{S}_\alpha^{(0)} + \Delta S, \quad & \bar{v}_\beta &= \bar{v}_\alpha^{(0)} + \Delta v \end{aligned}$$

Различные обозначения ΔS и δS приняты для того, чтобы подчеркнуть, что при $\delta\xi \to 0$ величина δS стремится к нулю, тогда

как величина ΔS (разность между молярной энтропией фазы α и гипотетической смежной фазы β) отлична от нуля.

а) Доказать, что для полной снстемы

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,v} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S}^2}\right)_{v,n}(\Delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S}\partial \bar{v}}\right)_n \Delta S \Delta v + \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{v}^2}\right)_{S,n}(\Delta v)^2\right]$$

все производные относятся к фазе α в невозмущенном состоянии.

б) Показать, что для выполнения соотношения $(\partial U/\partial \xi)_{\mathbf{s},v} > 0$ при образовании любой фазы β, лишь незначительно отличающейся от α, необходимо и достаточно выполнения неравенства

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{v,n}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_{S,n} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v}\right)_n^2 > 0 \tag{7.1.1}$$

и одного из следующих неравенств:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{v,n} > 0 \tag{7.1.2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_{S,n} > 0 \tag{7.1.3}$$

в) Показать, что условия (7.1.1)—(7.1.3) эквивалентны условиям

$$\begin{array}{ll} \frac{T}{C_p}, & \frac{1}{vK_S} > 0 \\ \frac{T}{C_v}, & \frac{1}{vK_T} > 0. \end{array} \tag{7.1.5}$$

Solution

а) Разложение величины $\bar{U}_\beta$ в ряд Тейлора имеет вид

$$\bar{U}_\beta = \bar{U}_\alpha^{(0)} + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{S}}\right)_{\bar{v}}\Delta S + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{v}}\right)_{\bar{S}}\Delta v + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S}^2}\right)_{\bar{v}}(\Delta S)^2 + \\ + \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S}\partial \bar{v}}\right)\Delta S \Delta v + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{v}^2}\right)_{\bar{S}}(\Delta v)^2;$$

такой же вид имеет разложение величины $\bar{U}_\alpha$, только $\Delta S, \Delta v$ замепяются на $\delta S, \delta v$. Полное приращение величины U равно

$$\delta U = (n-\delta\xi)\bar{U}_{\dot{\alpha}} + \delta\xi\bar{U}_\beta - n\bar{U}_\alpha^{(0)} = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{\bar{S}}}\right)_{\bar{v}}[(n-\delta\xi)\delta S + \delta\xi\Delta S] + \\ + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{v}}\right)_{\bar{\bar{S}}}[(n-\delta\xi)\delta v + \delta\xi\Delta v] + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S}^2}\right)_{\bar{v}}\left[(n-\delta\xi)(\delta S)^2 + \delta\xi(\Delta S)^2\right] + \\ + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{v}^2}\right)_{\bar{S}}\left[(n-\delta\xi)(\delta v)^2 + \delta\xi(\Delta v)^2\right] + \\ + \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S}\delta \bar{v}}\right)[(n-\delta\xi)\delta S\delta v + \delta\xi\Delta S\Delta v]$$

В силу условий постоянства S, v величины $\delta S, \delta v$ и $\Delta S, \Delta v$ связаны следующим образом:

$$S = (n-\delta\xi)\left(\bar{S}_\alpha^{(0)} + \delta S\right) + \delta\xi\left(\bar{S}_\alpha^{(0)} + \Delta S\right) = n\bar{S}_\alpha^{(0)}$$

откуда

0

• A. J. B. Cruickshank, School of Chemistry, University of Bristol, Bristol.

1) См. уравнения (1), (2) в работе [1]. См. также работу [2, 4*]. 15 – 0386

$$(n-\delta\xi)\delta S+\delta\xi\Delta S=0$$
$$(n-\delta\xi)^2(\delta S)^2=(\delta\xi)^2(\Delta S)^2 \tag{7.1.6}$$

Аналогично

$$(n-\delta\xi)\delta v+\delta\xi\Delta v=0,\quad (n-\delta\xi)^2(\delta v)^2=(\delta\xi)^2(\Delta v)^2 \tag{7.1.7}$$

откуда

$$(n-\delta\xi)^2\delta S\delta v=(\delta\xi)^2\Delta S\Delta v \tag{7.1.8}$$

Первые два члена в развернутом выражении для δU, очевидно, равны нулю; используя соотношения (7.1.6)-(7.1.8), находим из последних трех членов
$\delta U=\frac{1}{2}\frac{n\delta\xi}{n-\delta\xi}\left[\left(\frac{\partial^2\bar{U}}{\partial\bar{S}^2}\right)_v(\Delta S)^2+2\left(\frac{\partial^2\bar{U}}{\partial\bar{S}\partial\bar{v}}\right)_1\Delta S\Delta v+\left(\frac{\partial^2\bar{U}}{\partial\bar{v}^2}\right)_S(\Delta v)^2\right]$;
переходя к пределу $\delta\xi\to 0$, получаем искомый результат. Чтобы обеспечить равновесие, правая часть результирующего выражения должна быть положительной независимо от членов высших порядков в разложении в ряд Тейлора.

б) Правая часть получающегося в п. «а» выражения квадратична по $\Delta v/\Delta S$ или $\Delta S/\Delta v$; это выражение всюду положительно, если оно не имеет действительных корней; кроме того, это выражение положительно при $\Delta S/\Delta v\to\infty$.

Выполнение первого условия обеспечивается условием (7.1.1), выраженным в молярных величинах, т. е. умноженным на n^2. Условие (7.1.1) показывает, что производные $\left(\partial^2U/\partial S^2\right)_0$ и $\left(\partial^2U/\partial\nu^2\right)$s имеют одинаковый знак. Таким образом, первое условие обеспечивается либо условием (7.1.2), либо условием (7.1.3).

в) Левую часть условия (7.1.1) сразу же можно представить в виде

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v-\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S^2,\ \text{или}\ -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v^2$$

Первое из этих выражений можно преобразовать в простое произведение, используя соотношение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\mathrm{S}}$$

тогда, применяя соответствующее соотношение Максвелла, имеем

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v+\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S\left(\frac{\partial T_v}{\partial p}\right)_S\right]=$$
$$=-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v+\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S\left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p\right].$$

Это выражение в свою очередь преобразуется к - $(\partial p/\partial v)_{\mathbf{S}}\times\ \times(\partial T/\partial S)_p$ при помощи стандартной формулы замены перемепных. Определяя величину K_S с использованием выражения $(\partial S/\partial T)_p=C_p/T$, получаем искомый результат. Аналотично при использовании соотношения $(\partial p/\partial S)_v=(\partial p/\partial T)_v(\partial T/\partial S)_v$ второе выражение преобразуется к виду

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S+\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right]=$$
$$=-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_B+\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T\right].$$

Производя замену переменных, вновь получаем искомый ревультат.

Чтобы понять другой метод, запишем условие (7.1.1) в виде

$$\begin{vmatrix} U_{2S} & U_{Sv}\\ U_{vS} & U_{2v}\end{vmatrix}>0,\qquad \begin{aligned}U_{2S}&=\left(\frac{\partial^2U}{\partial S^2}\right)_v\\ U_{Sv}&=\left(\frac{\partial^2U}{\partial S\partial v}\right)\end{aligned}$$

Напипгем якобиан

$$\begin{vmatrix} U_{2S} & U_{Sv}\\ U_{vS} & U_{2v}\end{vmatrix}=\frac{\partial(T,-p)}{\partial(S,v)}=\frac{\partial(T,-p)/\partial(S,p)}{\partial(S,v)/\partial(S,p)}=-\frac{(\partial T/\partial S)_p}{(\partial v/\partial p)_S}$$

или, что эквивалентно,

$$\frac{\partial\left(U_0, U_S\right)}{\partial(v, S)}=\frac{\partial(-p, T)}{\partial(v, S)}=\frac{\partial(-p, T) / \partial(v, T)}{\partial(v, s) / \partial(v, T)}=-\frac{(\partial p / \partial v)_T}{(\partial S / \partial T)_v}$$

Заметим, что условия фазовой устойчивости (7.1.4) или (7.1.5) можно вывести аналогично, рассматривая случай, когда полная внутренняя энергия и полный объем системы остаются постоянными [2]. Результаты (7.1.4) и (7.1.5), эквивалентность которых с очевидностью следует из тождества $K_S / K_T=C_0 / C_p$, показывают, что в однокомпонентной системе устойчивость по отношению к диффузии обесшечивается условиями термической устойчивости $(T / C_0>0)$ и механической устойчивости $(1 / v K_T>0)$. В задаче 7.7 будет показано, что в случае двухкомпонентной системы должно еще выполняться дополнительное условие устойчивости по отнопению к диффузии.
7.2. Условия устойчивости выссиего порядка. Для простоты рассмотрим однородную систему, в которой, кроме того, одна интенсивная переменная остается постоянной. Соответствующие условия устойчивости имеют вид

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T, p}>0, \quad F \equiv U-T S, \text { или } \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S, p}>0, \quad H \equiv U+p v$$

(см. введение к задаче 1.22). Необходимо также убедиться в правыльности полученных таким образом условий устойчивости первого порядка путем сравнения с условиями (7.1.4) и (7.1.5).
а) Доказать, что условие устойчивости первого порядка для однокомпонентной однофазной системы при условиях постоянства объема, однородности и постоянства температуры имеет вид

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_{T, n}=-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, n}=\frac{1}{v K_T}>0 \tag{7.2.1}$$

а условие устойчивости при $1 / v K_T=0$ записывается следующим образом [1]) :

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T, n}=0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_{T, n}<0 \tag{7.2.2}$$

б) Доказать, что в том случае, когда наложены требования постоянства полной энтропии, а также однородности и постоянства давления, соответствующие условия устойчивости выражаются соотношением.

$$\frac{T}{C_p}>0 \tag{7.2.3}$$

а при $T / C_p=0$ соотношением

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p=0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p>0 \tag{7.2.4}$$

в) Установить связь между условиями (7.2.1) и условиями (7.1.1) и (7.1.2).

[У к а з а н и е: Полезно воспользоваться соотношением $K_S / K_T=C_v / C_p$, а такж соотношением, приведенным в задаче 1.8, п. «а». Следует привлечь также общее соотношение между производными $\left(\partial^2 F / \partial v^2\right)_T$ п $\left(\partial^2 U / \partial v^2\right)_S \cdot]$
г) Какой вывод можно сделать относительно приближения к точке неустойчивости, если известно, что производная $(\partial p / \partial T)_0$ почти везде положительна и не имет особенностей?
д) Система описывается уравнением Ван-дер-Ваальса (см. задачи 1.11 п 6.7). Показать, что для отдельной фазы внутри нормальной двухфазной области (например, при $v=3 b, T<<8 a / 27 R b$), где она является неустойчивой, выполняются неравенства $1 / K_T<0, T / C_0>0, \alpha_p<0$. Исходя пз этого, показать, что величины $T<C_p, 1 / K_S$ могут быть либо обе положительными, либо обе. отрицательными.
См. примечавие редактора перевода в конце главы. - Ирим. ред.

Solution

а) Действуя так же, как и при решении задачи 7.1, п. «а», запишем разложение в ряд Тейлора для $\bar{F}_\alpha$ и $\bar{F}_\beta$ вблизи $\bar{F}_\alpha^{(0)}$ до членов порядка $\left(\partial^4 \bar{F} / \partial \bar{v}^4\right)_T$. Тогда

$$\begin{aligned}
&\delta F=(n-\delta \xi) \bar{F}_\alpha+\delta \xi \bar{F}_\beta-n \bar{F}_\alpha^{(0)}= \\
&=\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T[(n-\delta \xi) \delta v+\delta \xi \Delta v]+\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_T\left[(n-\delta \xi)(\delta v)^2+\delta \xi(\Delta v)^2\right]+ \\
&+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 F}{\partial v^3}\right)_T\left[(n-\delta \xi)(\delta v)^3+\delta \xi(\Delta v)^3\right]+ \\
&+\frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^4 F}{\partial v^4}\right)_T \mathrm{I}(n-\delta \xi)(\delta v)^4+\delta \xi(\Delta v)^4\Big]+\ldots
\end{aligned}$$

Применяя соотношения (7.1.7) вместе с соответствующими соотношениями высших порядков, содержащими более высокие степени Δv, приходим к следующим выражениям для коффициентов при пропзводных $\bar{F}_\alpha^{(0)}$, в которых опущены лишние индексы:

$$\begin{array}{l|l} \left(\frac{\partial \vec{F}}{\partial \bar{v}}\right)_T & 0 \\ \left(\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \bar{v}^2}\right)_T & \frac{1}{2!}(\Delta v)^2 \frac{n\delta\xi}{n-\delta\xi} \\ \left(\frac{\partial^3 \bar{F}}{\partial \bar{v}^3}\right)_T & \frac{1}{3!}(\Delta v)^3 \frac{n^2\delta\xi}{(n-\delta\xi)^2}\left(1-\frac{2\delta\xi}{n}\right) \\ \left(\frac{\partial^4 \bar{F}}{\partial \bar{v}^4}\right)_T & \frac{1}{4!}(\Delta v)^4 \frac{n^3\delta\xi}{(n-\delta\xi)^3}\left[1-\frac{3\delta\xi}{n}+3\left(\frac{\partial_\xi}{n}\right)^2\right] \end{array}$$

Таким образом, переходя к пределу при $\delta\xi \to 0$, получаем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,v} = \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \bar{v}^2}\right)_T (\Delta v)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 \bar{F}}{\partial \bar{v}^3}\right)_T (\Delta v)^3 + \\ + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^4 \bar{F}}{\partial \bar{v}^4}\right)_T (\Delta v)^4 + \ldots$$

Чтобы производная $(\partial F/\partial \xi)_{T,}$ была полоятельной, долджно, очевидно, выдолняться либо условие (7.2.1), либо, если $\left(\partial^2 F/\partial v^2\right)_T = 0$, условие (7.2.2), так как величина $(\Delta v)^3$ может иметь любой знак. В общем случае условие устойчивости состоит в том, что первая отличная от нуля производная давления p должна быть, во-первых, нечетного порядка, во-вторых, отрицательной.
б) Доказательство совершенно аналогично приведенному в п. «а».
в) Различные наборы условий устойчивости связаны между собой следующим образом. Положительность всех четырех величин $1/K_T, 1/K_S, T/C_p, T/C_v$, как это видно из приведенных выше соотношений, обеспечивается условием (7.1.4) или условием (7.1.5). Заметим, что одно только условие (7.1.1) не обеспечивает положительности всех четырех параметров; то же самое относится к неравенствам $1/K_S, 1/K_T > 0$ и т. д. Чтобы установить связь между условием (7.2.1) и (7.1.1)-(7.1.3), рассмотрим соотношение

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_T = \frac{1}{vK_T} = \frac{T/C_v v K_T}{T/C_v} > 0 \tag{7.2.5}$$

Отсюда ясно, что, хотя условие (7.1.5) включает в себя условие (7.2.1), обратное неверно; условие (7.2.1) содержит только то, что два условия (7.1.5) либо выполняются одновременно, либо нет. Условия (7.2.1) и (7.2.3), взятые вместе, показывают только, что величины $1/vK_S, T/C_v$ имеют одинаковый знак. Алгебраическое соотношение между условиями устойчивости, выраженными через $F(T,v)$ и $U(S,v)$, дает ту же инфоормацию, что и условие (7.2.5), но при выводе последнего применяется общий метод, который имеет более широкое применение. Начнем с соотношения

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{S,n} = -p$$

откуда

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S\right]_{T,n} = \\ = \left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S\right]_{S,n} + \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S\right]_{v,n}\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_{T,n}$$

где мы осуществили замену переменных. Используя соотношение [1])

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_{T,n}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{S,n}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{v,n} = -1$$

и нолагая

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial S}\right)_n, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{v,n} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{v,n}$$

получаем

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_{S,n} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v}\right)_n \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{S,n}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{v,n} = \\ = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_{S,n} - \frac{\left(\partial^2 U/\partial S \partial v\right)_n^2}{\left(\partial^2 U/\partial S^2\right)_{v,n}}$$

т. е.

$$F_{2v}U_{2S} = U_{2S}U_{2v} - U_{vS}U_{vS} = \begin{vmatrix} U_{2S} & U_{Sv} \\ U_{Sv} & U_{2v} \end{vmatrix}$$

• См. задачу 1.1. - Прим. перев.

г) Условия (7.1.4) [или (7.1.5)] показывают, что все четыре величины, обратных C_p, C_0, K_T, K_S, положительны. Поскольку производная $(\partial p/\partial T)_{v,n}$ положительна и несингулярна, величина α_p имеет такой же знак, как и K_T , и те же самые нули и (или) бесконечные значения. Тогда в силу соотношений $C_p = C_v + T\alpha_p^2 v/K_T$ и $K_T = K_S + T\alpha_p^2 v/C_p$ для устойчивой фазы выполняются неравенства $C_p > C_v > 0, T/C_v > T/C_p > 0, K_T > K_S > > 0, 1/vK_S > 1/vK_T > 0$. Из этих неравенств следует, что в отсутствие бесконечного значения величины T/C_v устойчивость, по-видимому, нарушается сначала при одновременном прохождении через нуль величин $T/C_p, 1/vK_T$. Однако если C_p, K_T проходят через нуль, то C_v, K_S быстрее приближаются к нулю.

д) Используя молярные величины, получаем из уравнения Вап-дер-Ваальса

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} > 0 \text{ для всех } v > b_3 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

Если $v = 3b, T < 8a/27b$, имеем для состояния с постоянной плотностью

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0, \quad \frac{1}{vK_T} < 0, \quad \alpha_p < 0$$

Согласно задаче 6.6, п. «б», $C_0^* = 0; C_v' = 3R/2, C_v$ (внутр.) > 0. Таким образом, $\infty > C_v > 0$ для всех $T, v > 0$, т. е. $T/C_v > 0$. Далее, $C_p - C_v < 0$ в данной тотке, так как $1/vK_T < 0$; поэтому C_p может иметь любой знак, а величина K_S имеет знак, противоположный знаку C_p. Вдоль рассматриваемой изотермы производная $(\partial p/\partial v)_T$ имеет два нулевых значения, которые вместе с условием $C_v > 0$ с необходимостью определяют пределы устойчивости. Условия устойчивости $T/C_p > 0, 1/vK_T > 0$ нарушаются на так называемой спинодали, где величины T/C_p п $1/vK_T$ проходят через нуль. Если теплоемкость C_p положительна где-либо в области неустойqивости, то часть этой области, внутри которой $C_p > 0$, ограничена нулевыми значениями C_p. При этом спинодаль совпадает с нулями K_S.

Известно, что устойчивость фазы обычно нарушается при одновременном прохождении величин $T/C_p, 1/vK_T$ через нулевое значение. Это оправдывает применение условий (7.2.1) или (7.2.3) (обычно иервого) вместо полных условий (7.1.4) или (7.1.5) при отыскании критических точек или уравнения спинодали (см. последующие задачи).

• Это состояние характеризуется большей свободной энергией, чем двухфазное состояние, так это видно из результатов задачи 6.6, п. «а». Аналогщчные проблемы статистической механики затрагиваются в задачах 11.14 и 11.15 .

7.3. Сосуществование двух фаз (I). Предполагается, что однокомпонентная система с постоянной полной нтропией, обьемом и массой содержит две фазы α п β, находящиеся в тепловом, механическом п диффузионном контакте. Обе фазы внутренне однородны, но они отличаются параметрами T, p и μ. Рассматривается возмущение, состоящее в переносе (экстенсивных величин) δS, δv, δ п пз фазы β в фазу α. (Таким образом, данная задача представляет собой обобщение задачи 1.29.) Общее условие устойчивости, как и в предыдущей задаче, имеет вид $(\delta U)_{S,v} > 0$.

а) Выбирая в качестве независкмых переменных величины $S_\alpha, v_\alpha, n_\alpha$, представить U_α и U_β как разложения в ряд Тейлора вблизи точек $U_\alpha^{(0)}$ и $U_\beta^{(0)}$ соответственно и показать таким образом, что условия равновесия, т. е. условыя экстремума внутренней энергии $U = U_\alpha + U_\beta$, имеют вид

$$T_\alpha = T_\beta, \quad p_\alpha = p_\beta, \quad \mu_\alpha = \mu_\beta \tag{7.3.1}$$

и условия устойчивости, соответствующие минимуму (а не просто экстремуму) внутренней энергии U, записываются следующим образом:

$$\begin{vmatrix} U_{2S}^+ & U_{Sv}^+ & U_{Sn}^+ \\ U_{vS}^+ & U_{2v}^+ & U_{vn}^+ \\ U_{nS}^+ & U_{nv}^+ & U_{2n}^+ \end{vmatrix} > 0 \tag{7.3.2}$$

$$\begin{vmatrix} U_{2S}^+ & U_{Sv}^+ \\ U_{vS}^+ & U_{2v}^+ \end{vmatrix} > 0 \tag{7.3.3}$$

$$U_{2S}^+ > 0 \tag{7.3.4}$$

где

$$U_{2S}^+ \equiv \left(\frac{\partial^2 U_\alpha}{\partial S_\alpha^2}\right)_{v,n} + \left(\frac{\partial^2 U_\beta}{\partial S_\beta^2}\right)_{v,n}$$

и т. д.

б) Доказать, что условия (7.3.4) и (7.3.3) выполняются, когда справедливы следующие неравенства:

$$\frac{1}{v_\alpha K_{T\alpha}}, \quad \frac{T}{C_{v\alpha}} > 0; \quad \frac{1}{v_\beta K_{T\beta}}, \quad \frac{T}{C_{v\beta}} > 0 \tag{7.3.5}$$

[Указание: Следует воспользоваться результатами, полученн ыми в задаче 7.1, п. «в».]
в) Доказательство того, что условие (7.3.2) выполняется, если справедливы условия (7.3.5), является довольно громоздким и трудоемким и проводится тем же методом, что и в п. «б». Вывести
Как показано в задаче 11.4, условие сосуществования двух фаз $p_\alpha = p_\beta$ можно также вывести путем максимизации канонической статистической суммы для неоднородной плотности при $T < T_c$. Подобный анализ большой канонической статистической суммы позволяет установить условие $\mu_\alpha = \mu_\beta$.
следующие общие соотношения, необходимые для доказательства того, что условие (7.3.2) обеспечивается условиями (7.3.5):

$$\begin{vmatrix} U_{2S} & U_{Sv} & U_{Sn} \\ U_{vS} & U_{2v} & U_{vn} \\ U_{nS} & U_{nv} & U_{2n} \end{vmatrix} = U_{2S} \begin{vmatrix} F_{2v} & F_{vn} \\ F_{nv} & F_{2n} \end{vmatrix} = U_{2S} F_{2v} G_{2n} = 0 \tag{7.3.6}$$

где

$$U_{2S} \equiv \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{v,n}, \quad F_{2v} \equiv \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_{T,n}, \quad G_{2n} \equiv \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n^2}\right)_{T,p}$$

пи т. д.
г) Применяя тот же общий метод, что и в п. «б», доказать, что условия устойчивости при постоянной и однородной температуре, именощие вид

$$\begin{vmatrix} F^+_{2v} & F^+_{vn} \\ F^+_{nv} & F^+_{2n} \end{vmatrix} > 0, \quad F^+_{2n} > 0$$

выполняются, если справедливы неравенства

$$\frac{1}{v_\alpha K_{T\alpha}}, \quad \frac{1}{v_\beta K_{T\beta}} > 0$$

Следует иметь в виду, что, согласно задаче 1.20, п. «б»,

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,v} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \frac{G}{n}$$

кроме того, из уравнения Гиббса $SdT - vdp + nd\mu = 0$ имеем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \bar{v}$$

и, наконец, молярная энтропдя и объем могут быть также определены соотношениямд

$$\bar{S} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p}, \quad \bar{v} \equiv \left(\frac{\partial v}{\partial n}\right)_{T,p}$$

аналогичными соотнопенью

$$\bar{U}_{\mathbf{i}} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,p}$$

Solution

а) Так как $\delta S_\beta = -\delta S_\alpha, \quad \delta v_\beta = -\delta v_\alpha, \quad \delta n_\beta = -\delta n_\alpha$, то члены первого порядка в разложенид δU имеют вид

$$\delta U = \left[\left(\frac{\partial U_\alpha}{\partial S_\alpha}\right)_{v,n} - \left(\frac{\partial U_\beta}{\partial S_\beta}\right)_{v,n}\right] \delta S_\alpha + \left[\left(\frac{\partial U_\alpha}{\partial v_\alpha}\right)_{S,n} - \right.$$
$$\left. - \left(\frac{\partial U_\beta}{\partial v_\beta}\right)_{S,n}\right] \delta v_\alpha + \left[\left(\frac{\partial U_\alpha}{\partial n_\alpha}\right)_{S,v} - \left(\frac{\partial U_\beta}{\partial n_\beta}\right)_{S,v}\right] \delta n_\alpha + \cdots$$

Ясно, что условия (7.3.1) необходимы и достаточны для выполнения соотношения $\delta U = 0$ в первом порядке.
В том случае, когда эти условия выполняются, имеем

$$\delta U = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U_\alpha}{\partial S_\alpha^2}\right)_{v,n} + \left(\frac{\partial^2 U_\beta}{\partial S_\beta^2}\right)_{v,n}\right](\delta S_\alpha)^2 + \left[\left(\frac{\partial^2 U_\alpha}{\partial S_\alpha \partial v_\alpha}\right)_n + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial^2 U_\beta}{\partial S_\beta \partial v_\beta}\right)_n\right](\delta S_\alpha \delta v_\alpha) + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U_\alpha}{\partial v_\alpha^2}\right)_{S,n} + \left(\frac{\partial^2 U_\beta}{\partial v_\beta^2}\right)_{S,n}\right] \times$$
$$\times (\delta v_\alpha)^2 + \left[\left(\frac{\partial^2 U_\alpha}{\partial v_\alpha \partial n_\alpha}\right)_S + \left(\frac{\partial^2 U_\beta}{\partial v_\beta \partial n_\beta}\right)_S\right](\delta v_\alpha \delta n_\alpha) +$$
$$+ \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U_\alpha}{\partial n_\alpha^2}\right)_{S,v} + \left(\frac{\partial^2 U_\beta}{\partial n_\beta^2}\right)_{S,v}\right](\delta n_\alpha)^2 +$$
$$+ \left[\left(\frac{\partial^2 U_\alpha}{\partial n_\alpha \partial S_\alpha}\right)_v + \left(\frac{\partial^2 U_\beta}{\partial r_\beta \partial S_\beta}\right)_v\right](\delta n_\alpha \delta S_\alpha) +$$
$$+ \text{ Чтены порядка } (\delta S_\alpha)^3 + \ldots \tag{7.3.7}$$

Располагая коэффидиенты в уравнениях, вытенающих из условия равенства нулю выражения (7.3.7) таким образом, чтобы три «етных» коэффициента, т. е. при $(\delta S_\alpha)^2, (\delta v_\alpha)^2$ пи $(\delta n_\alpha)^2$, лежали на диагонали,, получаем определитель, стоящий в левой части неравенства (7.3.2). Величина δU доляна быть положительной для всех возможных номбинаций вариаций $\delta S_\alpha, \delta v_\alpha, \delta n_\alpha$; следовательно, она равна нулю, если любые две из этих вариаций равны нулю; мы видим, таким образом, что три диагональных элемента должны быть положительными. Когда какая-либо одна вариация равна нулю, уравнение (7.3.7) преобразуется в простое квадратное уравнение. Рассуждая так же, как в решении задачи 7.1, п. «б», приходим к выводу, что 2×2 миноры определителя должны быть положительными, поскольку определитель содержит всю совокупность коэффициентов уравнения (7.3.7). Отсюда следует, что условия (7.3.2) –(7.3.4) являются необходимыми и достаточными .

б) Используя обозначения

$$\frac{\partial^2 U_\alpha}{\partial S_\alpha^2} = \alpha_{2S}, \quad \frac{\partial^2 U_\beta}{\partial S_\beta \partial v_\beta} = \beta_{Sv}$$

и т. д., мы можем записать определитель (7.3.3) в виде

$$D = (\alpha_{2S} + \beta_{2S})(\alpha_{2v} + \beta_{2v}) - (\alpha_{Sv} + \beta_{Sv})^2$$

Пропзводя умножение п перестановку членов, получаем $D = \alpha_{2S}\alpha_{2v} - \alpha_{Sv}^2 + \beta_{2S}\beta_{2v} - \beta_{Sv}^2 + \alpha_{2s}\beta_{2v} - \alpha_{Sv}\beta_{Sv} +$

$$+\alpha_{2v}\beta_{2S} - \alpha_{Sv}\beta_{Sv}$$

• Указанные условия являются только достаточными условиями устойчивости, так как определитель может быть равен нулю.- Прим. ред.

В соответствии с решением задачи 7.1, п. «в», первые четыре члена дают

$$\frac{T}{v_\alpha K_{T\alpha} C_{v\alpha}} + \frac{T}{v_\beta K_{T\beta} C_{v\beta}}$$

Оставшиеся четыре члена можно представить следующим образом!

$$\alpha_{2S}\alpha_{2v}\frac{\beta_{2v}}{\alpha_{2v}} - \alpha_{Sv}^2\frac{\beta_{Sv}}{\alpha_{Sv}} + \beta_{2S}\beta_{2v}\frac{\alpha_{2v}}{\beta_{2v}} - \beta_{Sv}^2\frac{\alpha_{Sv}}{\beta_{Sv}} =$$
$$= \left(\alpha_{2S}\alpha_{2v} - \alpha_{Sv}^2\right)\frac{\beta_{2v}}{\alpha_{2v}} + \left(\beta_{2S}\beta_{2v} - \beta_{Sv}^2\right)\frac{\alpha_{2v}}{\beta_{2v}} +$$
$$+\alpha_{Sv}^2\left(\frac{\beta_{2v}}{\alpha_{2v}} - \frac{\beta_{Sv}}{\alpha_{Sv}}\right) + \beta_{Sv}^2\left(\frac{\alpha_{2v}}{\beta_{2v}} - \frac{\alpha_{Sv}}{\beta_{Sv}}\right)$$

Последние два qлена грунпируются в квадратичную форму

$$\left(\alpha_{Sv} - \beta_{Sv}\frac{\alpha_{2v}}{\beta_{2v}}\right)^2 \frac{\beta_{2v}}{\alpha_{2v}}$$

Таким образом, определитель D имеет вид

$$D = (1+x)A + \left(1+\frac{1}{x}\right)B + xC^2,$$
$$A = \frac{T}{v_\alpha K_{Y\alpha} C_{v\alpha}} \text{ и т. д.}, \quad x = \frac{v_\beta K_{S\beta}}{v_\alpha K_{S\alpha}}$$

Очевидно, внполнение неравенства $D > 0$ обеспечивается при условии $x > 0, [(1+x)A+(1+1/x)B] > 0$. Однако, поскольку величина x может быть как больше, так и меньше единицы, последнее условие может выполняться п при отрицательных значениях либо A, либо B. Это не предусматривается условием (7.3.4), в силу которого $T/C_{v\alpha} + T/C_{v\beta} > 0$. Таким образом, условия (7.3.3) и (7.3.4) обеспечиваются условием (7.3.5), но не неравенствами $(T/v_\alpha K_{T\alpha} C_{v\alpha} + T/v_\beta K_T C_{v\beta}) > 0, \left(T/C_{v\alpha} + T/C_{v_\beta}\right) > 0$. Однако выполнение условия (7.3.5) не является необходимым для выполнения условий (7.3.3) в (7.3.4). Другие неравенства, вытекающие из условия (7.3.2), также обеспечиваются условием (7.3.5). Заметим, что условие (7.3.2) содержыт члены

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial n}\right)_S = \frac{1}{LK_S}\left(1 + \frac{S\alpha_p T}{C_p}\right)$$
$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial n^2}\right)_{S,v} = \frac{1}{n^2}\left(\frac{v}{K_T} + \frac{TS^2}{C_v}\right)$$

Наличие двух возмущений всегда ведет к условию, подобному (7.3.3); при этом перекрестные члены показывают, что некоторый параметр имеет один и тот жезнак для α и β, тогда как из положительности диагональных членов в (7.3.2) следует только положительность суммы для α и β. Это объясняется тем, что детерминант суммы не равен сумме соответствующих детерминантов для α п β по отдельности.
в) Из самой формулировки задачи следует, что мы должны рассматривать уравнения (7.3.6) справа налево. В решении задачи 7.2, п. «в», использовался метод, основанный на замене переменных. Для доказательства соотношения $\left(\partial^2 G/\partial n^2\right)_T, p = 0$ будем исходить из определения $G = U - TS + pv$. Отсюда, используя уравнение Гиббса - Дюгема (задача 1.20, п. «г») для одной номпоненты $SdT - vdp + nd\mu = 0$, имеем

$$dG = -SdT + vdp + \mu dn$$

откуда в свою очередь получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T,p}$$

но

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{v}dp, \quad (d\mu)_{T,p} = 0$$

Чтобы связать производную $\left(\partial^2 G/\partial n^2\right)_{T,p}$ со второй производной свободной энергии, напишем

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{T,v} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_{T,n}\left(\frac{\partial v}{\partial n}\right)_{T,p} =$$
$$= \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_{T,v} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v \partial n}\right)_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} =$$
$$= \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_{T,v} + \frac{\left(\partial^2 F/\partial v \partial n\right)_T (\partial \mu/\partial v)_{T,n}}{(\partial p/\partial v)_{T,n}} =$$
$$= \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_{T,v} - \frac{\left(\partial^2 F/\partial v \partial n\right)_T^2}{(\partial^2 F/\partial v^2)_{T,n}}.$$

Умножая на $\left(\partial^2 F/\partial v^2\right)_{T,n}$, получаем искомый результат. Можно также воспользоваться методом якобианов (ср. задачу 7.1, п. «в»):

$$\begin{vmatrix} F_{2n} & F_{nD} \\ F_{on} & F_{2v} \end{vmatrix} = \frac{\partial(\mu, -p)_T}{\partial(n, v)_T} = \frac{\partial(\mu, -p)/\partial(n, -p)}{\partial(n, v)/\partial(n, -p)} =$$
$$= -\frac{(\partial \mu/\partial n)_{T,p}}{(\partial v/\partial p)_{T,n}} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n^2}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_{T,n}$$

Третий этап вычислений состоит в том, чтобы выразить вторые производные свободной энергии $F = F(n, v)$ пр постоянной температуре через вторые производные внутренней энергии $U = U(S, v, n)$. Описанная выше продедура дает

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial n^2}\right)_{S,v} - \frac{\left(\partial^2 U/\partial S \partial n\right)_D}{\left(\partial^2 U/\partial S^2\right)_{D,n}}$$

и из задачи 7.1, п. "в», получаем

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_{S,n} - \frac{\left(\partial^2 U/\partial S \partial v\right)_n^2}{\left(\partial^2 U/\partial S^2\right)_{v,n}}$$

Аналогично

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v \partial n}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_S + \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{v,n}\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_{T,n} =$$
$$= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial n}\right)_S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,n} =$$
$$= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial n}\right)_S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{v,n}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{v,n} =$$
$$= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial n}\right)_S - \frac{\left(\partial^2 U/\partial S \partial n\right)_v}{\left(\partial^2 U/\partial\right.} \frac{\left(\partial^2 U/\partial v \partial S\right)_n}{S^2)_{v,n}}.$$

Образуя определитель для F и умножая на $\left(\partial^2 U/\partial S^2\right)_{v,n}$, приходим к искомому результату.

Рассмотрим результат (7.3.7) с учетом (7.3.6). Если первое выражение представить в виде двух квадратичных форм, по одной для каждой фазы, то каждая из соответствующих пар 3×3 определителей будет равна нулю в силу соотношений (7.3.6). Это означает, что для каждой фазы существует определенная комбинация величин $\delta S, \delta v, \delta n$ (такая, что $\delta S/\delta n = \bar{S}, \delta v/\delta n = \bar{v}$), для которой квадратичная форма имеет два совпадающих вещественных корня. Поэтому если главные миноры определителя для этой фазы положительны, т. е. если

$$\begin{vmatrix} U_{2S} & U_{Sv} \\ U_{vS} & U_{2v} \end{vmatrix} > 0, \quad U_{2S} > 0$$

то квадратичная форма для такого вклада в δU везде положительна или равна нулю. В этом заключаются условия (7.1.1) - (7.1.3), выполнение которых гарантируется условиями (7.1.4) или (7.1.5). То же самое относится и к другой фазе. Однако если две фазы не являются идентичными, то не существует такой комбинации величин $\delta S, \delta v, \delta n$, для которой вариация δU всегда равна нулю, поскольку из неидентичности фаз следует, что $\delta S/\delta n = \bar{S}_\alpha \neq \neq \bar{S}_\beta$ и т. д. Поэтому условия (7.1.4) шлпи (7.1.5) для каждой фазы обеспечивают устойчивость всей системы.
г) Применяя обозначения

$$\left(\frac{\partial^2 F_\alpha}{\partial n_\alpha^2}\right)_{T,v} = \alpha_{2n}, \quad \left(\frac{\partial^2 F_\beta}{\partial v_\beta \partial n_\beta}\right)_T = \beta_{vn} \text{ П т. д.},$$

можно записать определитель в виде

$$\left(\alpha_{2n} + \beta_{2n}\right)\left(\alpha_{2v} + \beta_{2v}\right) - \left(\alpha_{vn} + \beta_{vn}\right)^2 = \alpha_{2n}\alpha_{2v} + \beta_{2n}\beta_{2v} -$$
$$-\alpha_{vn}^2 - \beta_{vn}^2 + \alpha_{2v}\beta_{2n} + \alpha_{2n}\beta_{2v} - 2\alpha_{vn}\beta_{vn}.$$

Первые четыре члена равны нулю в силу (7.3.6). Эти же соотношения дают возможность представить три последних члена в виде
квадратичной формы:

$$\alpha_{vn}^2 \frac{\beta_{2n}}{\alpha_{2n}} + \beta_{vn}^2 \frac{\alpha_{2n}}{\beta_{2n}} - 2\alpha_{vn}\beta_{vn} = \frac{\left(\alpha_{vn}\beta_{2n} - \beta_{vn}\alpha_{2n}\right)^2}{\alpha_{2n}\beta_{2n}}$$

Последняя форма положительна тогда и только тогда, когда производные $\left(\partial^2 F_\alpha/\partial n_\alpha^2\right)_{T,0}$ и $\left(\partial^2 F_\beta/\partial n_\beta^2\right)_{T,\text{ o}}$ имент одинаковый знак. Далее,
$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_{T,nv} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_{T,n}\left(\frac{\partial v}{\partial n}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n}\left(\frac{\partial v}{\partial n}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,n}$
(ср. п. «в»), поэтому

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_{T,v} = \frac{\bar{v}^2}{vK_T} = \frac{v}{n^2 K_T}$$

Таким образом, определитель положителен тогда и только тогда, когда величины $K_{T\alpha}$ и $K_{T\beta}$ имеют одинаковый знак (отрицательное значение исключается). Согласно другому условию

$$\left(\frac{\partial^2 F_\alpha}{\partial n_\alpha^2}\right)_{T,\text{iv}} + \left(\frac{\partial^2 F_\beta}{\partial n_\beta^2}\right)_{T,v} > 0$$

знак должен быть положительным. Сравним этот результат с результатом задачи 1.30: снова при наличии двух возмущений для устойчивости необходимо, чтобы каждая из двух фаз или жидкостей была устойчива сама по себе, тогда как при одном возмущении необходимо только, чтобы они были устойчивы совместно.

7.4. Сосуиествование двух фаз (II). Рассмотрпм опять систему, описанную в задаче 7.3, но вместо экстенсивных характеристик в качестве переменных используем молярные параметры. Тогда возмущение можно описывать так же, как в задаче 7.1 ; иными словами, мы предшолагаем, что происходит переход $\delta\xi$ молей из фазы α в фазу β, который сопровождается соответствующими изменениямд молярной энтропии и молярного объема каждой фазы при ограничивающем условии постоянства полной энтропии и полного объема.

а) Показать, что

$$(n_\alpha - \delta\xi)\,\delta S_\alpha + (n_\beta + \delta\xi)\,\delta S_\beta - \left(\bar{S}_\alpha^{(0)} - \bar{S}_\beta^{(0)}\right)\delta\xi = 0 \tag{7.4.1}$$

$$(n_\alpha - \delta\xi)\,\delta v_\alpha + (n_\beta + \delta\xi)\,\delta v_\beta - \left(\bar{v}_\alpha^{(0)} - \bar{v}_\beta^{(0)}\right)\delta\xi = 0 \tag{7.4.2}$$

$$\delta U = n_\alpha\left(\bar{U}_\alpha - \bar{U}_\alpha^{(0)}\right) + n_\beta\left(\bar{U}_\beta - \bar{U}_\beta^{(0)}\right) + \delta\xi\left(\bar{U}_\beta - \bar{U}_\alpha\right) \tag{7.4.3}$$

где верхние и нижние индексы имеют такой же смысл, как и в вадаче 7.1, с той несущественной разнидей, что ни δS_β, ни δS_α не обязательно должны стремиться к нулю при $\delta\xi \to 0$ (то же относится к $\delta v_\alpha, \delta v_\beta$)

б) Исдользуя разложение величин $\bar{U}_\alpha$, $\bar{U}_\beta$ в ряд' Тейлора вблизи точек $\bar{U}_\alpha^{(0)}, \bar{U}_\beta^{(0)}$, показать еще раз, что условиями равновесия являются соотношения (7.3.1).

в) Исходя из этого, показать, что термодинамическая устойчивость системы обеспечивается условием устойчивости каждой из фаз при выполнении критериев (7.1.4) и (7.1.5).

г) Дать физическую интерпретацию условия (7.3.1), рассматривая плоскость, касательную к поверхности $\bar{U}_\alpha = \bar{U}_\alpha\left(\bar{S}_\alpha, \bar{v}_\alpha\right)$, $\bar{U}_\beta = \bar{U}_\beta\left(\bar{S}_\beta, \bar{v}_\beta\right)$. Каково максимальное число фаз, ноторые в общем случае могут сосуществовать одновременно в однокомпонентной системе?

Solution

а) Для псходного состояния $S = n_\alpha S_\alpha^{(0)} + n_\beta S_\beta^{(0)}$; для возмущенного состояния $\bar{S}_\alpha = \bar{S}_\alpha^{(0)} + \delta S_\alpha, \bar{S}_\beta = \bar{S}_\beta^{(0)} + \delta S_\beta, \bar{n} = n_\alpha - \delta\xi$ и т. д. Такое задание возмущения является полным, так как величины δS_α, $\delta v_\alpha, \delta\xi$ независимы. Тогда

$\delta S = 0 = (n_\alpha - \delta\xi)\left(\bar{S}_\alpha^{(0)} + \delta S_\alpha\right) + (n_\beta + \delta\xi)\left(\bar{S}_\beta^{(0)} + \delta S_\beta\right) - n_\alpha\bar{S}_\alpha^{(0)} - n_\beta S_\beta^{(0)}$.

Перегруппировывая члены, получаем искомый ревультат. Аналогичным образом производятся вычисления и в случае, когда $\delta v = 0$. Так как $\bar{U}_\alpha = \bar{U}_\alpha\left(\bar{S}_\alpha, \bar{v}_\alpha\right)$, имеем

$$\delta U = (n_\alpha - \delta\xi)\,\bar{U}_\alpha + (n_\beta + \delta\xi)\,\bar{U}_\beta - n_\alpha\bar{U}_\alpha^{(0)} - n_\beta\bar{U}_\beta^{(0)}$$

Заметим, что, если $n_\beta \to 0$ и $\bar{U}_\beta^{(0)} \to \bar{U}_\alpha^{(0)}$, это выражение сводится к соответствующему выражению задачи 7.1, п. «а».

б) Разложение в ряд Тейлора для внутренней энергии $\bar{U}_\alpha$ имеет вид

$$\begin{aligned}\bar{U}_\alpha = \bar{U}_\alpha^{(0)} &+ \left(\frac{\partial\bar{U}_\alpha}{\partial\bar{S}_\alpha}\right)_{\bar{v}}\delta S_\alpha + \left(\frac{\partial\bar{U}_\alpha}{\partial\bar{v}_\alpha}\right)_{\bar{S}}\delta v_\alpha + \\ &+ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\bar{U}_\alpha}{\partial\bar{S}_\alpha^2}\right)_{\bar{v}}(\delta S_\alpha)^2 + \left(\frac{\partial^2\bar{U}_\alpha}{\partial\bar{S}_\alpha\partial\bar{v}_\alpha}\right)\delta S_\alpha\delta v_\alpha + \\ &+ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\bar{U}_\alpha}{\partial\bar{v}_\alpha^2}\right)_{\bar{S}}(\delta v_\alpha)^2 + \ldots\end{aligned}$$

где частные производные берутся при фиксированных значениях молярных величшн для фазы α; аналогичное разложение можно записать для $\bar{U}_\beta$. Подставляя эти разложения в выражение для δU, находим

$$\begin{aligned}\delta U = n_\alpha&\left[\left(\frac{\partial\bar{U}_\alpha}{\partial\bar{S}_\alpha}\right)_{\bar{v}}\delta S_\alpha + \left(\frac{\partial\bar{U}_\alpha}{\partial\bar{v}_\alpha}\right)_{\bar{s}}\delta v_\alpha\right] + n_\beta\left[\left(\frac{\partial\bar{U}_\beta}{\partial\bar{S}_\beta}\right)_{\bar{v}}\delta S_\beta + \right. \\ &\left. + \left(\frac{\partial\bar{U}_\beta}{\partial\bar{v}_\beta}\right)_{\bar{s}}\delta v_\beta\right] - \delta\xi\left[\bar{U}_\alpha^{(0)} + \left(\frac{\partial\bar{U}_\alpha}{\partial\bar{S}_\alpha}\right)_{\bar{v}}\delta S_\alpha + \left(\frac{\partial\bar{U}_\alpha}{\partial\bar{v}_\alpha}\right)_{\bar{s}}\delta v_\alpha\right] + \\ &+ \delta\xi\left[\bar{U}_\beta^{(o)} + \left(\frac{\partial\bar{U}_\beta}{\partial\bar{S}_\beta}\right)_{\bar{v}}\delta S_\beta + \left(\frac{\partial\bar{U}_\beta}{\partial\bar{v}_\beta}\right)_{\bar{S}}\delta v_\beta\right] + \text{ членя второго } =\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \left[(n_\alpha - \delta\xi)\,\delta S_\alpha - \bar{S}_\alpha^{(0)}\delta\xi\right]\left(\frac{\partial \bar{U}_\alpha}{\partial \bar{S}_\alpha}\right)_{\bar{v}} + \\
&+ \left[(n_\alpha - \delta\xi)\,\delta v_\alpha - \bar{v}_\alpha^{(0)}\delta\xi\right]\left(\frac{\partial \bar{U}_\alpha}{\partial \bar{v}_\alpha}\right)_{\bar{s}} + \\
&+ \left[(n_\beta + \delta\xi)\,\delta S_\beta + \bar{S}_\beta^{(0)}\delta\xi\right]\left(\frac{\partial \bar{U}_\beta}{\partial \bar{S}_\beta}\right)_{\bar{v}} + \\
&+ \left[(n_\beta + \delta\xi)\,\delta v_\beta + \bar{v}_\beta^{(0)}\delta\xi\right]\left(\frac{\partial \bar{U}_\beta}{\partial \bar{v}_\beta}\right)_{\bar{s}} + \\
&+ \delta\xi\left[\bar{U}_\beta^{(0)} - \bar{U}_\alpha^{(0)} + \bar{S}_\alpha^{(0)}\left(\frac{\partial \bar{U}_\alpha}{\partial \bar{S}_\alpha}\right)_{\bar{v}} - \bar{S}_\beta^{(0)}\left(\frac{\partial \bar{U}_\beta}{\partial \bar{S}_\beta}\right)_{\bar{v}} + \right. \\
&\left. + \bar{v}_\alpha^{(0)}\left(\frac{\partial \bar{U}_\alpha}{\partial \bar{v}_\alpha}\right)_{\bar{s}} - \bar{v}_\beta^{(0)}\left(\frac{\partial \bar{U}_\beta}{\partial \bar{v}_\beta}\right)_{\bar{S}}\right] + \text{ Члены второго порядна.}
\end{aligned}
$$

Используя (7.4.1) ш (7.4.2), шолучаем

$$
\begin{aligned}
\delta U = &\left[(n_\alpha - \delta\xi)\,\delta S_\alpha - \bar{S}_\alpha^{(0)}\delta\xi\right]\left[\left(\frac{\partial \bar{U}_\alpha}{\partial \bar{S}_\alpha}\right)_{\bar{v}} - \left(\frac{\partial \bar{U}_\beta}{\partial \bar{S}_\beta}\right)_{\bar{v}}\right] + \\
&+ \left[(n_\alpha - \delta\xi)\,\delta v_\alpha - \bar{v}_\alpha^{(0)}\delta\xi\right]\left[\left(\frac{\partial \bar{U}_\alpha}{\partial \bar{v}_\alpha}\right)_{\bar{S}} - \left(\frac{\partial \bar{U}_\beta}{\partial \bar{v}_\beta}\right)_{\bar{S}}\right] + \\
&+ \delta\xi\left[\left(\bar{U}_\beta^{(0)} - T_\beta\bar{S}_\beta^{(0)} + p_\beta\bar{v}_\beta^{(0)}\right) - \left(\bar{U}_\alpha^{(0)} - T_\alpha\bar{S}_\alpha^{(0)} + p_\alpha\bar{v}_\alpha^{(0)}\right)\right] + \\
&+ \text{ Члены второго порядка}
\end{aligned}
\tag{7.4.4}
$$

Чтобы вншолнялось равенство $\delta U = 0$ (в первом порядке), должны, отевидно, выполняться равенства $T_\alpha = T_\beta$ и $p_\alpha = p_\beta$. Но $G \equiv U - TS + pv$; потому, деля на n, получаем $\mu = \bar{U}$ - $-T\bar{S} + p\bar{v}$. Можно действовать и другим методом: воснользуемся соотношением $(\partial U/\partial n)_{\mathcal{S},v} = \mu$, дважды заменим переменные для того, чтобы получить $(\partial U/\partial n)_{T,p} = \bar{U}$, и применим соотношение задачи 1.1

$$
\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1
$$

в ревультате получаем $\mu = \bar{U} - T\bar{S} + p\bar{v}$. Таким образом, третье условие равновесия состоит в равенстве химических потендиалов $\mu_\alpha = \mu_\beta$.
$16 - 0386$
в) Члены второго порядка в выражении для δU имеют вид

$$
\begin{aligned}
&(n_\alpha - \delta\xi)\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{U}_\alpha}{\partial \bar{S}_\alpha^2}\right)_{\bar{v}}(\delta S_\alpha)^2 + \left(\frac{\partial^2 \bar{U}_\alpha}{\partial \bar{S}_\alpha \partial \bar{v}_\alpha}\right)\delta S_\alpha \delta v_\alpha + \right. \\
&\left. + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{U}_\alpha}{\partial \bar{v}_\alpha^2}\right)_{\bar{S}}(\delta v_\alpha)^2\right] + (n_\beta + \delta\xi)\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{U}_\beta}{\partial \bar{S}_\beta^2}\right)_{\bar{v}}(\delta S_\beta)^2 + \right. \\
&\left. + \left(\frac{\partial^2 \bar{U}_\beta}{\partial \bar{S}_\beta \partial \bar{v}_\beta}\right)\delta S_\beta \delta v_\beta + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{U}_\beta}{\partial \bar{v}_\beta^2}\right)_{\bar{S}}(\delta v_\beta)^2\right]
\end{aligned}
\tag{7.4.5}
$$

Простейшее условие, обеспечивающее положительность этой суммы, состоит в положительности обоих членов, заключенных в квадратные скобки, т. е. в выполнении условий (7.1.4) для каждой фазы. Так как величины $\delta S_\beta, \delta v_\beta$ являются зависимыми перемеиными, отсюда следует, что, хотя это условие достаточно, оно может не быть необходимым. При подстановке выражений для δS_β и δv_β, полученных из (7.4.1) і (7.4.2), члены второго порядка не сводятся к единственной скобке, если только две фазыи не идентичны. Поэтому условия, которые могут быть сформулированы при помощи сумм типа

$$
\left[\left(\frac{\partial^2 \bar{U}_\alpha}{\partial \bar{S}_\alpha^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 \bar{U}_\beta}{\partial \bar{S}_\beta^2}\right)\right] \text{ п т. д.}
$$

не являются достаточными.
г) В соответствии с условиями устойчивости (7.1.4) и (7.1.5) для устойчивой фазы поверхность $\bar{U} = \bar{U}(\bar{S}, \bar{v})$ обращена выпуклостью вверх. Для двух существующих одновременно фаз из условий равновесия $T_\alpha = T_\beta, p_\alpha = p_\beta$ следует, что касательные плоскости к поверхностям $\bar{U}_\alpha, \bar{U}_\beta$ в точках $\bar{S}_\alpha, \bar{v}_\alpha$

п $\bar{S}_\beta, \bar{v}_\beta$ параллельны друг другу. Третий член выражения (7.4.4) показывает, что в силу условий $\mu_\alpha = \mu_\beta$ касательные плоскости должны совпадать друг с другом. Поэтому в однокомпонентной системе две фазы могут существовать одновременно в некотором диапазоне температур, но если температура, при которой фазы сосуществуют, фигсироваша, то будет фиксировано и давление. В общем случае существует один и только один способ выбора общей плоскости, касательной к трем искривленным поверхностям с постоянными знаками кривизны. Поэтому при определенных температуре и давлении могут существовать одновременно три фазы.

7.5. Критическал точка, непрерывное уравнение состояния. Для реальных жидкостей сосуществование жидкости и пара возможно только до определенной температуры; то же самое справедливо для систем, описываемых уравнением Ван-дер-Ваальса

и сходными непрерывными уравнениями состояния $\xi(p, \bar{v}, T) = 0$. Обозначим эту предельную темшературу через T_c. Согласно критериям задачи 7.1, п. «б» п «в», для всех температур $T > T_c$ систе ма устойчива при разумных значениях объема. Если же $T < T_c$, то из непрерывности уравнения состояния $\xi(p, \bar{v}, T) = 0$ следует, что существует область неустойчивости, ограниченная так называемой спинодалью:

$$\begin{vmatrix} \bar{U}_{2\overline{s}} & \bar{U}_{\overline{Sv}} \\ \bar{U}_{\overline{vS}} & \bar{U}_{2\bar{v}} \end{vmatrix} = 0$$

(ср. задачу 7.2, п. «д»). Геометрическое место значений молярных энтропий и объемов одновременно существующих фаз называется кривой равновесия (бинодалью)1) и определяется условиями равновесия (7.3.1).

а) Расслотреть две одновременно существующие фазы α и β. Использовать три условия равновесия, привлекая представление о поверхности $\bar{F} = \bar{F}(T, \bar{v})$, и показать, что если длина линии, соединяющей $\bar{F}_\alpha(T, \bar{v}_\alpha)$ и $\bar{F}_\beta(\bar{T}, \bar{v}_\beta)$ (конноды), становится пренебрежимо малой при $T \to T_c$, то при $T = T_c$

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{v}}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \bar{v}^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^3 \bar{F}}{\partial \bar{v}^3}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^4 \bar{F}}{\partial \bar{v}^2}\right)_T > 0$$

и что бинодаль насается спинодали.

б) Рассмотрим температуру $T_c - \Delta T$, где $\Delta T > 0$. Сосуществующие фазы определяются значениями параметров $\Delta p, \Delta v_\alpha, \Delta v_\beta$. В силу непрерывності уравнения состояния величину Δp можно представить в виде явной функции от $\Delta v, \Delta T$ вдоль этой изотермы в пределах изменения Δv от Δv_α до Δv_β. Используя разложение величины Δp в ряд Тейлора по Δv и ΔT в сочетании с условием равновесия $\mu_\alpha = \mu_\beta$, показать, что

$\left[(\Delta v_\alpha)^2 - (\Delta v_\beta)^2\right] \left\{ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}\right)_c \Delta T + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_c \left[(\Delta v_\alpha)^2 + (\Delta v_\beta)^2\right] \right\} = 0.$

Производными по T порядка выше первого можно пренебречь.

в) Используя разложение в ряд Тейлора $\Delta p = \Delta p(\Delta v_\alpha, \Delta T)$ и $\Delta p = \Delta p(\Delta v_\beta, \Delta T)$ п результат п. «б», показать, что

$$\Delta v_\alpha = -\Delta v_\beta = \left[-\frac{6\left(\partial^2 p / \partial T \partial \bar{v}_c \Delta T\right)}{\left(\partial^3 p / \partial \bar{v}^3\right)_{T,c}} \right]^{1/2}$$

Это означает, что геометрическое место средних точек конноды (линии, соединяющей молярные объемы сосуществующих фаз) проходит через критическую точку, что бинодаль вблизи критиче См. гл. 7 книги [4]. - Прим. ред.

ской точни описывается выражением, квадратичным по объему, и что

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\bar{v},c}$$

т. е. что кривая давления пара коллинеарна изохоре, проходящей через критическую точку.

г) В реальных жидкостях бинодаль вблиз критической точки лучпе описывается выражением

$$\Delta v_\alpha \approx -\Delta v_\beta \approx X(\Delta T)^{1/3}$$

чем выражением, полученным в п. «в». Какие выводы относительно уравнения состояния $\xi(p, \bar{v}, T) = 0$ в критической области можно сделать отсюда?

Solution

а) Условия равновесия имеют вид

$$T_\alpha = T_\beta, \quad p_\alpha = p_\beta, \quad \bar{F}_\alpha = \bar{F}_\beta - p(\bar{v}_\beta - \bar{v}_\alpha)$$

так что при каждой темнературе T кривые $\bar{F}_\alpha$ и $\bar{F}_\beta$ имеют общую касательную с тангенсом угла наклона $-p$. Если функция $\bar{F} = \bar{F}(T, \bar{v})$ непрерывна между $\bar{v}_\alpha$ и $\bar{v}_\beta$, то между этими точками обязательно существует область неустойчивости (выпуклость кривой $\bar{F} = \bar{F}(\bar{v})_r$ направлена вверх), ограниченная точкин перегиба, в которых $\left(\partial^2 \bar{F} / \partial v^2\right)_T = 0$. Точки перегиба заведомо лежат между $\bar{v}_\alpha$ и $\bar{v}_\beta$, т. е.

спинодаль заведомо лежит внутри бинодали. Если ветви бинодали смыгаются, то из аналитичности функции $\bar{F} = \bar{F}(T, \bar{v})$ следует, что точки $\bar{v}_\alpha$ и $\bar{v}_\beta$ и две точки перегиба $\left(\partial^2 \bar{F}/\partial \overline{v^2}\right)_T = 0$ должны совпадать при $T = T_c$, т. е. при $T = T_c$ бинодаль совпадает со спинодалью и

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \bar{v}^2}\right)_{T,c} = -\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_{T,c} = 0$$

Если эта точка устойчива, то должны выполняться упомянутые условия на высшие производные от $\bar{F}$. Оставшееся условие $p > 0$ следует из требования, что все непрерывные уравнения состояния при $\bar{v} \to \infty$ должны переходить в уравнение $\bar{p}\bar{v} = RT$. Поэтому давление разреженной фазы (пара) никогда не может быть отрицательным; следовательно, равновесие жидкость - пар возможно только при $p > 0$. Это рассуждение применимо также к критической точке перехода жидкость - пар.

Критическая точна является единственной точкой на спинодали, в которой производные $\left(\partial^2 \bar{F}/\partial \overline{v^2}\right)_T$ п $\left(\partial^3 \bar{F}/\partial \overline{v^3}\right)_T$ одновременно равны нулі.

б) Так как

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_{T,c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2}\right)_{T,c} = 0$$

то разложение для Δp имеет вид

$$\Delta p = \left(\frac{\partial_p}{\partial T}\right)_{\vec{v},\mathrm{c}} \Delta T + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial \bar{v}}\right)_c \Delta v \Delta T + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \bar{v}^3}\right)_{T,\mathrm{c}} (\Delta v)^3 + \ldots$$

Условие равенства химических потенциалов $\mu_\alpha = \mu_\beta$ нуппо выразпть через Δv_α пі Δv_β прп заданных $\Delta p_\alpha = \Delta p_\beta$ и ΔT. Но $(\partial \mu/\partial p)_T = \bar{v}$ (. задачу 7.3, п. «г»), поэтому из равенства $\mu_\alpha = \mu_\beta$ следует соотношение

$$\int_{p_\beta}^{p_\alpha} v dp = \int_{\Delta v_\beta}^{\Delta v_\alpha} \Delta v dp = 0$$

Физический смысл этого условия, известного как правпло равных площадей Максвелла, ясен из фиг. 6.4.1 (см. задачу 6.4). Если в качестве независимой переменной взять Δv, то это соотнопени принимает вид

$$\int_{\Delta v_\beta}^{\Delta v_\alpha} \Delta v \left[\frac{\partial(\Delta p)}{\partial(\Delta v)}\right]_{T,c} d(\Delta v) = 0$$

Значение производной $[\partial(\Delta p)/\partial(\Delta v)]_r$, находим путем дифференцирования разложения в ряд Тейлора:

$$\left(\frac{\partial(\Delta p)}{\partial(\Delta v)}\right)_{T,c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial \bar{v}}\right)_{T,c} \Delta T + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \bar{v}^3}\right)_{T,\mathrm{c}} (\Delta v)^2 + \ldots$$

Подстановна в подынтегральное внражение и интегрирование дает для первых членов следующее выражение:

$$\frac{1}{2}\left[(\Delta v)^2 \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial \bar{v}}\right)_c \Delta T\right]_{v_\beta}^{v_\alpha} + \frac{1}{8}\left[\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \bar{v}^3}\right)_c (\Delta v)^4\right]_{v_\beta}^{v}$$

из которого следует искомый результат.

в) Равложния в ряд Тейлора имеют такой же вдд, как и в п. «б», за исключением того, что величина Δv заменяется на Δv_α, Δv_β соответственно. Вычитая второй ряд из первого, исключаем величину Δp :

$$0 = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial \bar{v}}\right)_0 (\Delta v_\alpha - \Delta v_\beta) \Delta T + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \bar{v}^3}\right)_c \left[(\Delta v_\alpha)^3 - (\Delta v_\beta)^3\right]$$

Поскольку $\Delta v_\alpha \neq \Delta v_\beta$, имеем

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T \partial \bar{v}}\right)_0 \Delta T = -\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \bar{v}^3}\right)_{T,c} \left[(\Delta v_\alpha)^2 + \Delta v_\alpha \Delta v_\beta + (\Delta v_\beta)^2\right]$$

Подставляя выражение для $\left(\partial^2 p/\partial T \partial \bar{v}\right)_c \Delta T$ в результат п. «б», получаем

$$\left[(\Delta v_\alpha)^2-(\Delta v_\beta)^2\right]\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \bar{v}^3}\right)_{T,c}\left\{-\frac{1}{3!}\left[(\Delta v_\alpha)^2+\Delta v_\alpha\Delta v_\beta+(\Delta v_\beta)^2\right]+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{4}\left[(\Delta v_\alpha)^2+(\Delta v_\beta)^2\right]\right\}=0$$

откуда

$$\frac{1}{12}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \bar{v}^3}\right)_{T,c}\left[(\Delta v_\alpha)^2-(\Delta v_\beta)^2\right](\Delta v_\alpha-\Delta v_\beta)^2=0$$
$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial \bar{v}^3}\right)_{T,c}(\Delta v_\alpha+\Delta v_\beta)(\Delta v_\alpha-\Delta v_\beta)^3=0$$

$$\Delta v_\alpha=-\Delta v_\beta$$

Совершая обратную подстановку в уравнение для $\left(\partial^2 p/\partial T\partial\bar{v}\right)_c\Delta T_a$ находим

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T\partial\bar{v}}\right)_c\Delta T=-\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial\bar{v}^3}\right)_{T,c}(\Delta v_\alpha)^2$$

отсюда следует искомый результат.
Чтобы получить величину $\Delta p/\Delta T$, сложим два разложения в ряд Тейлора для Δp п положим $\Delta v_\alpha=-\Delta v_\beta$; так как $(\Delta v_\alpha)^3=-(\Delta v_\beta)^3$, второй и третий члены в правой части равны нулю, и мы получаем искомый результат.
г) Как показывают результаты п. "в», физические следствия, вытекающие из предположения о непрернвной дифференцируемости функции $\bar{F}$ по T и $\bar{v}$, заключаются в том, что бинодаль имеет закругленную вершину, т. е. описывается выражением, квадратичным по $\bar{v}$. Порядок кривой определяется порядном низшей отличной от нуля производной $\bar{F}$ по $\bar{v}$ при постоянном значении T. Если четвертая производная равна нулю, то из условия устойчивости следует, что тот же результат должен быть справедлив для пятой производной прп положительности шестой. Если низшая не равная нулю производная имеет порядок $2n$ (поскольку она должна быть четной), то с помощью анализа, подобного проведенному выше, можно показать, что величина Δv_α будет пропорциональна $(\Delta T)^{1/(2n-2)}$. Иначе говоря, не существует непрерывного уравнения состояния типа $\xi(p,\bar{v},T)=0$, которое могло бы привести к пропорциональности между Δv_α и $(\Delta T)^{1/3}$ или ΔT в любой подобной степени. Заметим, что если уравнение состояния ше является непрерывным при переходе из жидкого состояния в газообразное, то спинодаль уже не имеет простого смысла. Однако критическая изотерма обязательно является непрерывной, если даже она описывается не аналитической функцией и, кроме того,
выполняется соотношение

$$\left(\frac{\partial p}{\partial\bar{v}}\right)_c=\left(\frac{\partial^2 p}{\partial\bar{v}^2}\right)_0=0$$

7.6. Устойчивость в критической точке. В предыдущей вадаче критическая точка исследовалась при помощи производных свободной энергии $\bar{F}=\bar{F}(T,\bar{v})$, т. е. при помощи производных от давления по объему. Чтобы объяснить необходимость условия термической устойчивости $T/C_v>0$, необходимо рассмотреть поверхность $\bar{U}=\bar{U}(\bar{S},\vec{v})$.
а) Найти наклон проекций коннод (на плоскость $\bar{S},\bar{v}$), писходя из других уравнений, выведенных соответственно из условий равновеспя $T_\alpha=T_\beta, p_\alpha=p_\beta$; для этого воспользоваться разложением в ряд Тейлора величин ΔT и Δp по $\Delta S_\alpha,\Delta v_\alpha$; $\Delta S_\beta,\Delta v_\beta$. Исходя из этого, показать, что гривая равновесия фаз (бинодаль) при $T=T_c$ характеризуется условием $-(\partial p/\partial\bar{v})_T=0$ безотносительно к выполнению соотнопения $T/C_v=0$, т. е. что бинодаль на поверхности $\bar{U}=\bar{U}(\bar{S},\bar{v})$ совпадает в критической точке со спинодалью, как это требуется условием механической устойчивости.
б) Применяя уравнение касательной к спинодали в точке $T=T_c$ на поверхности $\bar{U}=\bar{U}(\bar{S},\bar{v})$

$$D=\begin{vmatrix}\bar{U}_{2\bar{S}} & \bar{U}_{\overline{Sv}}\\ \bar{U}_{\overline{vS}} & \bar{U}_{2\bar{v}}\end{vmatrix}=0$$

показать, что в критической точке

$$\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial\bar{v}^2}\right)_{T,c}=0$$

Solution

а) Разложения для ΔT и Δp имеют вид [опускаем черту над буквой, так как все величины теперь являются молярными (интен* сивными)]

$$\Delta T = \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{v,\mathbf{c}} \Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v}\right)_c \Delta v + \ldots,$$
$$-\Delta p = \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v}\right)_c \Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_{S,c} \Delta v + \ldots$$

Полагая $T_\alpha = T_\beta, p_\alpha = p_\beta$ и вычитая равложение для фазы $\boldsymbol{\beta}$ из разложения для фазы α, получаем, пренебрегая членами порядка вниже первого,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{v,c} (\Delta S_\alpha - \Delta S_\beta) + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v}\right)_c (\Delta v_\alpha - \Delta v_\beta) = 0$$
$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v}\right)_c (\Delta S_\alpha - \Delta S_\beta) + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_{S,c} (\Delta v_\alpha - \Delta v_\beta) = 0$$

В критической точке оба эти уравнения определяют касательную к бинодали:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{v,c} dS + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v}\right)_c dv = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v}\right)_c dS + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_{S,a} dv = 0$$
$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v} = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

Поэтому уравнения касательной принимают вид

$$\left(\frac{T}{C_v}\right)_c dS - \left(\frac{T}{C_v}\right)_c \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,0} dv = 0$$
$$\left(\frac{T}{C_v}\right)_c \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,c} dS + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{S,c} dv = 0 \tag{7.6.1}$$

Производя замену переменных в последнем плене и используя соотношение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = -1$$

получаем

$$\left(\frac{T}{C_v}\right)_c \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,c} dS + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,c} dv - \left(\frac{T}{C_v}\right)_c \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2_{v,c} dv = 0$$

Согласно результатам задачи 7.5, п. «в», $(\partial p/\partial T)_{v,c} > 0$; деление на эту величину дает

$$\left(\frac{T}{C_v}\right)_c dS - \left(\frac{T}{C_D}\right)_c \left(\frac{\partial p_v^v}{\partial T}\right)_{v,c} dv + \left[\frac{(\partial p/\partial v)_{T,c}}{(\partial p/\partial T)_{v,c}}\right] dv = 0 \tag{7.6.2}$$

Если уравнения (7.6.1) и (7.6.2) описывают одну и ту же линиюя то производная $(\partial p/\partial v)_{T,\,\mathrm{c}}$ должна быть равна нулю независимо от значения $(T/C_D)_c$.

б) Из задачи 7.1, п. «в», имеем

$$D = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$
$$\left(\frac{\partial D}{\partial S}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right]_v - \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

так как $(\partial p/\partial v)_T = 0$, то, заменяя переменную дифффференцирования S на T, получаем

$$\left(\frac{\partial D}{\partial S}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)^2_v \frac{\partial^2 p}{\partial v \partial} T$$
$$\left(\frac{\partial D}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right]_S - \frac{\partial^2 T}{\partial S \partial v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T =$$
$$= -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \left[\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T + \frac{\partial^2 p}{\partial v}\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S] =$$
$$= -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T + \frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)^2_v$$

Поэтому уравнение касательной к спинодали имеет вид

$$\left(\frac{T}{C_v}\right)_c^2 \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}\right)_c dS + \left(\frac{T}{C_v}\right)_c \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T,c} dv - \\ - \left(\frac{T}{C_v}\right)_0^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,c} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}\right)_c dv = 0$$

Из условия устойчивости выше критической точкв следует, что производная $\left(\partial^2 p/\partial\nu\partial T\right)_c$ отрицательна, т. е. не равна нулю; разделив на нее, получим
$\left(\frac{T}{C_v}\right)^2 dS - \left(\frac{T}{C_v}\right)^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,c} dv + \left[\frac{(T/C_v)_c}{\partial^2 p/\partial v \partial T}\right] \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T,c} dv = 0.$
Сравнивая соотношение (7.6.3) с (7.6.1) и (7.6.2), убеждаемся в справедливости сформулированного в условиях утверждения.

Иногда высказываются соображения, что тождественность выражений (7.6.1)-(7.6.3) означает справедливость равенства $(\partial p/\partial v)_{T,c}/\left(T/C_v\right)_c = 0$. Это значит, что еслии C_v и стремится к бесконечности в критической точке, то медленнее, чем сжимаемость K_T. Разумеется, при конечном значении $\left(T/C_v\right)_c$, даже если оно пренебрежимо мало, первая и вторая производные p по v при постоянной температуре должны быть равны нулю, и критическое состояние определяется условиями механической устойчивости. Иначе говоря, в однофазной области вблпзи T_c должны выполняться условия

$$\frac{T}{C_v} > \frac{T}{C_p} \geqslant 0, \quad \frac{1}{vK_S} > \frac{1}{vK_T} \geqslant 0$$

(ср. решение задачи 7.2, г. «г»). Сомнительно, однако, применим ли только что проведенный анализ, основывающийся на непрерывном аналитическом уравнении состояния [для которого величина $\left(T/C_v\right)_c$ конечна; ср. задачу 7.2, п. "д»], к реальным жидкостям, в которых, по-видимому, $\left(T/C_v\right)_c = 0$, так как критическая изотерма в такой системе является неаналитической в критической точке.

13.19.2 Problems about Binary Systems

7.7. Диффуузонная устойчивость одной фазы. В бинарных системах локальный состав полностью определяется одной интенсивной переменной - молярной долей компонента 1:

$$x \equiv \frac{n}{n+m} \equiv \frac{N}{N+M}$$

где n - число молей и N - число молекул компонента 1, m число молей и M - число молекул компонента 2 внутри произ-

• См. работу [3].

вольно малого элемента объема. Поэтому можно ожидать, что устойчивость по отношению к диффузии одного или обоих компонентов в бинарной системе при постоянных температуре и давлении будет обеспечиваться при выполнении только одного условия.

Предположим, что двухкомпонентная однофазная система находится при постоянных и однородных температуре и давлении. Общее условие равновесия (см. задачу 1.22) в данном случае можно записать как

$$\delta G_{T,p} > 0$$

Рассмотрим две области, α и β, каждая из которых внутренне однородна относительно химических потендиалов μ_1 и μ_2. Пусть область α содержит n_α и m_α молей обоих компонентов соответственно, а область β содержит n_β и m_β молей. Тогда экстенсивный термодинамический потенциал первоначально равен

$$G^{(0)} = G_\alpha^{(0)} + G_\beta^{(0)} = n_\alpha \mu_{1\alpha} + m_\alpha \mu_{2\alpha} + n_\beta \mu_{1\beta} + m_\beta \mu_{2\beta}$$

Рассматриваемое возмущение состоит в переходе δn молей компонента 1 из области α в область β и одновременно в переходе δm молей компонента 2 из области $\boldsymbol{\beta}$ в область α, причем никаких ограничений на отношение $\delta n/\delta m$ не налагается.

а) Выразить δG через $\delta n, \delta m$ и, исходя из этого, показать, что необходимым условием равновесия (сумма членов первого порядка по $\delta n, \delta m$ равна нулю) является

$$\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta}, \quad \mu_{2\alpha} = \mu_{2\beta} \tag{7.7.1}$$

б) Используя определение $G \equiv n\mu_1 + m\mu_2$ в сочетании с уравнением Гиббса - Дюгема (ср. задачу 1.20, п. «г»)

$$SdT + vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

доназать следующие результаты:

$$n\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial n}\right)_{T,p,m}+m\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial n}\right)_{T,p,m}=0 \tag{7.7.2}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m}\right)_{T,p,n}-\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial n}\right)_{T,p,m}=0 \tag{7.7.3}$$

$$n\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial n}\right)_{T,p,m}+m\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m}\right)_{T,p,n}=0 \tag{7.7.4}$$

в) Получить первые и вторые прошзводные от x по n и m при постоянной температуре и доказать, что

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial n}\right)_m=\frac{1-x}{n+m}\frac{\partial\mu_1}{\partial x},\quad \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial n}\right)_m=\frac{1-x}{n+m}\frac{\partial\mu_2}{\partial x}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m}\right)_n=-\frac{x}{n+m}\frac{\partial\mu_1}{\partial x},\quad \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m}\right)_n=-\frac{x}{n+m}\frac{\partial\mu_2}{\partial x}$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial n_1^2}\right)_m=\left(\frac{1-x}{n+m}\right)^2\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x^2}-\frac{2(1-x)}{(n+m)^2}\frac{\partial\mu_1}{\partial x}$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu_2}{\partial n^2}\right)_m=\left(\frac{1-x}{n+m}\right)^2\frac{\partial^2\mu_2}{\partial x^2}-\frac{2(1-x)}{(n+m)^2}\frac{\partial\mu_2}{\partial x}$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial m^2}\right)_n=\left(\frac{x}{n+m}\right)^2\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x^2}+\frac{2x}{(n+m)^2}\frac{\partial\mu_1}{\partial x}$$

$$\left(\frac{\partial^2\mu_2}{\partial m^2}\right)_n=\left(\frac{x}{n+m}\right)^2\frac{\partial^2\mu_2}{\partial x^2}+\frac{2x}{(n+m)^2}\frac{\partial\mu_2}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2\mu_1}{\partial m\partial n}=-\frac{x(1-x)}{(n+m)^2}\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x^2}+\frac{2x-1}{(n+m)^2}\frac{\partial\mu_1}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2\mu_2}{\partial m\partial n}=-\frac{x(1-x)}{(n+m)^2}\frac{\partial^2\mu_2}{\partial x^2}+\frac{2x-1}{(n+m)^2}\frac{\partial\mu_2}{\partial x}$$

Таким путем показать, что μ_1 и μ_2 полностью задаются соотношенцями

$$\mu_1=\mu_1(T,p,x),\quad \mu_2=\mu_2(T,p,x) \tag{7.7.5}$$

г) Разложить величины $\delta\mu_{1\alpha},\delta\mu_{1\beta},\delta\mu_{2\alpha},\delta\mu_{2\beta}$ в ряд Тейлора по степеням $\delta n,\delta m$ п, применяя результат п. «б», показать, что условие (7.7.1) обеспечивает равенство нулю суммы членов первого порядна в разложении $\delta G=\delta G(\delta n,\delta m)$.
д) Используя результаты, полученные в п. «г», представить члены второго порядка в разложении $\delta G=\delta G(\delta n,\delta m)$ через производные по x; получить из уравнения (7.7.2) результат, позволяющий преобразовать вторые производные от μ_i по x к первым производным. Исходя из этого, показать, что условие устойчивости (сумма членов второго порядка по δn, δm больше нуля) имеет вид

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)_{T,p}-\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x}\right)_{T,p}>0 \tag{7.7.6}$$

е) Показать, что условие (7.7.6) строго эквивалентно неравенству

$$\frac{\partial^2\bar{G}}{\partial x^2}>0 \tag{7.7.7}$$

и выразить его в экстенсивных переменных.

Решевие

а) Запишем выражение для $G=G_\alpha+G_\beta$ (после возмущения), соответствующее заданному выражению для $G^{(0)}$. Как нетрудно проверить,

$$\delta G=(n_\alpha-\delta n)\,\delta\mu_{1\alpha}+(m_\alpha+\delta m)\,\delta\mu_{2\alpha}+(n_\beta+\delta n)\,\delta\mu_{1\beta}+$$
$$+(m_\beta-\delta m)\,\delta\mu_{2\beta}+(\mu_{1\beta}-\mu_{1\alpha})\,\delta n-(\mu_{2\beta}-\mu_{2\alpha})\,\delta m. \tag{7.7.8}$$

Последние два члена содержат только независимые переменные, потому для того, чтобы обеспечить равенство нулю суммы членов первого порядка, каждый из этих членов должен быть равен нулю.

Отсюда следует условие (7.7.1). Таким образом, система должна быть однородна не только по температуре и давлению н и и по каждому из химических потенциалов. Заметим, что условие (7.7.1) следует применять и в том случае, когда α и β представляют собой сосуществующие фазы.
б) Для бинарной системы при постоянных температуре и давлении уравнение Гиббса - Дюгема сводится к

$$nd\mu_1 + md\mu_2 = 0$$

Положим

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n}\right)_m dn + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m}\right)_n dm$$
$$d\mu_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n}\right)_m dn + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m}\right)_n dm$$

тогда

$$\left[n\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n}\right)_m + m\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n}\right)_m\right] dn + \left[n\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m}\right)_n + m\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m}\right)_n\right] dm = 0$$

Так как это равенство должно быть справедливо для любых n и m, каждый из двух членов должен быть независимо равен нулю. Дифференцируя соотношение $G = n\mu_1 + m\mu_2$, получаем

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_m = \mu_1 + n\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n}\right)_m + m\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n}\right)_m = \mu_1$$

и

$$\frac{\partial^2 G}{\partial m \partial n} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m}\right)_n$$

Аналогично

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n \partial m} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n}\right)_m$$

откуда следует уравнение (7.7.3); уравнения (7.7.2) и (7.7.3) вместе дают уравнение (7.7.4).
в) Запишем первые производные от $x \equiv n/(m+n)$:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial n}\right)_m = \frac{1}{n+m} - \frac{n}{(n+m)^2} = \frac{m}{(n+m)^2} = \frac{1-x}{n+m}$$
$$\left(\frac{\partial x}{\partial m}\right)_n = -\frac{n}{(n+m)^2} = -\frac{x}{n+m}$$

Для вторых производных имеем

$$\left(\frac{\partial^2 x}{\partial n^2}\right)_m = \left\{\frac{\partial\left[m/(n+m)^2\right]}{\partial n}\right\}_m = -\frac{2m}{(n+m)^3} = -\frac{2(1-x)}{(n+m)^2}$$
$$\frac{\partial^2 x}{\partial m \partial n} = \left\{\frac{\partial\left[m/(n+m)^2\right]}{\partial m}\right\}_n = \frac{1}{(n+m)^2} - \frac{2m}{(n+m)^3} = \frac{2x-1}{(n+m)^2}$$
$$\left(\frac{\partial^2 x}{\partial m^2}\right)_n = \left\{\frac{\partial\left[-n/(n+m)^2\right]}{\partial m}\right\}_n = \frac{2n}{(n+m)^3} = \frac{2x}{(n+m)^2}$$

Отсюда сраву же следуют первые четыре результата. Приведем простейший метод получения остальных шести:

$$\left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial n^2}\right)_m = \left[\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial n}\right)_m\right]_m = \left\{\frac{\partial}{\partial n}\left[\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)_m \frac{m}{(n+m)^2}\right]\right\}_m =$$
$$= \frac{m}{(n+m)^2}\left[\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)\right]_m + \frac{\partial\mu_1}{\partial x}\left\{\frac{\partial}{\partial n}\left[\frac{m}{(n+m)^2}\right]\right\}_m =$$
$$= \left[\frac{m}{(n+m)^2}\right]^2 \frac{\partial^2\mu_1}{\partial x^2} - \frac{2m}{(n+m)^3}\frac{\partial\mu_1}{\partial x} = \frac{(1-x)^2}{(n+m)^2}\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x^2} - \frac{2(1-x)}{(n+m)^2}\frac{\partial\mu_1}{\partial x}$$
$$\frac{\partial^2\mu_1}{\partial n\partial m} = \left[\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m}\right)_n\right]_m = \left\{\frac{\partial}{\partial n}\left[\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\frac{-n}{(n+m)^2}\right]\right\}_m =$$
$$= -\frac{n}{(n+m)^2}\left[\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)\right]_m + \frac{\partial\mu_1}{\partial x}\left[-\frac{1}{(n+m)^2} + \frac{2n}{(n+m)^3}\right] =$$
$$= -\frac{x(1-x)}{(n+m)^2}\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x^2} + \frac{2x-1}{(n+m)^2}\frac{\partial\mu_1}{\partial x}$$

и т. д.; и аналогичные соотношения можно написать для μ_2. Дэя получевия функциональных соотношепий (7.7.5) положим

$$d\mu_1 = \left(\tfrac{\partial\mu_1}{\partial n}\right)_m dn + \left(\tfrac{\partial\mu_1}{\partial m}\right)_n \quad dm = \\ = \tfrac{\partial\mu_1}{\partial x}\left[\left(\tfrac{\partial x}{\partial n}\right)_m dn + \left(\tfrac{\partial x}{\partial m}\right)_n dm\right] = \tfrac{\partial\mu_1}{\partial x}dx$$

Это тавтология; она отражает возможность разделения переменных

$$(n+m)\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial n}\right)_m = (1-x)\frac{\partial\mu_1}{\partial x}$$
$$(n+m)\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m}\right)_n = -x\frac{\partial\mu_1}{\partial x}$$

и т. д. Заметим, что в соответствии с полученным ревультатом условие (7.7.1) означает также выполнение равенства $x_\alpha = x_\beta$.

г) Подставим разложение $\delta\mu$ в ряд Тейлора в выражение (7.7.8), в котором опущены последние два члена; это дает

$$\delta G = (n_\alpha - \delta n)\left[-\left(\frac{\partial\mu_{1\alpha}}{\partial n}\right)_m \delta n + \left(\frac{\partial\mu_{1\alpha}}{\partial m}\right)_n \delta m\right] + \ldots +$$
$$+ (m_\alpha + \delta m)\left[-\left(\frac{\partial\mu_{2\alpha}}{\partial n}\right)_m \delta n + \left(\frac{\partial\mu_{2\alpha}}{\partial m}\right)_n \delta m\right] + \ldots +$$
$$+ (n_\beta + \delta n)\left[\left(\frac{\partial\mu_{1\beta}}{\partial n}\right)_m \delta n - \left(\frac{\partial\mu_{1\beta}}{\partial m}\right)_n \delta m\right] + \ldots +$$
$$+ (m_\beta - \delta m)\left[\left(\frac{\partial\mu_{2\beta}}{\partial n}\right)_m \delta n - \left(\frac{\partial\mu_{2\beta}}{\partial m}\right)_n \delta m\right] + \ldots \qquad (7.7.9)$$

Выпишем члены, которые фактически являются члевами первого порядка:

$$\delta G = -\left[n_\alpha\left(\frac{\partial\mu_{1\alpha}}{\partial n}\right)_m + m_\alpha\left(\frac{\partial\mu_{2\alpha}}{\partial n}\right)_m\right]\delta n +$$
$$+\left[n_\beta\left(\frac{\partial\mu_{1\beta}}{\partial n}\right)_m + m_\beta\left(\frac{\partial\mu_{2\beta}}{\partial n}\right)_m\right]\delta n + \left[n_\alpha\left(\frac{\partial\mu_{1\alpha}}{\partial m}\right)_n + m_\alpha\left(\frac{\partial\mu_{2\alpha}}{\partial m}\right)_n\right]\delta m -$$
$$-\left[n_\beta\left(\frac{\partial\mu_{1\beta}}{\partial m}\right)_n + m_\beta\left(\frac{\partial\mu_{2\beta}}{\partial m}\right)_n\right]\delta m.$$

Согласно уравнению (7.7.2), все четыре квадратные скобки равны вулю.

д) Члены второго порядка в разложении (7.7.9) имеют вид

$$\left[\left(\frac{\partial\mu_{1\alpha}}{\partial n}\right)_m + \left(\frac{\partial\mu_{1\beta}}{\partial n}\right)_m\right](\delta n)^2 - \left[\left(\frac{\partial\mu_{1\alpha}}{\partial m}\right)_n + \left(\frac{\partial\mu_{1\beta}}{\partial m}\right)_n\right]\delta n\delta m -$$
$$-\left[\left(\frac{\partial\mu_{2\alpha}}{\partial n}\right)_m + \left(\frac{\partial\mu_{2\beta}}{\partial n}\right)_m\right]\delta n\delta m + \left[\left(\frac{\partial\mu_{2\alpha}}{\partial m}\right)_n + \left(\frac{\partial\mu_{2\beta}}{\partial m}\right)_n\right](\delta m)^2 \qquad (7.7.10)$$

Перейдем к переменным x; тогда если T, p однородны и если $\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta}, \mu_{2\alpha} = \mu_{2\beta}$, то, поскольку $\mu_1 = \mu_1(T, p, x), \mu_2 = \mu_2(T, p, x)$, отсюда следует, что $x_\alpha = x_\beta$ и что

$$\frac{\partial \mu_{1\alpha}}{\partial x} = \frac{\partial \mu_{1\beta}}{\partial x}, \quad \frac{\partial \mu_{2\alpha}}{\partial x} = \frac{\partial \mu_{2\beta}}{\partial x}.$$

Поэтому члены в выражении (7.7.10) преобразуюттся к виду

$$\left(\frac{1}{n_{ox} + m_\alpha} + \frac{1}{n_\beta + m_\beta}\right) \left\{ \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \left[(1-x)(\delta n)^2 + x\delta n\delta m\right] - \right.$$
$$\left. - \frac{\partial \mu_2}{\partial x} \left[(1-x)\delta n\delta m + x(\delta m)^2\right] \right\}$$

Следующие члены второго порядка в разложении Тейлора для $\delta\mu$ дают вклад в члены второго порядка в разложении в ряд Тейлора для δG :

$$\begin{aligned}
&n_\alpha \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu_{1\alpha}}{\partial n^2}\right)_m (\delta n)^2 - \frac{\partial^2 \mu_{1\alpha}}{\partial n \partial m}\delta n\delta m + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu_{1\alpha}}{\partial m^2}\right)_n (\delta m)^2\right] + \\
&+ n_\beta \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu_{1\beta}}{\partial n^2}\right)_m (\delta n)^2 - \frac{\partial^2 \mu_{1\beta}}{\partial n \partial m}\delta n\delta m + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu_{1\beta}}{\partial m^2}\right)_n (\delta m)^2\right] + \\
&+ m_\alpha \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu_{2\alpha}}{\partial n^2}\right)_m (\delta n)^2 - \frac{\partial^2 \mu_{2\alpha}}{\partial n \partial m}\delta n\delta m + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu_{2\alpha}}{\partial m^2}\right)_n (\delta m)^2\right] + \\
&+ m_\beta \left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu_{2\beta}}{\partial n^2}\right)_m (\delta n)^2 - \frac{\partial^2 \mu_{2\beta}}{\partial n \partial m}\delta n\delta m + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu_{2\beta}}{\partial m^2}\right)_n (\delta m)^2\right].
\end{aligned} \tag{7.7.11}$$

Заменяя переменные дифференцирования на x, собирая члены попарно и добавляя члены из (7.7.10), приходим к соотношепино

$$\begin{aligned}
\delta G = &\left\{ [x\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} + (1-x)\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial x^2}] \left[\frac{1}{2}(1-x)^2(\delta n)^2 + x(1-x)\delta n\delta m + \right.\right. \\
&\left. + \frac{1}{2}x^2(\delta m)^2\right] + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right) [\![(1-x)^2(\delta n)^2 + \\
&\left.\left. + 2x(1-x)\delta n\delta m + x^2(\delta m)^2]\right\} \left(\frac{1!}{n_\alpha + m_\alpha} + \frac{1}{n_\beta + m_\beta}\right)
\end{aligned} \tag{7.7.12}$$

Из уравиения (7.7.2) получаем

$$x\frac{\partial \mu_1}{\partial x} + (1-x)\frac{\partial \mu_2}{\partial x} = 0$$

а после дифференцирования имеем

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} + x\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x} + (1-x)\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial x^2} = 0$$

Это дает

$$x\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} + (1-x)\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial x^2} = -\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right).$$

Таким образом, выражение (7.7.12) принимает вид

$$\begin{aligned}
\delta G = &-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)[(1-x)\delta n + x\delta m]^2 \left(\frac{1}{n_\alpha + m_\alpha} + \frac{1}{n_\beta + m_\beta}\right) + \\
&+ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)[(1-x)\delta n + x\delta m]^2 \left(\frac{1}{n_\alpha + m_\alpha} + \frac{1}{n_\beta + m_\beta}\right),
\end{aligned}$$

и, так как величины $n_\alpha, m_\alpha, n_\beta, m_\beta$ не могут быть отридательными, условием устойчивости является неравенство (7.7.6).
е) Из соотношения

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$$

имеем

$$\vec{G} = x\mu_1 + (1-x)\mu_2$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x}\right)_{T,p} = x\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{T,p} + \mu_1 + (1-x)\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{T,p} - \mu_2 =$$
$$= \mu_1 - \mu_2 \text{ в силу (7.7.2)}$$
$$\left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{T,p}.$$

Отсюда следует, что

$$(1-x)\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x^2} = \frac{\partial \mu_1}{\partial x}, \quad x\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x^2} = -\frac{\partial \mu_2}{\partial x_i} \tag{7.7.13}$$

так что условие устойчивости можно выразить двумя неравенствами:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{T,p} > 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x}\right)_{T,p} < 0$$

Согласво результатам, полученным в п. «в», эти условия в свою очередь эквивалентны неравенствам

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n}\right)_m > 0 \text{ или } \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m}\right)_n < 0 \text{ либо } \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n}\right)_m < 0 \text{ или } \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m}\right)_n > 0$$

Таким образом, в экстенсивных переменных они принимают вид

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n^2}\right)_m > 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial m^2}\right)_n > 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial^2 G}{\partial m \partial n} < 0$$

Этіл эквивалентные условия соответствуют тому факту, что [ср. уравнение (7.3.6)]

$$\begin{vmatrix} G_{2n} & G_{mn} \\ G_{nm} & G_{2m} \end{vmatrix} = 0$$

Таким образом, если рассматривать две области (ср. решение задачи 7.3, п. «в»), то устойчивость обеспечивается либо условием $G_{2n} > 0$, либо $G_{2m} > 0$ для каждой области. Заметим, что для однородной области добавление вещества к системе при постоянных T, p и x представляет собой обратимый продесс.

Заметкмдалее, что, действуя так же, как в задаче 7.2, п. «а», т. е. используя величину $\bar{G} = \bar{G}(T, p, x)$ и вовмущение δn_α - δm_α, непосредственно получаем соотношепие

$$\frac{1}{2}\left[(n_\alpha + m_\alpha)(\delta x_\alpha)^2 + (n_\beta + m_\beta)(\delta x_\beta)^2\right]\left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x^2}\right)_{T,p} > 0$$

Третий способ состоит в том, что разложения для $\mu_{1\alpha}, \mu_{1\beta}$ и т. д. обрывается на первых производных. Эта продедура приводит для членов второго порядка. к выражению (7.7.10) вместо полного выражения (7.7.12). Сгруппировав члены выражения (7.7.10) в два неравенства по одному для каждой области, приходим к простьм квадратичным формам для обеих областей. В силу уравнения (7.7.4) соответствующие определители равны нулю, и при помощи рассуждений, подобных проведенным в задаче 7.3, II. «в», можно показать, что условие устойчивости имеет вид

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n}\right)_m, \quad \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial m}\right)_n > 0$$

для кажсой области, т. е.

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} > 0, \quad -\frac{\partial \mu_2}{\partial x} > 0$$

Для всей системы.

7.8. Критическая точка, непрерьвное уравнение состояния. Область сосуществования двух фаз в бинарной системе часто бывает ограничена по температуре либо верхней критической температурой растворимости (ВКТР), как при равновесии жидкость - пар, либо нижней критической температурой растворимости (НКТР), как это имеет место в однофазной бинарной системе, разделяющейся на две жидкие фазы при повышении температуры. В любом случае, если $\bar{G} = \bar{G}(p, T, x)$ - непрерывная функция, то обязательно существует область неустойчивости, ограниченная спинодалью $\left(\partial^2 \bar{G}/\partial x^2\right)_{T,p} = 0$; эта кривая аналогичва спинодали $\left(\partial^2 \bar{F}/\partial \overline{v^2}\right) = 0$ в задаче 7.5 . Соответствующая кривая равновесия фаз определяется условпями сосуществования [ср. условия (7.7.1)]:

$$T_\alpha = T_\beta, \quad p_\alpha = p_\beta, \quad \mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta}, \quad \mu_{2\alpha} = \mu_{2\beta} \tag{7.8.1}$$

а) Рассмотреть две сосуществующие фазы α и β. Применяя условия (7.8.1) вместе с соотношениями, полученными в решении задачи 7.7, п. «е», показать, что уравнение линии (конноды), соединяющей $\bar{G}_\alpha(T,p,x_\alpha)$ с $\overline{G_\beta}(T,p,x_\beta)$, имеет вид

$$\frac{\bar{G}_\beta - \bar{G}_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x}\right)_{\alpha,\beta}$$

и что кривая равновесия фаз (бинодаль) охватывает большую область $(x_\beta - x_\alpha)$ значений x, чем спинодаль.
б) Исходя из этого, показать, что если длина конноды становится пренебрежимо малой при $T \to T_c$, то при $T = T_c$

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x^2}\right)_{T,p} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 \bar{G}}{\partial x^3}\right)_{T,p} = 0, \quad \left(\frac{\partial^4 \bar{G}}{\partial x^4}\right)_{T,p} > 0$$

и что бинодаль касается спинодали.
в) Используя разложение в ряд Тейлора термодинамического потенциала $\bar{G}$ в критической точке при постоянном давлении (до первых степеней по ΔT) и ревультаты, полученные в п. «а», показать, что

$$\Delta x_\alpha = -\Delta x_\beta \tag{7.8.2}$$

$$\left(\frac{\partial^4 \bar{G}}{\partial x^4}\right)_{T,p,c} (\Delta x)^2 = -6\left(\frac{\partial^3 \bar{G}}{\partial^2 x \partial T}\right)_{p,c} = \Delta T \tag{7.8.3}$$

т. е. что квадрат отклонения Δx^2 линейно зависит от $(T - T_c)$ вблизи критической точки.

Solution

а) В соответствии с решением задачи 7.7, п. «е», имеем [мы опускаем черту над буквами, поскольку все экстенсивные переменные рассматриваем как молярные (интенсивные)]

$$\mu_{1\alpha} = \mu_{2\alpha} + \frac{\partial G_\alpha}{\partial x_\alpha}$$

откуда

$$(1 - x_\alpha)\,\mu_{1\alpha} = (1 - x_\alpha)\,\mu_{2\alpha} + (1 - x_\alpha)\,\frac{\partial G_\alpha}{\partial x_\alpha}$$

$$\mu_{1\alpha} = x_\alpha \mu_{1\alpha} + (1 - x_\alpha)\,\mu_{2\alpha} + (1 - x_\alpha)\,\frac{\partial G_\alpha}{\partial x_\alpha}$$

$$\mu_{1\alpha} = G_\alpha + (1 - x_\alpha)\,\frac{\partial G_\alpha}{\partial x_\alpha}$$

Поэтому из условия сосуществования $\mu_{1\alpha} = \mu_{1\beta}$ следует

$$G_\alpha + (1 - x_\alpha)\,\frac{\partial G_\alpha}{\partial x_\alpha} = G_\beta + (1 - x_\beta)\,\frac{\partial G_\beta}{\partial x_\beta} \tag{7.8.4}$$

Аналогично

$$\mu_{2\alpha} = G_\alpha - x_\alpha \frac{\partial G_\alpha}{\partial x_\alpha} = G_\beta - x_\beta \frac{\partial G_\beta}{\partial x_\beta} \tag{7.8.5}$$

Запишем уравнение (7.8.4) в виде

$$G_\alpha - G_\beta = \frac{\partial G_\beta}{\partial x_\beta} - \frac{\partial G_\alpha}{\partial x_\alpha} - x_\beta \frac{\partial G_\beta}{\partial x_\beta} + x_\alpha \frac{\partial G_\alpha}{\partial x_\alpha}$$

Сравнивая это уравнение с (7.8.5), получаем

$$\frac{\partial G_\beta}{\partial x_\beta} = \frac{\partial G_\alpha}{\partial x_\alpha} \tag{7.8.6}$$

и уравнение для конноды имеет вид

$$G_\alpha - G_\beta = (x_\alpha - x_\beta)\left(\frac{\partial \partial G}{\partial x}\right)_{\alpha,\beta} \tag{7.8.7}$$

Таким образом, коннода является общей касательной в точках x_α, x_β к кривой $G = G(x)$ при постоянных температуре и давлении. В соответствии с условием устойчивости величина $(\partial^2 G/\partial x^2)$ должна быть положительной в точках x_α, x_β, а из непрерывности термодинамического потенциала $G = G(x)$ следует, что должна существовать область значений x, в которой провзводная $(\partial^2 G/\partial x^2)$ отрицательна. Из сказанного ясно, что эта область должна лежать между x_α и x_β и быть меньше, чем $x_\beta - x_\alpha$.

б) Доказательство точно соответствует приведенному в задаче 7.5, п. «а», за исключением заключительной части; теперь знак выражения $(\partial G/\partial x)_c = (\mu_1 - \mu_2)_c$ может быть любым.

в) Условия сосуществования нужно выразить через термодинамический потендиал G и его производные; подходящий вид имеют выражения (7.8.6) и (7.8.5) или (7.8.7). Применим разложение производной $(\partial G/\partial x)$ в ряд Тейлора до членов четвертого порядка ц вспомним (ср. задачу 7.5, п. «в»), что $\Delta x_\alpha \neq \Delta x_\beta$ и что $\left(\partial^2 G/\partial x^2\right)_c = 0, \left(\partial^3 G/\partial x^3\right)_c = 0$. Тогда из соотношения (7.8.6), раз делив на $(\Delta x_\alpha - \Delta x_\beta)$, получим

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^2 \partial T}\right)_c = \Delta T + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^3 \partial T}\right)_c \Delta T\left(\Delta x_\alpha + \Delta x_\beta\right) + \\ + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4}\right)_c \left[\left(\Delta x_\alpha\right)^2 + \Delta x_\alpha \Delta x_\beta + \left(\Delta x_\beta\right)^2\right] = 0 \tag{7.8.8}$$

При использовании соотношения (7.8.5) имеем более симметричный результат, чем при использовании (7.8.7). Искомое соотношение можно получить следующим образом. Будем исходить из разложений

$$G_\alpha - G_\beta = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_c \left(\Delta x_\alpha - \Delta x_\beta\right) + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T}\right)_c \Delta T\left(\Delta x_\alpha - \Delta x_\beta\right) + \\ + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^2 \partial T}\right)_c \Delta T\left[\left(\Delta x_\alpha\right)^2 - \left(\Delta x_\beta\right)^2\right] + \\ + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^3 \partial T}\right)_c \Delta T\left[\left(\Delta x_\alpha\right)^3 - \left(\Delta x_\beta\right)^3\right] + \\ + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4}\right)_c \left[\left(\Delta x_\alpha\right)^4 - \left(\Delta x_\beta\right)^4\right] + \cdots$$

II

$$-x_\alpha \frac{\partial G_\alpha}{\partial x_\alpha} = -\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_c x_\alpha - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T}\right)_c \Delta T x_\alpha - \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^2 \partial T}\right)_c \Delta T x_\alpha \Delta x_\alpha - \\ - \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^3 \partial T}\right)_c \Delta T x_\alpha \left(\Delta x_\alpha\right)^2 - \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4}\right)_c x_\alpha \left(\Delta x_\alpha\right)^3 + \ldots$$

$$+x_\beta \frac{\partial G_\beta}{\partial x_\beta} = +\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_c x_\beta + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial T}\right)_c \Delta T x_\beta + \ldots$$

Произведем сложение; в результате (7.8.8) преобразуется к виду

$$\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^2 \partial T}\right)_c \Delta T\left[\left(\Delta x_\alpha\right)^2 - \left(\Delta x_\beta\right)^2 - 2x_\alpha \Delta x_\alpha + 2x_\beta \Delta x_\beta\right] + \\ + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^3 \partial T}\right)_c \Delta T\left[\left(\Delta x_\alpha\right)^3 - \left(\Delta x_\beta\right)^3 - 3x_\alpha\left(\Delta x_\alpha\right)^2 + 3x_\beta\left(\Delta x_\beta\right)^2\right] + \\ + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4}\right)_c \left[\left(\Delta x_\alpha\right)^4 - \left(\Delta x_\beta\right)^4 - 4x_\alpha\left(\Delta x_\alpha\right)^3 + 4x_\beta\left(\Delta x_\beta\right)^3\right] = 0. \tag{7.8.9}$$

Подставляя $\left(\partial^3 G/\partial x^2 \partial T\right)_c$ из (7.8.8), получаем окончательно

$$2\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^3 \partial T}\right)_c \Delta T\left[\left(\Delta x_\alpha\right)^3 + \left(\Delta x_\beta\right)^3\right] + \\ + \left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4}\right)_c \left[\left(\Delta x_\alpha\right)^2 - \left(\Delta x_\beta\right)^2\right]\left[\Delta x_\alpha - \Delta x_\beta\right]^2 = 0$$

пли

$$2\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^3 \partial T}\right)_c \Delta T\left[\Delta x_\alpha + \Delta x_\beta\right]\left[\left(\Delta x_\alpha\right)^2 - \left(\Delta x_\alpha\right)\left(\Delta x_\beta\right) + \left(\Delta x_\beta\right)^2\right] + \\ + \left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4}\right)_c \left[\Delta x_\alpha + \Delta x_\beta\right]\left[\Delta x_\alpha - \Delta x_\beta\right]^3 = 0$$

соотношение (7.8.2) следует отсюда одновначно. Подставляя (7.8.2) в (7.8.8), приходим к результату (7.8.3). Авалогия с задачей 7.5, п. «б» и «в», очевидна. Заметим, что соотнотение (7.8.8) можно продолжить, а именно

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^2 \partial T}\right)_c \Delta T + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4}\right)_c (\Delta x)^2 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^5 G}{\partial x^4 \partial T}\right)_c \Delta T (\Delta x)^2 + \\ + \frac{1}{5!}\left(\frac{\partial^6 G}{\partial x^6}\right)_c (\Delta x)^4 = 0.$$

7.9. Устойчивость в критической точке. Чтобы понять смысл условия механической устойчивости в критической точке для бинарной системы, очевидно, необходимо рассмотреть поверхность $\bar{F} = \bar{F}(\bar{v}, x)$. При использовании представления о такой поверхности условия сосуществования фаз содержат в дополнение к условиям (7.7.1) условие равенства давлений $p_\alpha = p_\beta$.
а) Доказать, что

$$\begin{vmatrix} \bar{F}_{2\bar{v}} & \bar{F}_{\bar{v}x} \\ \bar{F}_{x\bar{v}} & \bar{F}_{2x} \end{vmatrix} = \bar{F}_{2\bar{v}} \bar{G}_{2x}$$

где

$$\bar{F}_{2\bar{v}} \equiv \left(\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \bar{v}^2}\right)_{T,x}$$
$$\bar{F}_{2x} \equiv \left(\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial x^2}\right)_{T,\bar{v}} \text{ и т.д.}$$

и отсюда вывести условия фазовой устойчивости при постоянных температуре п объеме.
б) Действуя по аналогии с задачей 7.6, показать, что условие эквивалевтности различных уравнений проекции на плоскость $\bar{v}, x$ касательной к бинодали в критической точке заключается в равенстве нулю величины $\bar{G}_{2x}$ независимо от того, равна величина $\bar{F}_2\bar{v}$ нулю или нет.
в) Путем дифференцирования определителя, приведенного в п. «а», плучить уравнение касательной к спинодали в критической точке и, используя соотношение, полученное в решении п. «б", преобразовать его к виду [при $(\partial p/\partial \bar{v})_c \neq 0$]

$$\bar{F}_{3x} - 3\bar{F}_{2x\bar{v}} \frac{\bar{F}_{x\bar{v}}}{\bar{F}_{2\bar{v}}} + 3\bar{F}_{x2\bar{v}} \left(\frac{\bar{F}_{x\bar{v}}}{\bar{F}_{2\bar{v}}}\right)^2 - \bar{F}_{3\bar{v}} \left(\frac{\bar{F}_{x\bar{v}}}{F_{2\bar{v}}}\right)^3 = 0$$

г) Доказать, что результат, полученный в п. «в», эквивалентен результату

$$\left(\frac{\partial^3 \bar{G}}{\partial x^3}\right)_{T,p,c} = 0$$

Solution

а) Производя замену переменных, получаем в молярвых величинах

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,|v} = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{T,v} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,p} + v\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{T,v}$$

а из соотношения $F \equiv G - pv$ находим

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,v} - v\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,p}$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_{T,v} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v \partial x}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{T,p}$$
$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T,v}\right]_{T,x} =$$
$$= \left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T,v}\right]_{T,x} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T,x} = -\frac{\left(\partial^2 F/\partial v \partial x\right)_T}{\left(\partial^2 F/\partial v^2\right)_{T,x}}$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_{T,x}=\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_{T,v}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_{T,x}-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v\partial x}\right)_T^2$$

С другой стороны, применяя метод якобианов, пмеем

$$\left|\begin{array}{cc} F_{2x} & F_{xv} \\ F_{x0} & F_{20}\end{array}\right|_T=\frac{\partial\left(F_x,F_v\right)}{\partial(x,v)}=\frac{\partial\left[\left(\mu_1-\mu_2\right),-p\right]}{\partial(x,v)}=$$

$$=\frac{\partial\left[\left(\mu_1-\mu_2\right),-p\right]/\partial(x,-p)}{\partial(x,v)/\partial(x,-p)}=-\frac{\left[\partial\left(\mu_1-\mu_2\right)/\partial x\right]_{T,p}}{(\partial v/\partial p)_{T,x}}=$$

$$=\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_{T_0 x}$$

Условия устойчивости, очевидно, имеют вид

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)_{T,p}>0,\quad \frac{1}{vK_T}>0 \tag{7.9.1}$$

и соответствевно, когда допускаются флуктуации энтропии,

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x}\right)_{T,p}>0,\quad \frac{1}{vK_T}>0,\quad \frac{T}{C_v}>0 \tag{7.9.2}$$

б) Выразим условия равновесия $p_\alpha=p_\beta$ и (7.7.1) через свободную энергию F и ее производные (подразумеваются молярные величины):

$$-p_\alpha=\left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial v_\alpha}\right)_{T,x}=\left(\frac{\partial F_\beta}{\partial v_\beta}\right)_{T,x}=-p_\beta$$

$$\left(\mu_{1\alpha}-\mu_{2\alpha}\right)=\left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial x_\alpha}\right)_{T,v}=\left(\frac{\partial F_\beta}{\partial x_\beta}\right)_{T,v}=\left(\mu_{1\beta}-\mu_{2\beta}\right)$$

$$\mu_{2\alpha}=F_\alpha-v_\alpha\left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial v_\alpha}\right)_{T,x}-x_\alpha\left(\frac{\partial F_\alpha}{\partial x_\alpha}\right)_{T,v}=$$

$$=F_\beta-v_\beta\left(\frac{\partial F_\beta}{\partial v_\beta}\right)_{T,x}-x_\beta\left(\frac{\partial F_\beta}{\partial x_\beta}\right)_{T,v}=\mu_{2\beta}$$

поскольку $(\partial F/\partial x)_{T,v}=(\partial G/\partial x)_{T,p}$. Разложение в ряд Тейлора для $-\Delta p$ до членов первого порядка по $\Delta x,\Delta v$ имеет вид

$$-\Delta p=\Delta\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{T,x}=\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v\partial x}\right)_{T,c}\Delta x+\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_{T,x,c}\Delta v+\ldots$$

Подставим это разложение для фазы β в аналогичное разложение для фазы α и перейдем к пределу; тогда

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v\partial x}\right)_{T,c}dx+\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_{T,x,c}dv=0 \tag{7.9.3}$$

Аналогично для

$$\Delta\left(\mu_1-\mu_2\right)=\Delta\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T_0 p}=\Delta\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{T,v}$$

имеем

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_{T,v,c}dx+\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v\partial x}\right)_{T,c}dv=0 \tag{7.9.4}$$

Уравнения (7.9.3) и (7.9.4) можно занисать соответственно следующим образом (ср. п. «а» настоящей задачи):

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{T,v,c}dx-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,x,c}dv=0 \tag{7.9.5}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p,c}dx-\frac{(\partial p/\partial x)_T^2,v,c}{(\partial p/\partial v)_{T,x,c}}dx-\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{T,v,c}dv=0 \tag{7.9.6}$$

Если $(\partial p/\partial v)_{T,x,} \neq 0$, то из уравнения (7.9.5) следует, что $\partial p/\partial x \neq \neq 0$, и уравнение (7.9.6) принимает вид

$$\frac{\left(\partial^2 G/\partial x^2\right)(\partial p/\partial v)}{\partial p/\partial x}dx - \frac{\partial p}{\partial x}dx - \frac{\partial p}{\partial v}dv = 0 \tag{7.9.7}$$

Для эквивалентности уравнений (7.9.3) и (7.9.5) должно выполняться равенство $\left(\partial^2 G/\partial x^2\right) = 0$; если $(\partial p/\partial v)_{T,x,} = 0$, то $(\partial p/\partial x)_{T,v,c} = 0$, и из (7.9.6) следует, что $\left(\partial^2 G/\partial x^2\right)_{T,p,c} = 0$. Отличие от случая однокомпопептной системы (с пепрерывным уравнением состояния) состоит в том, что может выполняться соотношение

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p,c} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,x,c} = 0$$

папример, в критической точке перехода жидкость - пар. В этом случае критическая точка бинарпой системы является азеотропной и приведенное соотношение выполняется в единственной точке T, p, x. Подобную ситуацию мы имеем для критической точки в однокомпонентной системе, тогда как критические точки нормальной бинарной системы образуют непрерывную траекторию в проекции на плоскость p, x или T, p.

в) Обозначим определитель через D; тогда касательная к проекции к спинодали на плоскость v, x определяется соотношением

$$\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{T,v,c} dx + \left(\frac{\partial D}{\partial v}\right)_{T,x,c} dv = 0$$

или, в явном виде,

$$\begin{aligned}&\left(F_{3x}F_{2v} + F_{x2v}F_{2x} - 2F_{2xv}F_{xv}\right)dx + \\ &\quad + \left(F_{3v}F_{2x} + F_{2xv}F_{2v} - 2F_{x2v}F_{xv}\right)dv = 0\end{aligned} \tag{7.9.8}$$

Для получения искомого результата нужно преобразовать это выражение таким образом, чтобы оно содержало одну перемепную. Это можно сделать, используя уравнения (7.9.3) или (7.9.4); оба способа эквивалентны. Заменяя члены с dv на члены с dx, получаем

$$-2\left(F_{x2v}F_{xv}\right)dv = 2\left(F_{x2v}F_{2x}\right)dx, \quad \left(F_{2xv}F_{2v}\right)dv = -\left(F_{2xv}F_{xv}\right)dx$$

и уравнение (7.9.8) принимает вид

$$\left(F_{3x}F_{2v} - 3F_{2xv}F_{xv} + 3F_{x2v}F_{2x}\right)dx + \left(F_{3v}F_{2x}\right)dv = 0$$

Но из условия $D = 0$ имеем

$$F_{2x} = \frac{\left(F_{xv}\right)^2}{F_{2v}}$$

И

$$F_{3v}F_{2x}dv = \frac{F_{3v}\left(F_{xv}\right)^2}{F_{2v}}dv$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\left[F_{3x}F_{2v} - 3F_{2xv}F_{xv} + 3F_{x2v}F_{2x}\right]dx + \left[F_{3v}\tfrac{(F_{xv})^2}{F_{2v}}\right]dv = 0 \\ \left[F_{3x}F_{2v} - 3F_{2xv}F_{xv} + 3F_{x2v}\tfrac{(F_{xv})^2}{F_{2v}} - F_{3v}F_{xv}\tfrac{F_{2x}}{F_{2v}}\right]dx = 0 \\ \left[F_{3x}F_{2v} - 3F_{2xv}F_{xv} + 3F_{x2v}\tfrac{(F_{xv})^2}{F_{2v}} - F_{3v}\tfrac{(F_{xv})^3}{(F_{2v})^2}\right]dx = 0 \\ F_{2v}\left[F_{3x} - 3F_{2xv}\tfrac{F_{xv}}{F_{2v}} + 3F_{x2v}\left(\tfrac{F_{xv}}{F_{2v}}\right)^2 - 3F_{3v}\left(\tfrac{F_{xv}}{F_{2v}}\right)^3\right]dx = 0\end{aligned} \tag{7.9.9}$$

Подобно тому, что мы имели для отношения (T/C_v) [см. (7.6.3)], идентичность уравнения (7.9.8) и уравнений (7.9.3) и (7.9.4) означает [ср. (7.9.9)], что величина $\left(\partial^2 \bar{F}/\partial \bar{v}\right)_{T,x,}$ должна быть конечной. В этом случае уравнение (7.9.9) сразу же приводит к искомому результату. В противном случае (критическая азеод тропная смесь) уравнение (7.9.9) неприменимо (функция $\bar{G}$ сингулярна) и поведение в критической точке определяется соотношениями $\left(\partial^2 p/\partial v^2\right)_{T,x} = 0$ и т. д., как и в случае чистого вещества.

0

• Азеотронными называются жидкие смеси, имеющие в состоянии равновесия одинаковый состав жидкой и паровой фаз. - Прим. ред.

г) Чтобы выразить $G_3 \equiv \left(\partial^3 G/\partial x^3\right)_{T,p}$ через $F = F(T, v, x)$, нач нем с ревультата п. «а», который мы запишем в виде

$$G_{2x} = F_{2x} - \frac{(F_{xv})^2}{F_{2v}}$$

С помощью стаидартной замены находим

$$\left(\frac{\partial F_{2x}}{\partial x}\right)_{T,p} = F_{3x} + F_{2xv}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{T,p}$$

Но

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{T,p} = -\frac{(\partial p/\partial x)_{T,v}}{(\partial p/\partial v)_{T,x}} = -\frac{F_{xv}}{F_{2v}}$$

откуда

$$\left(\frac{\partial F_{2x}}{\partial x}\right)_{T,p} = F_{3x} - F_{2xv}\frac{F_{xv}}{F_{2v}} \tag{7.9.10}$$

Далее,

$$\left[\frac{\partial (F_{xv})^2}{\partial x}\right]_{T,p} = 2F_{xv}\left(\frac{\partial F_{x,v}}{\partial x}\right)_{T,p}$$

откуда

$$\left[\frac{\partial (F_{xv})^2}{\partial x}\right]_{T,p} = 2F_{xv}\left[F_{2xv} + F_{x2v}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p\right]$$

$$\left[\frac{\partial (F_{xv})^2}{\partial x}\right]_{T,p} = 2F_{2xv}F_{xv} - 2F_{x2v}^{:2}\frac{(F_{xv})^2}{F_{2v}}$$

Окончательно имеем

$$\left[\frac{\partial (F_{2v})^{-1}}{\partial x}\right]_{T,p} = \left[\frac{\partial (F_{2v})^{-1}}{\partial x}\right]_{T,v} + \left[\frac{\partial (F_{2v})^{-1}}{\partial v}\right]_{T,x}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{T,p} =$$
$$= -(F_{2v})^{-2}F_{x2v} + (F_{2v})^{-2}F_{3v}\frac{F_{xv}}{F_{2v}}$$

следоватльно,

$$\left[\frac{\partial (F_{2v})^{-1}}{\partial x}\right]_{T,p} = -\frac{F_{x20}}{(F_{2v})^2} + F_{3v}\frac{F_{xv}}{(F_{2v})^3}$$

Поэтому

$$-\frac{\left[\partial (F_{xv})^2/\partial x\right]_{r,p}}{F_{2v}} = -2F_{2xv}\frac{F_{xv}}{F_{2v}} + 2F_{x2v}\left(\frac{F_{xv}}{F_{2v}}\right)^2 \tag{7.9.11}$$

$$-(F_{xv})^2\left[\frac{\partial (F_{2v})^{-1}}{\partial x}\right]_{T,p} = F_{x2v}\left(\frac{F_{xv}}{F_{2v}}\right)^2 - F_{3v}\left(\frac{F_{xv}}{F_{2v}}\right)^3 \tag{7.9.12}$$

Складывая выражения (7.9.10)-(7.9.12), приходим к искомому результату.

Таким образом, как и в задаче 7.6, условие устойчивости высшего порядка обеспечивает совдадение бинодали и спинодали в критической точке.

Из задач 7.1 и 7.2 и замечаний к задаче 7.7[1]) ясно, что метод парциальных молярных величин очень удобен для рассмотрения однофазных систем, так как он свимает трудности, связанные с «обратимым» возмущением (увеличением или уменьшением количества вещества в системе), не сопровождающимся изменением интенсивных переменных. Однако, как видно из задачи 7.4, в применении к сосуществующим фазам такой методнеявляется вполне строгим: он приводит к правильным достаточным условиям равновесия, однако эти условия могут и не быть необходимыми. Это связано с тем, что члены второго порядка, полученные в методе пардиальных молярных величин, могут и не совнадать с соответствующими членами, получающимися при использовании экстенсивных переменных. Сравним, например, (7.3.7) и (7.4.5); последнее выражение содержит член третьего порядка, в частности

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S}^2}\right)_{\bar{v}} (\delta S)^2 \delta\xi$$

или

$$n^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial S^2}\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,p}\right]_{v,n} (\delta S)^2 \delta\xi$$

ПРИМЕЧАНИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

• К задаче 7.2. Условия устойчивости первого порядка

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0, \quad \frac{T}{C_p} > 0$$

нарушаются в критической точке, в которой

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \frac{T}{C_p} = 0$$

Условия устойчивости такого состояния легко найти из неравенства для определителя матрицы устойчивости (см. примечание к задаче 1.30)

$$\begin{vmatrix} \Delta T & \Delta p \\ \Delta v & \Delta S \end{vmatrix} > 0 \tag{1}$$

которое связывает параметры двух устойчивых состояний.
Возьмем в качестве независимых переменных однородной системы параметры v и T. Тогда $p = p(v,T)$ и $S = S(v,T)$, и при $T = \text{const}$ из (1) получаем

$$\Delta p \Delta v = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T (\Delta v)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T (\Delta v)^3 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_T (\Delta v)^4 + \ldots < 0 \tag{2}$$

Отсюдд устойчивость состояния, в котором $(\partial p/\partial v)_T = 0$, определяется условиями

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_T < 0 \tag{3}$$

См. стр. 256.
Если независимыми переменными состояния фазы являются S и p, то $T = T(S,p), v = v(S,p)$, и при $p = \text{const}$ из (1) имеем

$$\Delta T \Delta S = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p (\Delta S)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p (\Delta S)^3 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p (\Delta S)^4 + \ldots > 0$$

отсюда следует, что условия устойчивости фазы, для которой $(\partial T/\partial S)_p = 0$, имеют вид

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p > 0 \tag{4}$$

Условия (3) и (4) в задаче 7.2 называются условиями устойчивости второго норядка. Они определяют устойчивость критического состояния.

Цитированная литература

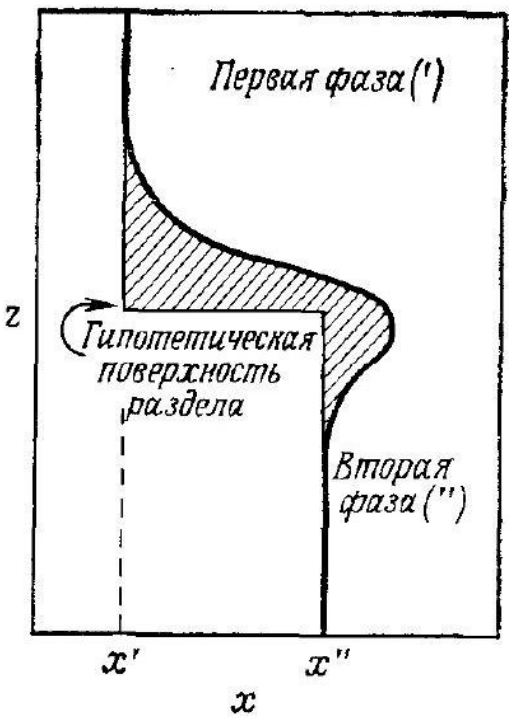
• Gibbs J. W., Collected Works, vol. 1, New Haven, 1948. (Имеется перевод: Дж. Гиббс, Термодинамические работы, М. - ., 1950.)
'2. Prigogine I., Defay R., Chemical Thermodynamics, London, 1954. (Имеется перевод: И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, Новосибирск, 1966.)
• Rowlinson J. S., Liquids and Liquid Mixtures, 2nd ed., London, 1969. 4*. Мюнстер А., Химическая термодинамика, изд-во «Мир», 1966.

13.20 Problems on Phase Interfaces

13.20.1 Problems about Gibbs Surface Model

8.0. Когда две объемные фазы приводятся в контакт, их различные свойства обычно уже нельзя считать однородными вблизи общей межсбазной границы раздела. Вследствие дальнодействия межмолекулярных сил переход молекул из одной фазы в другуго совершается более или менее плавно в области границы раздела между фазами. Так обстоит дело даже в однокомпонентных системах; в многокомпонентных системах состав в области, прилежащей к границе раздела, может отличаться весьма значительно от состава любой объемной фазы (явление адсорбии).

Построение статистической термодинамики поверхности на основе молекулярных представлений о межфазной границе раздела затрудняется тем, что мы не знаем ее микроскопическую структуру. Для многих целей, однако, можно применять упрощенное представление, а именно считать, что две гомогенные объемные фазы разделены поверхностью нулевой толщины, при пересечении которой резко меняются термодинамические свойства. Так, на фиг.



Фиг. 8.0.1.

Действительное (жирная линия) и гипотетическое (тонкая линия) изменение величины x в направлении нормали z к поверхности раздела фаз. 8.0.1 жирная линия может представлять реальное изменение объемной плотности x некоторой экстенсивной термодинамической величины X в направлении нормали z к границе раздела между двумя объемными фазами (обозначенными одним и двумя штрихами соответственно), тогда как тонкая линия соответствует изменению той же величины в выбранной нами модели. В таком случае, чтобы найти полное значение X в системе объемом V, любое расхождевие между моделью и реальной системой относят к самой поверхности. Поэтому (используя верхний пвдекс s для обозначения величин, связанных с поверхностью) имеем

$$X = V'x' + V''x'' + Ax^s \tag{8.0.1}$$

где A - площадь межфазпой границы раздела, величина Ax^s пропорциональна площади, заштрихованной на фиг. 8.0.1, а объемы V' и V'' определяются положением модельной новерхности разрыва и уравнением сохранения полного объема

$$V' + V'' = V \tag{8.0.2}$$

Например, величину n_i - число молей i-го химического компонента в системе - можно разбить на вклады n_i' и n_i'' двух объемных фаз и дополнительное число молей n_i^s, которые могут быть отнесены к поверхности раздела. Таким образом, применяя уравнение (8.0.1), имеем

$$n_i = V'c_i' + V''c_i'' + A\Gamma_i \tag{8.0.3}$$

где c_i', c_i'' - концентрации и $\Gamma = n_i^s/A$-адсорбдия компонента i (или концентрация адсорбата) на единицу поверхности межфазной границы раздела.

Поскольну определенная таким образом поверхность раздела является полностью гипотетической, а ее расположение достаточно произвольно, величина адсорбции, определенная относительно этой

поверхности, не поддается экспериментальному измерению (исключение составляют методы, содержащие прямое наблюдение области межфазной границы раздела). Поэтому необходимо определить величину относительной адсорбции, которая не зависит от положения поверхности раздела и которая может быть выведева непосредственно из наблюдений двух объемных фаз по отдельности.

Так как расположение модельной поверхности, разделяющей две объемные фазы, определяет относительные звачения V' и V'', выбор этого расположения также определяет значение адсорбдии величины x^s (которое может быть энергией, эвтропией или массой какого-либо химического комдонента).

8.1. Показать, что относительнал адсорбия $\Gamma_{i,1}$ компонента i (концентрация адсорбата), определяемая соотношением

$$\Gamma_{i,1} \equiv \Gamma_i - \Gamma_1 \frac{c_i' - c_i''}{c_1' - c_1''}, \tag{8.1.1}$$

не зависит от положения поверхности раздела. [У к а з а н и е: Используя уравнение (8.0.3), выразить Γ_i и Γ_1 через объемы V' и V'', а затем исключить их с помощью (8.0.2).]

Solution

Величина Γ_1 определяется следующим образом [ср. уравнение (8.0.3)]:

$$\Gamma_1 = \frac{1}{A}\left[n_1 - V'c_1' - V''c_1''\right] \tag{8.1.2}$$

Используя (8.0.2) для исключения V' п V'' из уравнений (8.0.3) и (8.1.2), находим

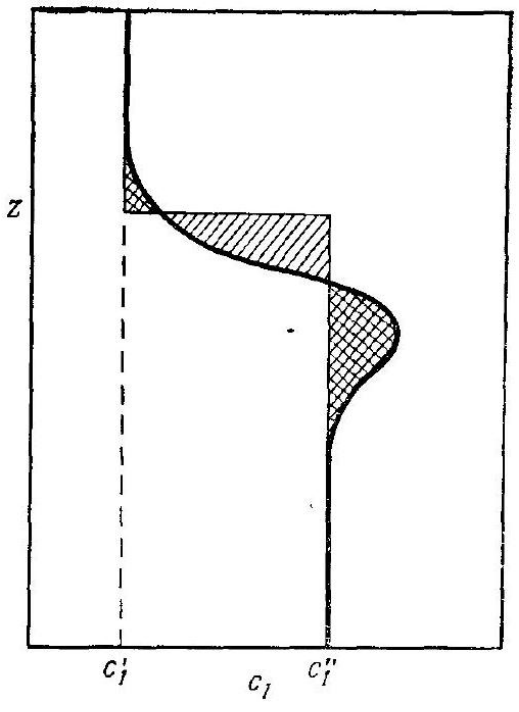
$$\Gamma_i - \Gamma_1 \frac{c_i' - c_i''}{c_1' - \frac{c_1'}{c_1'}} = \frac{1}{A}\left[n_t - Vc_i' - (n_1 - Vc_1')\frac{c_i' - c_i''}{c_1' - c_1''}\right]$$

Все величины в правой части доступны экспериментальному определению и не зависят от положения гипотетической поверхности раздела. Поэтому величина $\Gamma_{i,1}$, определенная выражением (8.1.1), также пе зависит от положения поверхности раздела.

Значения всех Γ_i (включая Γ_1) существенно зависят от положения поверхности раздела, по отношению к которой они определяются. В частности, существует поверхность раздела, для которой $\Gamma_1 = 0$; иначе говоря, относительные значения V' и V'' могут быть выбраны таким образом, что

$$n_1 = V'c_1' + V''c_1''$$

и заштрихованные разной штриховкой площади на фиг. 8.1.1 имеют тогда одинаковую величину. В этом случае последний член в уравнении (8.1.1) обращается в нуль; отсюда ясен физический смысл величины $\Gamma_{i,1}$: ова представляет собой адсорбцию i го компопента относительно повер-



Фиг. 8.1.1. Выбор поверхности раздела, при котором $\Gamma_1 = 0$. хности раздела, на которой адсорбция компонента 1 равва нулю.

Относительная поверхноствая энергия и энтропия могут быть определены аналогично.

8.2. Уравнение, выражающее первый закон термодинамики, в применении к однокомпонентной двухфазной системе, в которой фазы разделены межфазной границей площадью A, имеет вид

$$dQ = dU + p'dV' + p''dV'' - \sigma dA \tag{8.2.1}$$

Новая интенсивная переменная σ называется поверхностным натяжениеж. Исходя из этого соотношения, поназать, что сферическая капля жидкости радиусом r, находящаяся в равновесии с паром, имеет избыточное давление $2\sigma/r$.

Solution

Пусть капля жидкости (фаза ") и окружающий ее пар (фаза') обравуют изолированную систему с постоянным полным объемом;
тогда при любом бесконечво малом отклонении системы от равновесия

$$dQ = dU = 0$$

й

$$-dV' = dV'' = \frac{1}{2} r dA$$

Поэтому из приведенного уравнения первого закона имеем

$$0 = -p'dV'' + p''dV'' - \frac{2\sigma}{r} dV''$$

откуда

$$p'' - p' = \frac{2\sigma}{r}$$

это соотношение носит название уравнения Лапласа.

Тот же результат можно получить, рассматривая условие механического равновесия искривленных мембран при равномерном натяжении. Настоящий способ вывода показывает, что модельная граничная поверхность нулевой толщины, в которой действует поверхностное натяжение, совпадает с гранидей, обеспечивающей правильное определение объемов V' п V''. Различие между ними становится важным лишь в том случае, когда радиус r сравним с толщиной реальной области межффазной границы раздела.

В более общем случае несферической межфазной поверхности с главными радиусами кривизны r_1 и r_2 множитель $2/r$ в уравнении Лапласа может быть заменен средней привизной C:

$$C = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}.$$

Если влиянием внешних полей, например гравитационного, можно пренебречь (как в случае малых систем или систем с близкими плотностями двух фаз), то при механическом равновесии средняя кривизна C должна быть постоянной вдоль всей поверхности границы раздела. Математическое изучение такой поверхности с постоянной средней кривизной играет важную роль при исследовании проблем капилзярности.

С помощью вариационных методов можно показать, что для обратимых флуктуадий в такой системе с постоянной кривизной С справедливо соотношение

$$\frac{dA}{dV''} = C$$

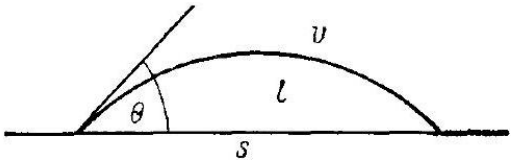
Отсюда непосредственно следует, что члены pV и σA, выражающие работу в уравнении первого закона термодинамики, равны по величине.

[1)] См. работу [3], а также работу [1].

8.3. Рассмотрим систему, в которой существует равновесие между жидкой (l) и газообразпой (v) фазами, причем каждая из фаз находится в контакте с инертным твердым телом (s) (как в случае капельки жидкости, покоящейся на плоской твердой поверхности; фиг. 8.3.1). Будем считать справедливым уравнение Юнга

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos\theta \tag{8.3.1}$$

в котором θ есть краевой угол, т. е. угол, образованный пересечением межфазных границ раздела $s - l$ и $l - v$. Показать, что



Фиг. 8.3.1. Трехфазная система; θ - краевой угол.
в подобных случаях площадь A в уравнении первого закона термодинамини [см. (8.2.1)] заменяется ффективной площадью, определяемой соотношением

$$\Omega = A_{lv} - A_{sl}\cos\theta$$

Solution

Для рассматриваемой системы член - σdA в уравнении (8.2.1) должен быть заменен суммой трех членов, а именно $-(\sigma_{lv}dA_{lv} + \sigma_{sl}dA_{sl} + \sigma_{sv}dA_{sv})$. Однако они не являются независимыми, так как σ_{lv}, σ_{sl} и σ_{sv} связаны уравнением Юнга (8.3.1) и, кроме того, при любом изменении (например, радиуса капли при постоянном θ) должно выполняться соотношение

$$dA_{sv} = -dA_{sl}$$

тогда три приведенных выше члена можно записать следующим образом:

$$-\sigma_{lv}\left(dA_{lv} - dA_{sl}\cos\theta\right)$$

Это выражение в соответствии с определением эффективной площади Ω равно - $\sigma_{tv}d\Omega$. Поэтому им следует заменить член, выражающий работу поверхностных сил в уравнении первого закона термодинамики.

Если r - радиус кривизны капли (предполагается отсутствие влияния силы тяжести) и h - ее максимальная высота (фиг. 8.3.1), то, используя по-прежнему один и два штриха для обозначения жидкой фазы и пара над жидкостью, имеем

$$\begin{aligned} V'' &= \frac{1}{3}\pi h^2(3r - h) \\ A_{lv} &= 2\pi rh \\ A_{sl} &= \pi r^2\sin^2\theta \end{aligned}$$

де θ - краевой угол. Так как, очевидно, $\cos\theta = 1 - h/r$, то нетрудно показать, что для процессов, при которых краевой угол остается ностоянным,

$$\begin{aligned} dV'' &= -dV' = \pi r^2(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)dr \\ dA_{sl} &= -dA_{sv} = 2\pi r\sin^2\theta dr \\ dA_{lv} &= 4\pi r(1-\cos\theta)dr \end{aligned}$$

Подстановка этих величин в уравнение первого закона термодинамики (8.2.1), как и в решении предыдущей задачи, снова приводит к уравнению Лапласа.

Если межфазная грапица раздела $l - v$ в такой системе имеет щостоянную среднюю кривизну, то [3]

$$\frac{d\Omega}{dV''} = C$$

Это уравнение является аналогом уравнения $dA/dV'' = C$ в задаче 8.2 .

8.4. Вывести уравнение Кельвина $RT\ln\left(p/p^0\right) = 2\sigma/r$, связывающее равновесное давление пара p над каплей жидкости из задачи 8.2 с равновесным давлепием пара p^0 в случае плоской поверхности той же жидкости при той же температуре T.

Solution

Гидростатическов давление внутри сферической капли превышает давление в случае плоской межфазной грапицы раздела на величину

$$p_d'' - p_p'' = p_d' - p_p' + \frac{2\sigma}{r}$$

где индексы d и p относятся к случаям капли (droplet) и плоской (plane) межфазвой граниды раздела. Поэтому химический потенциал в жидкой фазе возрастает на величину

$$\Delta\mu'' = v''\left(p_d'' - p_p''\right) = v''\left(p_d' - p_p' + \frac{2\sigma}{r}\right)$$

(предполагается, что молярный объем v'' не зависит от давления). Аналогичное приращение в газообразной фазе имеет вид

$$\Delta\mu' = RT \ln\left(\frac{p'_d}{p'_p}\right)$$

(газ считается идеальным).
Давление пара на каплю p'_d (обозначаемов просто через p) получам, приравнивая $\Delta\mu'$ и $\Delta\mu''$. В приближении $(p'_d - p'_p) \ll \ll 2\sigma/r$ уравнение Кельвина принимает вид

$$RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{2\sigma}{r}$$

здесь через p^0 обозначено равновесное давление p'_p пара над плоской межфазной границей раздела при температуре T. Поэтому для капель, находящихся в равновесии с паром, $p > p^0$. Этот эффект достаточно мал при радиусе капли больше 10^4Å или около этого. Для радиусов, меныших 100Å, при использовании этого уравнения могут оказаться существенными поправки, учитывающие неидеальность пара и зависимость поверхностного натяжения от кривизны.

Тот же результат может быть получен при рассмотрении равновесия в мениске в эксперименте по капиллярному поднятию жидкости. В этом случае приведенное гидростатическое давление жидкости определяется уравнением Лапласа, а давление пара в прилегающем столбе пара равной высоты задается уравнением

$$p = p^9 \exp\left(\frac{-\rho' g h}{p^0}\right)$$

здесь ρ' - средняя плотность, а p - давление на уровне, расположенном на высоте h над уровнем, где $p = p^0$. Если то же самое вещество в жидкой фазе с плотностью ρ'' достигает при капиллярном поднятии высоты h, причем кривизна мениска равна C, то, приравнивая гидростатические давления, действующие на мениск, получаем

$$h\rho'' g + \sigma C = p^0 - p \approx 0$$

(То же приближение делалось в предыдущем выводе). Исключая h, находим

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \frac{\rho'\sigma C}{p^0\rho''}.$$

Так как для идеального газа $\rho' v' = \rho'' v''$ и $pv' = RT$, то отсюдд следует, что

$$\frac{RT}{v''} \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = \sigma C$$

как и прежде. В этом случа кривизна межфазной границы раздела отрицательна и $p < p^0$.

У равнение Кельвина проверялось экспериментально для случая умеренной положительной кривизны [4] (капельки размером порядка микронов), но не для случая отрицательной кривизны [5]. Несмотря на это и на другие возражения, приведенные соотношения часто используются для оценки размеров пор в пористой среде по результатам измерений давления конденсирующихся на них паров летучих жидкостей [6].

Заметим, что капельки, у которых $dp/dV'' < 0$, находятся в неустойчивом равновесии с паром. Такое равновесие может перейти в устойчивое, если капля содержит нелетучее растворенное вещество. Системы такого рода представляют интерес для метеорологии [7].

8.5. В системе, состоящей из двух объемных фаз и границы раздела между ними и содержащей i компонентов, свободная энергия

$$F = F\left(T, V', \quad V'', A, n'_i, n''_i, n^s_i\right)$$

может быть разбита в соответствии с моделью Гиббса на объемные и поверхностный вклады:

$$F = F' + F'' + F^s$$

а) Получить соотнопение между удельной поверхностной свободной энергией $f^s\,(= F^s/A)$ и поверхностным натяжением.

б) Вывести уравнение адсорбции Гиббса

$$d\sigma = -s^s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \tag{8.5.1}$$

где $s^s = S^s/A$ и химический потенциал μ_i определяется соотношением

$$\mu_t = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j,A^*}$$

в) Преобразовать этот результат к виду, не зависящему от положения поверхности раздела Гиббса.

Solution

а) Записывая

$$dF = -SdT - p'dV' - p''dV'' + \sigma dA + \sum_i \mu_i' dn_i' + \sum_i \mu_i^z dn_i'' + \\ + \sum_i \mu_i^s dn_i^s = dF' + dF'' + dF^s$$

и представляя dF' в виде

$$dF' = -S'dT - p'dV' + \sum_i \mu_i' dn_i'$$

и аналогичным образом dF'', получаем

$$dF^s = -S^s dT + \sigma dA + \sum_i \mu_i^s dn_i^s$$

Считая интенсивные переменные T, μ_i^s и σ постоянными и выполняя интегрирование, находим

$$F^{\mathbf{s}} = \sigma A + \sum_i \mu_i^s n_i^s$$

Постоянная интегрирования, очевидно, равна нулю, так как величина $F^{\mathbf{s}}$ должна быть равна нулю в системе, в которой отсутствует поверхность раздела фаз ($\dot{A} = n_i^s = 0$). Разделив на площадь поверхности, получим

$$f^s = \sigma + \sum_i \mu_i^s \Gamma_i$$

Поэтому поверхностное натяжение (экспериментальная величина) в общем случае не равно удльной поверхностной свободной энергии (определение которой, подобно определению величны Γ_i зависит от расположения поверхности раздела Гиббса). Только при таком выборе поверхности раздела, при котором $\sum_i \mu_i^s \Gamma_i = 0$, имеем $\sigma = f^s$.

б) Дифференцируя последнее выражение для F^s, получаем

$$dF^{\mathbf{s}} = \sigma dA + Ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i$$

Сравнивая это выражение с предыдущим выражением для dF_s^s находим

$$Ad\sigma = -S^s dT - \sum_i n_i^s d\mu_i$$

или

$$d\sigma = -s^s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Это соотношение является поверхностным аналогом уравнения Гиббса - Дюгема (см. задачу 1.20, п. «г»).

в)

$$d\sigma = -s_1^s dT - \sum_i \Gamma_{i,1} d\mu_i$$

(см. задачу 8.1).

8.6. Уравнение адсорбции Гиббса (8.5.1) может быть записано также при помощи «поверхностного давления» φ, которое термодинамически ведет себя как интенсивная переменная, равная (с точностью до аддитивной постоянной) - б. [Используемое на практике определение для систм, в которых поверхностное натяжение может быть измерено экспериментально, например для растворов, имеет вид

$$\varphi = \sigma_0 - \sigma$$

где σ_0 - поверхностное натяжение в чистом растворителе.]

Рассмотрим адсорбцию одного газообразного комнонента при давлении p на поверхности нелетучего инертного тврдого тела. Для изотермических процессов в последнем члене уравнения (8.5.1) $d\mu = RTd\ln p$ для газа (который предполагается идеальным) и $d\mu = 0$ для твердого тела. Тогда уравнение Гиббса принимат вид

$$d\varphi = RT\Gamma \ln p$$

где Γ - концентрация адсорбата (газа), определенная относительно поверхности раздела, совпадающей с поверхностью твердого тела.
«Поверхностное давлние» может быть также выражено как функция температуры и концентрации адсорбата при помощи поверхностного уравнения состояния:

$$\varphi = \varphi(\Gamma, T)$$

Уравнение изотермы адсорбции теперь можно получить, исключая величину φ из двух предпшествующих уравнений:

$$\Gamma = \Gamma(T, p)$$

а) При помощи этого метода вывести уравнение изотермы адсорбдии, соответствующее поверхностному уравнениго состояния тиша уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left(\varphi + a\Gamma^2\right)(1 - b\Gamma) = RT\Gamma$$

Сравнение этого уравнения с его трехмерной формой (задача 1.11) показывает, что φ и 1/ лвляются соответственно поверхностными аналогами давления и объема, а зависящие от температуры постоянные a и b имеют тот же смысл, как и прежде. [У а з а н ие: Продифференцировать уравнение состояния, чтобы найти выражение для $d\varphi$ при постоянной температуре.]
б) Исследовать частные случаи: 1) идеальной двумерной поверхностной пленки и 2) пленки, в которой молекулы адсорбата представляют собой невзаимодействующие твердые сферы конечного размера.
Обсудить в каждом случае поведение адсорбированной фазы, предсказываемое этими уравнениями.

Solution

а) Дифференцирование двумерного уравнения Ван-дер-Ваальса и подстановка уравнения Гиббса дают

$$d\ln p = \frac{d\Gamma}{\Gamma(1 - b\Gamma)^2} - \frac{2a}{RT}d\Gamma$$

Интегрируя, получаем уравнение Хилла - де Бура [8]

$$p = K\frac{\Gamma}{1 - b\Gamma}\exp\left(\frac{b\Gamma}{1 - b\Gamma} - \frac{2a\Gamma}{RT}\right)$$

где K - постоянная интегрирования.
Так как поверхностно уравнение состояния, на котором основывается эта изотерма, относится к типу уравнений Ван-дер-Ваальса, должен существовать двумерный фазовый переход ниже критической точки, определяемой соотношением

$$\frac{dp}{d\Gamma} = \frac{d^2p}{d\Gamma^2} = 0$$

Выполняя дифференцирование, находим

$$\Gamma_c = \frac{1}{3b}, \quad T_c = \frac{8a}{27R}$$

как и для самого уравнения Ван-дер-Ваальса (ср. задачу 1.11, п. «б»).
б) Для описания идеальной поверхностной пленки положим $a = b = 0$; в результате получаем уравнение линейной изотермы

$$p = K\Gamma$$

которое представляет собой двумерную форму закона Генри.
Для невзаимодействующих твердых сфер мы считаем $b \neq 0$, что приводит к уравнению Фольмера [9]

$$p = K\frac{\Gamma}{1 - b\Gamma}\exp\left(\frac{b\Gamma}{1 - b\Gamma}\right)$$

Чем больше значение постоянной b, тем большее давление необходимо для достижения заданной степени заполнения поверхности, как и следовало ожидать.
8.7. При решении предыдущей задачи адсорбированная фаза рассматривается как континуум, но возможен и другой подход, при котором считается, что молекулы адсорбата занимают определенные ячейки на поверхности. (Аналогичный формализм служит для описания реакций, происходящих в фиксированных точках макромолекулы. Простейшая подобная решеточная модель приводит к уравнению Лэнгмюра

$$\theta = \frac{ap}{1 + ap}$$

в котором θ - доля занятых поверхностных ячеек, когда давление неадсорбированного газа равно p, и a - постоянная, зависящая от температуры. Такое уравнение описывает образование адсорбированного мономолекулярного слоя (т. е. $\theta < 1$) невзаимодействующих частиц, расположенных в идентичных локализованных ячейках.

Оно может быть получено при помощи «стандартного метода», состоящего в том, что величина $\alpha p(1-\theta)$ - скорость конденсации, приводящей к заполнению незанятых ячеек, доля которых равна $(1-\theta)$, - приравнивается скорости $v\theta$ освобождения заполненных ячеек в результате испарения. Зависящий от температуры коэффициент пропорциональности v может быть представлен в виде произведения так, чтобы один из сомножителей имел вид $\exp(-q/kT)$, где q - количество тепла, выделяющееся при адсорбции одной молекулы из газовой фазы (в некотором соответствующим образом определенном стандартном состоянии). В модели Лэнгмюра величина q считается не зависящей от θ, откуда непосредственно следует уравнение Лнгмюра с $a = \alpha/v$.

а) Распространить этот вывод на случай адсорбции из смесп двух сортов газа.

б) В проведенное выше рассмотрение можно включить и адсорбцию полимолекулярного слоя (для которого величина θ не ограничена), если допустить, что заполненные ячейки первого слоя действуют как ячейки адсорбции при формировании второго слоя, и т. д. Предполагая, что в отношении испарения и конденсации второй и последующие слои обладают такими же характеристиками, как и объемный конденсированный адсорбат, показать, что

$$\theta = \frac{cx}{(1-x)(1+cx-x)}$$

где c - постоянная и $x = p/p^0$, p^0 - давление насыщенного пара объемного конденсированного адсорбата.

Solution

а) Слегка расширяя предположения Лэнгмюра, допустим, что скорость испарения молекул сорта A не зависит от присутствия молекул сорта B и наоборот и что конденсация молекул каждого сорта происходит со скоростью, пропорциональной их пардиальному давлению, причем только на тех частях поверхности, которы свободны от молекул лыобого сорта.

Следовательно,

$$\theta_A = a_A p_A (1-\theta)$$

где θ_A - доля ячеек, занятых частицами сорта A, $a_A = \alpha_A/v_A$ и $\theta = \theta_A + \theta_B$. Объединяя это выражение с соответствующим выражением для сорта B, имеем

$$\theta = \frac{a_A p_A + a_B p_B}{1 + a_A p_A + a_B p_B}$$

Заметим, что в этой модели площадь, занимаемая частицей сорта A (т. е. одна ячейка), принимается равной площади, занимаемой частицей сорта B[1]).

б) Условие стационарности для i-го слоя имеет вид

$$a_i p s_{i-1} = b_i s_i \exp\left(\frac{q_i}{kT}\right)$$

где s_i - число ячеек в i-м слое, ноторые заняты, но не покрыты занятыми ячейками в $(i+1)$-м слое, а a_i, b_i - постоянные.

Этот набор уравнений, рассматриваемых совместно, определяет параметры s_i, которые в свою очередь определяют полное число n адсорбированных частиц

$$n = \frac{n_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i}$$

Здесь n_0 - число частиц, которые полностыо заполнили бы какойлибо один слой (предполагается, что n_0 не зависит от i).

Предположение, которое используется в условиях задачи, может быть сформулировано следующим образом:

• Для

$$g_i = \frac{a_i}{b_i} \exp\left(\frac{q_i}{kT}\right)$$

0

• Относительно эксперимевтальной проверки этого утверждения см. работу [10].

должно выполняться равенство
2)

$$g_2 = g_3 = ... = g_\infty$$

$$\frac{1}{g_\infty} = p_0 = \frac{b_\infty}{a_\infty} \exp\left(-\frac{q_L}{kT}\right)$$

где p^0 - давление насыщенного пара объемного адсорбата при температуре T и q_L - соответствующая скрытая теплота испарения (в расчете па молекулу). Таким образом, только свойства ближайшего к поверхности твердого тела адсорбированного слоя предполагаются отличными от свойств объемного адсорбата. Следовательно,

$$s_1 = g_1 p s_0 \quad (\text{ для слоя 1})$$

и

$$s_i = x s_{i-1} \quad (i > 1)$$

где $x = p/p^0$.
Второе из этих уравнений принимает вид

$$s_i = x^{i-1} s_1$$

(так как $s_{i-1} = x s_{i-2}$ и т. д.), и, следовательно,

$$s_i = c x^i s_0$$

где

$$c = \frac{g_1}{g} = \frac{a_1 b_\infty}{a_\infty b_1} \exp\left(\frac{q_1 - q_L}{kT}\right)$$

Теперь можно выполнить суммирование по n, что приводит к выражению

$$\frac{n}{n_0} = \theta = \frac{cx}{(1-x)(1+cx-x)}$$

Для $x > 1/(1+\sqrt{c})$ величина $\theta > 1$, что соответствует полимолекулярной адсорбиии, а при $x \to 1$ (т. е. $p \to p^0$) имеем $\theta \to \infty$.

Это уравнение изотермы, известное под названием уравнения Брунауера - Эммета - Теллера (БЭТ) [11], может быть преобразовано к линейному виду

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_0 c} + \frac{c-1}{n_0 c} x.$$

Следовательно, если изобразить экспериментальные данные, определяющие n как функцию от x при постоянной температуре T,
в виде графика зависимости $x/n(1-x)$ от x, то величины n_0 и c могут быть вычислены по тангенсу угла наклона полученной прямой и отрезку, отсекаемому ею на осях координат. Если известна площадь адсорбента, приходящаяся на одну ячейку, то величина n_0 в свою очередь может быть использована для оценки площади поверхности твердого адсорбента [6].

8.8. Результаты предыдущей задачи можно также получить при помощи статистических методов. Например, если по предположению поверхность содержит n_0 независимых ячеек, то в случае мономолекулярной адсорбции каждая ячейка может содержать 0 или 1 частицу. Пусть α_0 и α_1 - соответственно вероятности того, что заполнение ячейки равно 0 или 1. Тогда, если λ абсолютная активность адсорбированного компонента и q обычная одночастичная статистическая сумма, имеем

$$\frac{\alpha_0}{\alpha_i} = \frac{1}{\lambda q}$$

Отождествляя α_1 с долей занятых ячеек θ и учитывая соотношение $\alpha_0 + \alpha_1 = 1$, получаем

$$\theta = \frac{\lambda q}{1 + \lambda q}$$

Так как абсолютная активность λ пропорциональна p, а q не зависит от p, это выражение совнадает с результатом Лэнгмора.

Более общий метод заключается в том, что большая статистическая сумма Ξ для данной модели выражается через λ и q, после чего с помощью формулы

$$n \equiv \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda}\right)_{T,V,A}$$

определяется число занятых ячеек.
Заново вывести ревультаты задачи 8.7 этим методом, исдользуя следующие выражения для большой канонической статистической суммы:
а) мономолекулярная адсорбция (молекулы только одного сорта)

$$\Xi = (1 + \lambda q)^{n_0}$$

б) мономолекулярная адсорбция смеси (сорта A и B)

$$\Xi = (1 + \lambda_A q_A + \lambda_B q_B)^{n_0}$$

в) полимолекулярная адсорбция

$$\Xi = \left(1 + \lambda q_1 + \lambda^2 q_1 q_2 + \lambda^3 q_1 q_2 q_3 + ...\right)^{n_0}$$

Здесь q_i - статистическая сумма для частицы, адсорбированной в i-м слое.

Solution

а)

$$n \equiv \lambda \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[n_0 \ln(1 + \lambda q) \right] = n_0 \frac{\lambda q}{1 + \lambda q}$$

как и прежде.
б) Для любых сортов молекул, рассматриваемых по отдельности, из соотношения

$$n_A \equiv \lambda_A \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_A} \right)_{\lambda_B, T, V, A}$$

получаем

$$\theta_A = \lambda_A q_A (1 - \theta)$$

где

$$\theta = \theta_A + \theta_B$$

Следовательно,

$$\theta = \frac{\lambda_A q_A + \lambda_B q_B}{1 + \lambda_A q_A + \lambda_B q_B}$$

в) В предположении (см. решение задачи 8.7), что

$$q_1 = cq$$
$$q_2 = q_3 = ... = q$$

большая статистическая сумма принимает вид

$$\Xi = \left(1 + \lambda cq + \lambda^2 cq^2 + \lambda^3 cq^3 + ...\right)^{n_0} = \left[\frac{1 + (c - 1)\lambda q}{1 - \lambda q} \right]^{n_0}$$

Если мы воснользуемся соотношением

$$\theta = \frac{n}{n_0} = \frac{\lambda}{n_0} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)$$

и, кроме того, предшоложим, что

$$\lambda q = \frac{p}{p^0} = x$$

то получим, как и прежде,

$$\theta = \frac{cx}{(1 - x)(1 + cx - x)}$$

8.9. Более реалистичная модель мономолекулярной адсорбции должна допускать взаимодействие между частицами, находящимися в соседних ячейках поверхности. Можно предполагать, что при введении соответствующего потенциала взаимодействия такая модель будет воспроизводить кооперативные явления, в частности поверхностный фазовый переход (ср. задачу 8.5).

Точное рассмотрение осложняется трудностями вычисления конфигурационной части статистической суммы и усреднения

энергии взаимодействия в том случае, когда допускается перестановка адсорбированных частиц за счет их взаимного влияния.

В приближенном рассмотрении Брэгга - Вильямса просто предполагается, что относительное распределение частиц является случайным, как то должно быть в отсутствие взаимодействия. Это довольно грубое приближение, аналогичное использованному Ван-дер-Ваальсом при исследовании неидеальных газов (ср. задачу 1.11), не является удовлетворительным в количественном отношении. Тем не менее из него, как и из уравнения Ван-дерВаальса, следует вывод относительно существования фазового перехода при температуре ниже определенной критической температуры.

Записать каноническую статистическую суммы для такой системы, вычислить химический потенциал адсорбированных молекул, вывести уравнение изотермы адсорбции и найти критическую температуру двумерного перехода.

Solution

Пусть степень заполнения поверхности равна $\theta = n/n_0$; тогда из z ячеек, окружающих любую адсорбированную частицу, среднее число zn/n_0 ячеек будет занято другими частицами, что дает всего $z^2/2n_0$ взаимодействующих пар. (Число 2 в знаменателе введено для того, чтобы не учитывать дважды каждую пару.) Таким образом, средняя полная энергия взаимодействия будет равна $wzn^2/2n_0$, где w - энергия взаимодействия для одной пары.

Тогда для канонической статистической суммы имеем

$$Q = \frac{n_0!}{n!\,(n_0-n)!} q^n \exp\left(-\frac{w_z n^2}{2n_0 kT}\right)$$

При вычислении обоих предэкспоненциальных множителей и числа взаимодействующих пар предполагается, что распределение занятых ячеек является случайным (приближение Брэгга Вильямса).

Используя формулу Стирлинга, получаем

$$\ln Q = n_0 \ln n_0 - n \ln n - (n_0 - n) \ln (n_0 - n) + n \ln q - \frac{wzn^2}{2n_0 kT}$$

Следовательно,

$$\frac{\mu}{kT} \equiv -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial n}\right)_{n_0,T} = \ln \frac{\theta}{(1-\theta)q} + \frac{wz\theta}{kT}$$

I

$$\lambda \equiv \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = \frac{\theta}{(1-\theta)q} \exp\left(\frac{wz\theta}{kT}\right)$$

Если $q\lambda = p/p^0$ (см. решение задачи 8.8), то

$$\frac{p}{p^0} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{wz\theta}{kT}\right)$$

При $w = 0$ это выражение сводится к формуле Лэнгмюра.

Из свойства симметрии

$$p(\theta)p(1-\theta) = \left[p\left(\frac{1}{2}\right)\right]^2$$

где $p(\theta)$ обозначает давление, при котором степень заполнения поверхности равна θ, получаем, что критическая точка соответствует значению $\theta_c = 1/2$.

Из условия

$$\left(\frac{dp}{d\theta}\right)_{\theta=\theta_c} = 0$$

следует, что

$$T_c = -\frac{zw}{4k}$$

Поэтому фазовый переход, приводящий к вертикальному скачку на изотерме, следует ожидать в случае притяжения (отрицательные w).

[0]Более детальное статистическое рассмотрение этой проблемы см. в работе [12]. Си. также работу [13].

Цитированная литература

• Gibbs J. W., Scientific Papers, vol. 1, New York, 1961.
• Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D. H., Surface Tension and Adsorption, London, 1966.
• Gauss C. F., Theorie der Gestalt von Flssigkeiten, Leipzig, 1903.
• La Mer V. K., Gruen R., Trans. Farad. Soc., 48, 410 (1952).
• Shereshefsky J. L., Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 3149 (1933).
• Gregg S. J., Sing K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, London, 1967.
• Dufour L., Defay R., The Thermodynamics of Clouds, New York, 1963.
• de Boer J. H., The Dynamical Character of Adsorption, Oxford, 1953.
• Volmer M., Zs. phys. Chem., 115, 253, (1925).
• Tompkins F. C., Young P. H., Trans. Farad. Soc., 47, 88 (1951).
• Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
• Hill T. L., Journ. Chem. Phys., 14, 263 (1946).
• Guggenheim E. A., Applications of Statistical Mechanics, Oxford, 1966.
14* Гиршфельдер ДЖ., Кертисс Ч., Верд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.
15* Русанов А. И., Фазовое равновесие и поверхностные явления, Ленинград, 1967.

13.21 Problems on Non-Ideal Classical Gas

13.21.1 Problems about Equation of State

9.1. Потенциальная энергия межмолежулярного взаимодействия $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$ реального газа из N частиц является однородной функцией степени γ по координатам частиц . Показать, что уравнение состояния имеет вид

$$pT^{-1+3/\gamma} = f\left(vT^{-3/\gamma}\right)$$

где f - неопределенная функция одной переменной.

[Ук а з а н и е. В общих чертах следует действовать, как и в задаче 3.5. В статистической сумме только интеграл по всем пространственным переменным

$$Q_{\mathrm{N}} = \int ... \int \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N)}{kT}\right] d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N$$

дает вклад в давление. Величина Q называется понфигурационным интегралом.]

Solution

Если ввести новые переменные интегрирования при помощи преобразования $\mathbf{r}_n = \lambda \mathbf{r}_n^*$, то для конфигурационного интеграла получим

$$Q_N(v,T) = \lambda^{3N} \int\limits_{v\lambda-3} ... \int\limits_{v\lambda-3} \exp\left[-\frac{\lambda^\nu U(\mathbf{r}_1^*, ..., \mathbf{r}_N^*)}{kT}\right] d\mathbf{r}_1^* ... d\mathbf{r}_N^*$$

где использовано свойство однородности: $U(\lambda \mathbf{r}_1^*, ..., \lambda \mathbf{r}_N^*) = \lambda^\gamma U(\mathbf{r}_1^*, ..., \mathbf{r}_N^*)$. Рассмотрим теперь следующую функдию переменных v и T:

$$T^{-3N/\gamma} Q_N(v,T) =$$
$$= (T\lambda - \gamma)^{-3N/\gamma} \int\limits_{v\lambda-3} ... \int\limits_{v\lambda^{-3}} \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}_1^*, ..., \mathbf{r}_N^*)}{kT\lambda^{-\gamma}}\right] d\mathbf{r}_1^* ... d\mathbf{r}_N^*$$

Подстановка $T \to T\lambda^\gamma$ п $v \to v\lambda^3$ не меняет эту функцию; следовательно, она должна зависеть от v и T только через их комбинадию
$vT^{-3/\gamma_{\text{п}}}$

$$T^{-3N/\gamma} Q_N(v,T) = g\left(vT^{-3/\gamma}\right)$$

где g - некоторая неизвестная функция. Давление описывается выражением

0

• P. Hemmer, Institutt for Teoretisk Fysikk, NTH, Trondheim.

• Функция $f(x)$ называется однородной, если для всех значений параметра λ справедливо соотношение $f(\lambda x) = \lambda^p \cdot f(x)$, где параметр p называется степенью однородности. - Прим. перев.

$$p = kT\frac{\partial}{\partial v}\ln Q_N = kT^{1-3/\gamma}g'\left(vT^{-3/\gamma}\right)g^{-1}$$

откуда получаем искомое уравнение состояния, в котором $kg'(x)/g(x) = f(x)$.
9.2. Пусть для некоторого класса веществ парный потенциал имеет вид

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi\left(\frac{\mathbf{r}}{\sigma}\right)$$

где ψ - универсальная функция, а параметры σ (иметоций размерность длины) и ε могут изменяться от вещества к веществу.
а) Исходя из конфигурационного интеграла, доказать, что при использовании соответствующим образом выбранного масштаба термодинамических переменных все вещества данного класса характеризуются одним и тем же уравнением состояния. Это утверждение является одной из форм закона соответственных состояний.
б) Доказать также, что если рассматриваемые вещества имеют критическую точку, то они имеют один и тот же критический коэффициент $x_c = p_c\widetilde{v}_c/kT_c$.

Solution

а) Введем приведенные (безразмерные) переменные

$$\mathbf{r}^* = \frac{\mathbf{r}}{\sigma}, \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon}, \quad v^* = \frac{v}{\sigma^3}$$

в конфигурационном интеграле для N частиц

$$Q_N = \sigma^{3N}\int\limits_{\nu^*} d\mathbf{r}_1^*...d\mathbf{r}_N^* \exp\left[-\sum_{i<k}\frac{\psi\left(r_{ik}^*\right)}{T^*}\right]$$

Таким образом, безразмерный конфигурационный интеграл

$$Q_N^* = Q_N\sigma^{-3N}$$

одинаков для всех веществ (ср. решение задачи 6.8, п. «а»).
Для давления $p = kT\left(\partial\ln Q_N/\partial v\right)$ введем безразмерную величину

$$p^* = k\sigma^3\varepsilon^{-1}p$$

Окончательное выражение для приведенного давления p^*

$$p^* = T^*\frac{\partial\ln Q_N^*}{\partial v^*} = p^*\left(v^*, T^*\right)$$

не содержит никаких величин, связанных со специфическими свойствам и веществ; таким образом, закон соответственных состояний выполняется. Два вещества находятся в соответственных состояниях, если приведенные переменные одинаковы для обоих веществ.
б) Так как при $\widetilde{v_c} = v_c/N$

$$x_c = \frac{p_c\tilde{v}_c}{kT_c} = \frac{p_c^*\tilde{v}_c^*}{T_c^*}$$

критический коэффициент представляет собой безразмерное число, одинаковое для всех веществ.
9.3. Газ из твердых стержней. N частиц, взаимодействие которых описывается одномерной модельо твердых стержней длиной d, (или «жесткой сердцевины») двигаются по отрезку прямой, имеющему длину v. Вычислить конфигурационный интеграл и найти уравнение состояния в термодинамическом пределе: $N\to\infty$, $v\to\infty$, $N/v = \text{const}$.

Solution

Так как подынтегральное выражение в конфигурационном интеграле для N частиц симметрично по отношению к их координатам x_1, . ., x_N, мы можем выбрать одно частное расположение частиц и умножить его на $N!$:

$$Q_N = N!\int\limits_{0<x_1<x_2...<x_N<v} ...x_1...dx_N$$

Поскольку мы рассматриваем частицы как жесткие стержни, это налагает ограничение $x_{i+1} - x_i > d$ на область интегрирования. Вводя новые переменные

$$y_n = x_n - (n-1)d$$

получаем

$$Q_N = N! \int ... \int\limits_{0<y_1<,} dy_1 ... dy_N =$$
$$= \int\limits_0^{v-(N-1)d} \cdots \int\limits_0^{v-(N-1)d} dy_1 ... dy_N = [v-(N-1)d]^N$$

Уравнение состояния имеет вид

$$p = kT \frac{\partial \ln Q_N}{\partial v} = \frac{NkT}{v-(N-1)d}$$

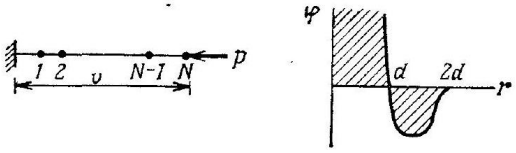
В термодинамическом пределе $N \to \infty, v \to \infty, N/v = \rho$ получаем уравнение состояния Тонкса [1]

$$p = \frac{kT\rho}{1-\rho d}$$

9.4. Одномерный газ состоит из N частиц, причем потенциал взаимодействия действует лишь между парами частиц, являющихся ближайшими соседями (фиг. 9.4.1):

$$\varphi(x) = \begin{cases} \infty & \text{для } x \leqslant d, \\ \text{произвольно} & \text{для } d < x < 2d, \\ 0 & \text{для } 2d \leqslant x \end{cases}$$

Внешнее давление равно p, температура равна T, а объм (длина) определяется как расстояние мжду крайней частицей справа и стенкой, находящейся слева.



Фиг. 9.4.1.

а) Используя ансамбль с постоянным давлением (см. задачу 3.18), показать, что уравнение состояния (в пределе $N \to \infty$) имеет вид

$$\tilde{v} = \frac{\int\limits_0^\infty \exp[-\beta p u - \beta\varphi(u)]du}{\int\limits_0^\infty \exp[-\beta p u - \beta\varphi(u)]du}$$

где $\beta = 1/kT$.

б) Показать, что в рассматриваемой системе отсутствует фазовый переход.

в) Получить уравнение состояния для системы с обычным потенциалом жесткой сердцевины, определяемым соотношением

$$\varphi(x) = \begin{cases} \infty, & x \leqslant d \\ 0, & x > d \end{cases}$$

Solution

а) Для рассматриваемого одномерного газа можно оденить статистическую сумму Z_p канонического ансамбля с постоянным давлением, связанную с канонической суммой соотношением

$$Z_p(p,T) = \frac{1}{v_0} \int\limits_0^\infty \exp\left(-\frac{pv}{kT}\right) Z(v,T)dv$$

здесь v_0 - соответствующим образом выбранный объем, при котором Z_p становится безразмерной величиной. При вычислении вели чины $Z(v,T)$ в силу симметрии мы можем выбрать только одно расположение частиц, $0 < x_1 < x_2 < ... < x_N = v$, и умножить на $N!$. Тогда для энергии имеем

$$E = \sum_{n=1}^{N} \frac{p_n^2}{2m} + \sum_{n=1}^{N-1} \varphi\left(x_{n+1} - x_n\right)$$

Интегрируя по импульсам, получаем

$$Z_p = \lambda^{-N_v} v_0^{-1} \int_0^\infty \exp\left(-\beta p x_N\right) dx_N \times$$

$$\times \int_0^{x_N} dx_{N-1} \cdots \int_0^{x_2} dx_1 \exp\left[-\beta \sum \varphi\left(x_{n+1} - x_n\right)\right]$$

где $\beta = 1/kT$ и $\lambda = h(2\pi mkT)^{-1/2}$. Вводя относительные координаты

$$u_1 = x_1$$
$$u_{n+1} = x_{n+1} - x_n \quad (n = 1, 2, ..., N-1)$$

можно записать

$$Z_p = \lambda^{-N} v_0^{-1} \int_0^\infty \cdots \int_0^\infty \exp\left(-\beta p \sum_{n=1}^{N} u_n\right) du_N \prod_{n=1}^{N-1} \exp\left[-\beta\varphi\left(u_n\right)\right] du_n =$$

$$= \lambda^{-N} \left(v_0 p \beta\right)^{-1} \left\{\int_0^\infty \exp[-\beta p u - \beta\varphi(u)] du\right\}^{N-1}$$

Средний объем $\bar{v}$ задается соотношением $\bar{v} = -kT\left(\partial \ln Z_p/\partial p\right)$. Для среднего удельного объема (в расчете на частиду) $\tilde{v} = \bar{v}/N$ получаем

$$\widetilde{v} = \frac{\int_0^\infty u \exp[-\beta p u - \beta\varphi(u)] du}{\int_0^\infty \exp[-\beta p u - \beta\varphi(u)] du},$$

где мы шренебрегли членами, обращающимися в нуль в термодинамическом пределе $N \to \infty$.
б) При заданной температуре величина $\widetilde{v}$ однозначно определяется давлением (см. последнюю формулу в п. «а»). Следовательно, изотерма на (p, v)-диаграмме не может обладать горизонтальной частью, характерной для фазового перехода первого рода. Путем дифференцирования можно такде показать, что
производная $(\tilde{\partial v}/\partial p)_T$ всюду конечна п отрицательна при $p > 0$.
в) Если $\varphi = \infty$ при $r < d$ и $\varphi = 0$ в противном случае, то имеем

$$\tilde{v} = \frac{\int_d^\infty u \exp(-\beta p u) du}{\int_d^\infty \exp(-\beta p u) du} = d + \frac{1}{p\beta},$$

или $p = kT/(\tilde{v} - d)$. Это так называемое уравнение состолния Тонкса выведено другим методом в задаче 9.3.
9.5. Определить уравнение состояния двумерного газа из N положительных и N отрицательных зарядов, взаимодействующих посредством парного потенциала:

$$\varphi\left(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|\right) = -q_i q_j \ln|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

Здесь $q_i = \pm q$ - заряд i-й частицы (в соответствующих единицах). Считать, что газ заключен в сосуд, представляющий собой квадрат $0 < x < L, 0 < y < L$.

Показать, что каноническая статистическая сумма не существует при $T < q^2/2k$.

Solution

Введем в конфигурационный интеграл

$$Q = \int ... \int d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_{2N} \exp\left(\beta \sum_{i<j} q_i q_j \ln r_{ij}\right)$$

безразмерную двумерную векторную переменную $\mathbf{R}_i = \mathbf{r}_i/L$. Тогда пределы интегрирования не будут зависеть от L, и мы можем написать

$$Q = L^{4N} \exp\left(\beta \sum_{i<j} q_i q_j \ln L\right) f$$

где f-множитель, не зависящий от L. В соответствии с условием нейтральности $\sum\limits_i q_i = 0$ имеем

$$2\sum_{i<j} q_i q_j = \left(\sum_i q_i\right)^2 - \sum_i q_i^2 = -2Nq^2$$

Используя двумерный «объем» сосуда $v = L^2$, можно написать

$$Q = f v^{2N - \beta q^2 N/2}$$

Это приводит к следующему выражению для давления:

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial}{\partial v} \ln Q = \frac{2N - \beta q^2 N/2}{v}$$

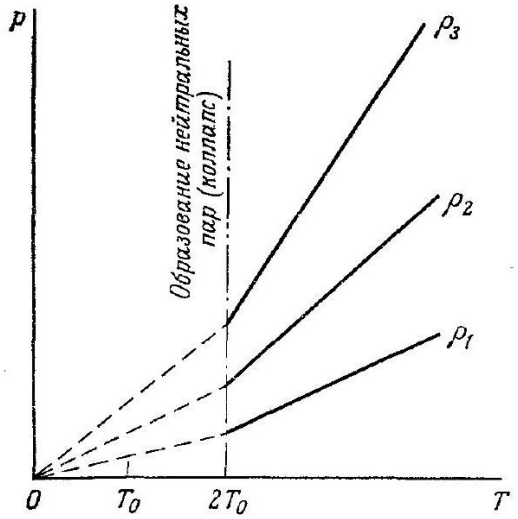
Пользуясь плотностью числа частиц $\rho = 2N/v$, получаем

$$p = \left(kT - \frac{1}{4} q^2\right) \rho$$

Мы видим, что рассматриваемый неидеальный газ удовлетворяет уравнению состояния для идеального газа с температурной шкалой, сдвинутой на величину

$$T_0 = \frac{q^2}{4k}$$

Конфигурационный интеграл может расходиться для конфигураций, в которых противоположно заряженные частицы объединяются друг с другом. Если $q_i = -q_j$, то подынтегральное выражение содержит расходящийся множитель $r^{-\beta q^2}$. Интеграл (дву-



Фиг. 9.5.1. мерный), например по $\mathbf{r}_j$, существует, только если $\beta q^2 < < 2$, или

$$T > \frac{q^2}{2k} = 2T_0$$

при $T < 2T_0$ газ «коллапсирует» - в нем образуются нейтральные пары.

На фиг. 9.5.1 изображены три изохоры для плотностей $\rho_3 > \rho_2 > \rho_1$ и указано также давление N нейтральных невзаимодействующих пар.

9.6. В качестве простой модели газа частид с жесткой серддевиной рассмотрим решеточный газ.

N частиц движутся в объеме v, разделенном на ячейки, каждая из которых имеет объем b. Потенциальная энергия предполагается равной $+\infty$, если две или более частиц находятся в одной ячейке, и нулю в противном случае.

Определить уравнение состояния в термодинамическом пределе.

Вычислить n-й вириальный коэффициент.

Solution

В рассматриваемом случае конфигурационный интеграл Q_N определяется просто числом различных способов распределения N частиц по $v = v/b$ ячейкам при условии, что в каждой ячейке может находиться не более одной частицы; каждая разрешенная конфигурадия вносит множитель $b^N/N!$ в выражение для Q_N.

Число возможных конфигураций равно $v(v-1) \times ... \times \times (v-N+1)$, так как первая частица может занимать v ячеек, вторая частида $(v-1)$ ячеек и т. д. Следовательно,

$$Q_N = v(v-1)...(v-N+1)b^N = \frac{v!b^N}{(v-N)!}$$

Применяя формулу Стирлинга для факториалов $N! \sim N^N e^{-N}$, получаем для больших значений N и v

$$\frac{Q_N}{N!} = \left(1 - \frac{Nb}{v}\right)^{-v/b} \left(\frac{v}{N} - b\right)^N$$

Отснода вытекает следующее уравнение состояния:

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial \ln Q_N}{\partial v} = -\frac{1}{b} \ln\left(1 - \frac{Nb}{v}\right)$$

Разлагая логарифм (с учетом того, что $N/v = \rho$):

$$\frac{p}{kT} = \sum_{n=1}^{\infty} b^{n-1} \frac{\rho^n}{n}$$

находим n-й вириальный коэфффициент

$$B_n = \frac{b^{n-1}}{n}$$

9.7. В качестве модели реального газа с межмолекулярным взаимодействием, которое состоит из отталкивания жестких сердцевин и дальнодействующего притяжения, рассмотрим решеточный газ предыдущей задачи и предположим, что между частицами каждой пары действует дополнительное притяжение с потенциалом $-2a/v$, где a - численная постоянная.
а) Показать, что эта модель газа подчиняется в термодинамическом пределе уравнению состояния

$$p = -\frac{kT}{b} \ln\left(1 - \frac{b}{\tilde{v}}\right) - \frac{a}{\tilde{v}^2}, \tilde{v} \equiv \frac{v}{N} - \text{ конечная величина.}$$

б) Определить также критическую точку и критический коэффициент $x_c = p_c \tilde{v}_c / kT_c$ для рассматриваемой модели газа. [Отметим аналогию с газом Ван-дер-Ваальса (задача 1.11) и с дырочной теорией жидкостей (задача 6.5).]

Solution

Для рассматриваемой модели газа часть полной потенциальной энергии, соответствующая притвжению, не зависит от конфигурации частид и равна произведению $2a/v$ на число пар частид $N(N-1)/2$. Это приводит к появлению множителя

$$\exp\left[\frac{2a}{v} \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{kT}\right]$$

в конфигурационном интеграле. Следовательно, если принимать во внимание и отталкивание, и притяжение (см. предыдущую
задачу), то имеем

$$\frac{Q_N}{N!} = b^N C_N^{v/b} \exp\left[\frac{aN(N-1)}{vkT}\right] \approx$$
$$\approx \left(1 - \frac{Nb}{v}\right)^{-v/b} \left(\frac{v}{N} - b\right)^N \exp\left(\frac{aN^2}{vkT}\right)$$

В последнем выражении обе величины, N и v, предполагаются очень большими.
Уравнение состояния имеет вид

$$p = kT \frac{\partial}{\partial v} \ln Q_N = -\frac{kT}{b} \ln\left(1 - \frac{Nb}{v}\right) - \frac{aN^2}{v^2}$$

или, учитывая, что $\widetilde{v} = v/N$,

$$p = -\frac{kT}{b}\ln\left(1 - \frac{b}{\widetilde{v}}\right) - \frac{a}{\widetilde{v}^2}$$

последнее выражение по структуре сходно с уравнением Ван-дерВаальса.
б) Критическая точка определяется соотнопениями

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \widetilde{v}}\right)_T = -\frac{kT}{\widetilde{v}(\widetilde{v}-b)} + \frac{2a}{\widetilde{v}^3} = 0$$

HI

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\widetilde{\partial v}^2}\right)_T = \frac{kT(2\widetilde{v}-b)}{\widetilde{v}^2(\widetilde{v}-b)^2} - \frac{6a}{\widetilde{v}^4} = 0$$

Исклюпая T, получаем

$$\widetilde{v_c} \mp 2b$$

Для критической температуры имеем

$$T_{\mathrm{c}} = \frac{2a\widetilde{v}_{\mathrm{c}} - b)}{k\widetilde{v}_{\mathrm{c}}^2} = \frac{a}{2kb}$$

Из уравнения состояния находим критическое давление

$$p_c = \frac{kT_c\ln 2}{b} - \frac{a}{4b^2} = \frac{a}{b^2}\left(\frac{\ln 2}{2} - \frac{1}{4}\right)$$

Критический коэффициент является безразмерным числом; в настоящем случае имеем

$$x_c = \frac{p_c\widetilde{v}_c}{kT_c} = \ln 4 - 1 = 0,386...$$

Эта величина близка к критическому коэффициенту для газа Ван-дер-Ваальса, для которого $x_c = 3/8 = 0,375$ (см. задачу 1.11).

13.21.2 Problems about Virial Expansion

9.8. а) Выражение для давления в большом каноническом ансамбле, приведенное в задаче 3.5, имеет вид

$$\frac{pv}{kT} = \ln\sum_{N=0}^{\infty} Q_N\frac{z^N}{N!} \quad (Q_0 \equiv 1)$$

Это выражение можно преобразовать в степенной ряд по активности z :

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \tag{9.8.1}$$

Показать, что три простейших групповых интеграла b_l определянтся соотношениями

$$b_1 = \frac{Q}{v}$$
$$b_2 = \frac{Q_2 - Q_1^2}{2v}$$
$$b_3 = \frac{Q_3 - 3Q_1Q_2 + 2Q_1^3}{6v}$$

б) Для парного потенциала межмолекулярного взаимодействия с конечным радиусом действия групновые интегралы b_l остаются конечными в термодинамическом пределе $v \to \infty$. Проверить это утверждение для трех групповых интегралов, приведенных выше.
в) Показать, что средняя плотность числа частиц $\rho = \langle N\rangle/v$ в большом каноническом ансамбле определяется соотношением

$$\rho = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l \tag{9.8.2}$$

г) Преобразуя разложение (9.8.2) таким образом, чтобы получить разложение $z = z(\rho)$, и подставляя результат в (9.8.1), можно получить вириальное разложение (или разложение по плотности) для давления

$$\frac{\rho}{kT} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \rho^n$$

(Рассматривается предельный случай $v \to \infty$). Показать, что первые вириалъные коффбициенты B_n определяются соотношениями

$$B_1 = 1$$
$$B_2 = -\frac{1}{2}\int f(r) d\mathbf{r}$$
$$B_3 = -\frac{1}{3}\int f\left(r_{12}\right) f\left(r_{23}\right) f\left(r_{31}\right) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

где мы ввели функцию Майера

$$f(r) = \exp\left[-\frac{\varphi(r)}{kr}\right] - 1$$

Solution

а) Искомые величины получаются непосредственно, если использовать разложение

$$\ln(1+x) = -\sum_{1}^{\infty} \frac{(-x)^n}{n}$$

и рассматривать члены до третьего порядка по z.
б) Вспомним определение конфигурационных интегралов:

$$Q_N = \int_v \exp\left[-\sum_{1 \leqslant i \leqslant j \leqslant N} \frac{\varphi\left(r_{ij}\right)}{kT}\right] d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N$$

В тастности, $Q_1 = v$, т. е. $b_1 = 1$.
Подставляя выражения для конфигурационных интегралов, мы можем написать второй и третий групповые интегралы

$$b_2 = \frac{1}{2v}\int \left(e_{12} - 1\right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$
$$b_3 = \frac{1}{6v}\int \left(e_{12}e_{23}e_{31} - e_{12} - e_{23} - e_{31} + 2\right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

где

$$e_{ih} = \exp\left[-\frac{\varphi\left(r_{ik}\right)}{kT} - 1\right]$$

Заметим, что первое подынтегральное выражение обращается в нуль, если $r_{12} > R$, а второе подынтегральное выраякение обращается в нуль, если два относительных расстояния превышают R. Интегрирование по $\mathbf{r}_2$ п $\mathbf{r}_3$ приводит к выражению, не зависящему от $\mathbf{r}_1$, а в результате последующего интегрирования по $\mathbf{r}_1$ вышадает множитель v^{-1}. Эти соображения непригодны, когда частица 1 находится внутри слоя толщиной R($2R$ в последнем случае) вблизи стенок, но вероятностью такого состояния можно пренебречь при $v \to \infty$.

Следовательно, в термодинамическом пределе

$$b_2 \to \frac{1}{2}\int \left(e_{12} - 1\right) d\mathbf{r}_2$$
$$b_3 \to \frac{1}{6}\int \left(e_{12}e_{23}e_{31} - 3e_{12} + 2\right) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

в) Запишем вероятность того, что в большом каноническом ансамбле содержится точно N частиц

$$p_N = \frac{z^N Q_N / N!}{\sum\limits_N \left(z^N Q_N / N!\right)}$$

и найдем теперь среднее число частид

$$\langle N\rangle = \sum_N N p_N = z\frac{\partial}{\partial z}\left[\ln\sum_N\left(\frac{z^N Q_N}{N!}\right)\right] = \\ = z\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{p(z)v}{kT}\right]$$

Следовательно,

$$\rho = \frac{\langle N\rangle}{v} = z\frac{\partial}{\partial z}\frac{p(z)}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l$$

г) Запипем $z = \rho + c_2\rho^2 + c_3\rho^3$ и определим неиввестные коффициенты c_2 и c_3 путем подстановки в выражение $\rho = z + 2b_2 z^2 + 3b_3 z^3$. Это дает $c_2 = -2b_2, c_3 = 8b_2^2 - 3b_3$. Подставляя тешерь $z = \rho - 2b_2\rho^2 + \left(8b_2^2 - 3b_3\right)\rho^3$ в выражение (9.8.1) для давления, получаем с точностью до членов порядка ρ^3

$$\frac{p}{kT} = \rho - b_2\rho^2 + \left(4b_2^2 - 2b_3\right)\rho^3$$

С помощью результатов, полученных в п. «а» для b_2 и b_3, находим (в термодинамическом пределе)

$$B_2 = -b_2 = -\frac{1}{2}\int f(r)d\mathbf{r}$$

и

$$B_3 = -2b_3 + 4b_2^2 = -\frac{1}{3}\int\left(e_{12}e_{23}e_{31} + 3e_{12} - 1 - 3e_{12}e_{31}\right)d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

Используя равенство $f\left(r_{ik}\right) = e_{ik} - 1$, легко показать, что это выражение эквивалентно выражению

$$B_3 = -\frac{1}{3}\int f\left(r_{12}\right) f\left(r_{23}\right) f\left(r_{31}\right) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

9.9. Используя результат задачи 9.8, п. «г», вычислить второй и третий вириальные коэффициенты для газа из жестких сфер диаметром d.

Solution

Выражения для B_2 и B_3 приведены в предыдущей задаче. Для твердых сфер функция Майера есть просто

$$f(r) = \exp\left[-\frac{\varphi(r)}{kT}\right] - 1 = \begin{cases} -1 \text{ при } r < d \\ 0 \text{ в шротивном случае} \end{cases}$$

Следовательно,

$$B_2 = -\frac{1}{2}\int_0^d (-1)\cdot 4\pi r^2 dr = \frac{2}{3}\pi d^3$$

В выражении для B_3

$$B_3 = -\frac{1}{3}\int f\left(r_{12}\right) f\left(r_{23}\right) f\left(r_{31}\right) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

произведем сначала интегрирование по $\mathbf{r_3}$. В силу ступенчатого характера функции Майера этот интеграл точно равеи объему области пересечения $I(r)$ двух сфер радиусом d, центры которых расположены на расстоянии $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ друг от друга. Нетрудно показать, что для $r \leqslant d$

$$I(r) = \frac{1}{3}\pi\left(4d^3 - 3d^2 r + \frac{1}{4}r^3\right)$$

Последующее интегрирование по r_2 дает

$$B_3 = -\frac{1}{3}(-1)^3\int_0^d I(r)4\pi r^2 dr = \frac{5\pi^2 d^8}{18} = \frac{5B_2^2}{8}$$

Таким образом, вириальное разложение уравнения состояния для жестких сфер имеет вид

$$p = kT\rho\left(1 + B_2\rho + \frac{5}{8}B_2^2\rho^2 + \ldots\right)$$

где B_2 - учетверенный объем одной сферы.

9.10. а) Доказать, что второй вириальный коэффициент $B_2(T)$, рассматриваемый как функция температуры, может иметь не более одного энстремума.
б) Доказать, что если нарный потенциал $\varphi(r)$ неотрицателен, то $B_2(T)$ является монотонно убывающей функцией температуры.
в) Найти необходимое и достаточное условие существования максимума функдии $B_2(T)$.

Solution

а) В качестве переменной вместо температуры удобно использовать величину $\beta = 1/kT$; тогда имеем

$$B_2(\beta) = \frac{1}{2}\int\{1 - \exp[-\beta\varphi(r)]\}d\mathbf{r}$$

Если потендиал взаимодействия содержит отталкивание типа жесткой сердцевины диаметром d, можно написать

$$B_2(\beta) = \frac{2\pi d^3}{3} + \frac{1}{2}\int\limits_{r>d}\{1 - \exp[-\beta\varphi(r)]\}d\mathbf{r}$$

Вторая производная по β равна

$$B_2''(\beta) = -\frac{1}{2}\int\varphi^2\exp(-\beta\varphi)d\mathbf{r} < 0$$

следовательно, первая производная может менять знак не больше одного раза.
б) Утверждение, которое нужно доказать, следует из того, что производная

$$B_2'(\beta) = \frac{1}{2}\int\limits_{r>d}\varphi(r)\exp(-\beta\varphi)dr$$

всегда положительна, если потенциал $\varphi(r)$ неотрицателен.
в) Согласно п. «б», максимум возможен только в том случае, если потенциал где-либо отрицателен; тогда для $T \to 0$ имеем

$$B_2'(\infty) = -\infty$$

В п. «а» мы показали, что $B_2'(\beta)$ - монотонно убывающая функция β; поэтому в силу непрерывности она имеет нулевое значение тогда и только тогда, когда

$$B_2'(0) = \frac{1}{2}\int\limits_{r>d}\varphi dr > 0$$

Поэтому два необходимых и достаточныі условия максимума $B_2(T)$ имеют вид [2])

$$\varphi < 0 \text{ для некоторых расстояний, но } \int\limits_{r>d}\varphi dr > 0.$$

9.11. Вычислить второй вириальный ноэффщщциент для двух газов, для одного из которых потенциал межмолекулярного взаимодействня имеет вид

$$\varphi_1(r) = \begin{cases} +\infty, & r < d \\ c\left(r^3 - R^3\right), & d \leqslant r \leqslant R \\ 0, & R < r \end{cases}$$

а для другого

$$\varphi_2(r) = \begin{cases} -\infty, & r < d \\ c\left(d^3 - r^3\right), & d \leqslant r \leqslant R \\ 0, & R < r \end{cases}$$

[З а м е q а н и е: Совпадение результатов иллюстрирует тот важный факт, что функция $B_2(T)$ не определяет однозначно потенциал межмолекулярного взаимодействия.]

Solution

Вводя в качестве новой переменной !интегрирования величину $r^3 = s$, имеем в обоих случаях

$$B_2(T) = \frac{2\pi R^3}{3} + \frac{2\pi kT}{3c}\left[1 - \exp\frac{c\left(R^3 - d^3\right)}{kT}\right]$$

Cm. работу [2].
Заметим, что

$$B_2 = \begin{cases} \frac{2}{3}\pi R^3, & c = -\infty \\ \frac{2}{3}\pi d^3, & c = 0 \end{cases}$$

как это и должно быть, поскольку оба предельных случая соответствуют газу из жестких сфер.
9.12. Вычислить второй вириальный коэффициент дэя следующих межмолекулярных потенциалов взаимодействия:
а) $\varphi(r) = \frac{c}{r^6}$;
б) $\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leqslant d, \\ -\varepsilon, & d < r \leqslant \lambda d, \\ 0, & \lambda d < r; \end{cases}$
в) $\varphi(r) = \begin{cases} +\infty, & r \leqslant d, \\ -U\left(2 - \frac{r}{d}\right), & d < r \leqslant 2d, \\ 0, & 2d < r. \end{cases}$

Solution

а) $4\pi\left(\frac{c\pi}{kT}\right)^{1/2}$.
б) $\frac{2\pi d^3}{3}\left[\lambda^3 + \left(1 - \lambda^3\right)\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]$.
в) $\frac{2\pi d^3}{\alpha^3}\left[\frac{8}{3}\alpha^3 - 2 - 4\alpha - 4\alpha^2 - \left(2 + 2\alpha + \alpha^2\right)e^{\alpha}\right], \quad \alpha = \frac{U}{kT}$.
9.13. а) Показать, что разность $F - F_{\text{ид}}$ межжду свободными энергиями реального газа и идеального классического газа из N частиц можно представить в виде

$$F - F_{\text{ид}} = -kT\ln\left\{1 + v^{-N}\int\left[\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) - 1\right]\right\}d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N$$

Здесь $U = \sum\limits_{i<k}\varphi\left(r_{ik}\right)$ - энергия взашмодействия.
б) Предположим теперь, что реальный газ разрежен до такой степени, что в каждый момент времени только две частицы расположены близко друг к другу (т. е. находятся в пределах области действия потендиала φ). Точнее говоря, предноложим, что в выражении для $F - F_{\text{ид}}$ подынтегральное выражение (обращалощееся в нуль, если не существует пары близких частиц) можно заменить
суммой но всем парам:

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) - 1 \approx \sum_{i<k}\left\{\exp\left[-\varphi\left(r_{ik}\right)\right] - 1\right\}$$

Предположим далее, что число частиц в объеме v очень мало, вследствие чего можно ограничиться первым членом в разложении логарифма, приведенным выте.
Показать, что в таком приближении справедливо соотношение

$$\frac{F - F_{\text{ид}}}{N} \approx \frac{NkT}{2v}\int\left\{1 - \exp\left[-\frac{\varphi(r)}{kT}\right]\right\}d\mathbf{r}$$

в) Показать, что такое [выражение для свободной энергии приводит к поправкам первого порядка к давлению идеального газа, согласующимся с вириальным разложением, приведенным в задаче 9.8 .
г) Для реального газа вычислить соответствующую поправку низшего порядка к параметрам идеального газа для следующих величин: термодинамического потенциала Гиббса G, энтропии S, внутренней энергии U, энтальпии H и теплоемкости при постоянном объеме C_v.

Solution

а) Свободная нергия F определяется статистической суммой:

$$\exp\left(-\frac{F}{kT}\right) = Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}}\int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\mathbf{p}_1 ... d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N =$$
$$= \frac{1}{N!h^{3N}}\int \exp\left(-\frac{K}{kT}\right) d\mathbf{p}_1 ... d\mathbf{p}_N \int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{p}_N$$

Мы знаем, что энергия 'представляет собой сумму кинетической энергии $K(p)$ и энергии взаимодействия $U(r)$. Для идеального газа $U = 0$; следовательно,

$$\exp\left(-\frac{F - F_{\text{nI}}}{kT}\right) = \frac{\int \exp(-U/kT) d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N}{\int d\mathbf{r} ... d\mathbf{r}_N} =$$
$$= v^{-N}\int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N$$

Полагая $\exp(-U/kT) = 1 + [\exp(-U/kT) - 1]$ и беря логарифм, находим

$$F - F_{\text{ид}} = -kT \ln\left\{1 + v^{-N}\int \left[\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) - 1\right] d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N\right\}$$

б) В результате замены выражения $\exp(-U/kT) - 1$ на $\sum\limits_{i<k} \{\exp\left[-\varphi\left(r_{ik}\right)/kT\right] - 1\}$ получаем $N(N-1)/2$ равных вкладов. В каждом члене $N-2$ интегрирований выполняются три виально; в результате находим $F - F_{\text{ид}} = -kT \ln\left(1 + \frac{N(N-1)}{2v^2}\int \left\{\exp\left[-\frac{\varphi(r_{12})}{kT}\right] - 1\right\} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\right)$,
где можно заменить $N-1$ на N. Для большого значения объема интгрирование по r_1 можно выполнить пезависимо от интегрирования по $\mathbf{r}_2$; тогда

$$\int \left\{\exp\left[-\frac{\varphi(r)}{kT}\right] - 1\right\} d\mathbf{r} = -2B_2(T)$$

где использованы обозначения задачи 9.8. Последунощее интегрирование по $\mathbf{r}_2$ дает множитель v; в результате имеем

$$F - F_{\text{ид}} \approx -kT_1 \ln\left[1 - \frac{N^2}{v}B_2(T)\right] \approx \frac{N^2 kT}{v}B_2(T)$$

Здесь мы восдользовались тем, что $\ln(1+x) \approx x$ для $x \ll 1$. Свободная энергия на одну частицу

$$\frac{F - F_{\text{Д}}}{N} \approx \frac{NkT}{v}B_2(T)$$

является интенсивной величиной, как это. п доджно быть.
в) Давление дается соотнотением $p = -(\partial F/\partial v)_T$. В рассматриваемом случае избыточное давление (по сравнению с идеальным газом) равно

$$p - p_{\text{ng}} = \frac{N^2 kT}{v^2}B_2(T)$$

или

$$\frac{p}{kT} - \frac{1}{\widetilde{v}} = \frac{B_2(T)}{\widetilde{v}^2}$$

Мы получили уравнение состояния газа в рассматриваемом приближенид. Оно совпадает с первыми двумя членами вириального разложения в задаче 9.8 .
г) Используя полученные выше результаты

$$F - F_{\text{мд}} = \frac{NkTB_2(T)}{\widetilde{v}}, \quad p - p_{\text{ид}} = \frac{kTB_2(T)}{\widetilde{v}^2}$$

ветрудно найти

$$G = F + pv = G_{\text{ид}} + \frac{2NkTB_2}{\widetilde{v}}$$

u

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = S_{\text{ид}} - \frac{Nk\left[B_2(T) + TB_2'(T)\right]}{\widetilde{v}}$$

$$U = F + TS = U_{\text{ид}} - \frac{NkT^2 B_2'(T)}{\widetilde{v}}$$

$$H = U + pv = H_{\text{ид}} + \frac{NkT\left[B_2 - TB_2'(T)\right]}{\widetilde{v}}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_{v,\text{ ид}} - \frac{NkT\left[2B_2'(T) + TB_2''(T)\right]}{\widetilde{v}}$$

13.21.3 Problems about Pair Distribution Function and Virial Theorem

(???? it was written before!I'll check later, what are the differences!)

9.14. а) Показать, что для заданной конфигурации газа из N молекул вероятность обнаружить одну частицу в элементе объема $d\mathbf{r}_1$ около $\mathbf{r}_1$, а другую частицу внутри элемента объема $d\mathbf{r}_2$ ооло $\mathbf{r}_2$ описывается выражением

$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{N(N-1)}{Q_N} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int\limits_v \ldots \int\limits_v d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N \exp\left(-\frac{U_N}{kT}\right)$.

Здесь U_N - энергия взаимодействия N частиц и Q_N - конфйграционный интеграл; внешние поля отсутствуют.

В термодинамическом пределе $\mathscr{L}$ эта функция распределения будет зависеть тольно от относительного расстояния между $\mathbf{r}_1$ п $\mathbf{r}_2$:

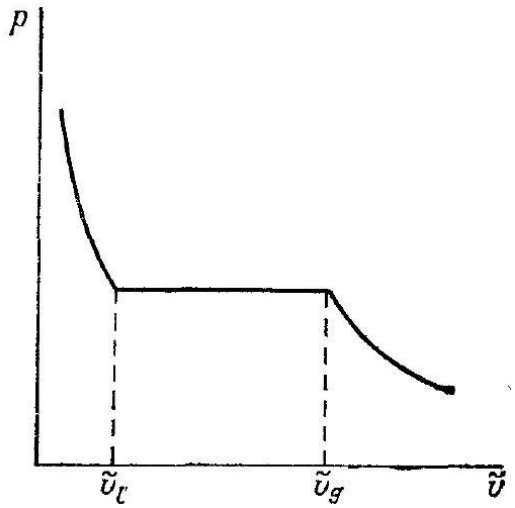
$$\mathscr{L} n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_2(r_{12})$$

Величина $n_2(r)$ называется парногй функиией распределения, а функцию

$$g(r) = \widetilde{v}^2 n_2(r) - 1 \quad \left(\tilde{v} \equiv \frac{v}{N}\right)$$

часто называют корреляционной функцией.

Показать, что $g(r)$ обращается в нуль для идеального газа.



Фиг. 9.14.1.

. g Объяснить, почему величина $g(r)$ должна обращаться в нуль в пределе $r \to \infty$ в однородных системах (одна фаза).

б) Рассмотрим систему, состоящую из газообразной и жидкой фаз, каждая из которых имеет макроскопический объем. Дать доказательство того, что в двухфазной области парная корреляционная функция должна описываться выражением вида

$$n_2(r; \widetilde{v}) = \tilde{v}^{-1}\left[x_l \widetilde{v}_l n_2(r; \tilde{v}_l) + x_g \widetilde{v}_g n_2(r; \widetilde{v}_g)\right]$$

Здесь $\tilde{v}_l$ п $\tilde{v}_g$ - удельные объемы существующих одновременно жидкой и газообразной фаз (фиг. 9.14.1). Величины x_l и x_g представляют собой соответствующие молярные доли, так что $\tilde{v} = x_l \widetilde{v}_l + x_g \tilde{v}_g$. Парная коррелядионная 'функция $n_2(r)$ зависит явно от переменных $(\tilde{v}, T)$, и обозначевие $n_2(r; \tilde{v})$, использованное выше, указывает на явную зависимость от $\tilde{v}$.

Solution

а) В каноническом ансамбле распределение вероятности по всем координатам и импульсам задается выражением

$$\rho\left(p_1 ... r_N\right) = \frac{\exp[-E(p,r)/kT]}{\int \exp[-E(\rho,r)/kT] d\mathbf{p}_1 ... d\mathbf{r}_N}$$

Интегрирование по всем значениям импульса и по $\mathbf{r_3}, \mathbf{r}_4, ...\mathbf{r}_N$ приводит к вероятности $P\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ обнаружения частицы 1 в элементе объема $d\mathbf{r}_1$ около точки $\mathbf{r}_1$ и частицы 2 в элементе $d\mathbf{r}_2$ около точки $\mathbf{r}_2$. Получаем

$$P\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\right) = \frac{\int d\mathbf{r}_3 ... d\mathbf{r}_N \exp(-U/kT)}{\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 ... d\mathbf{r}_N \exp(-U/kT)} = \\ = \frac{1}{Q_N} \int d\mathbf{r}_3 ... d\mathbf{r}_N \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

Вероятность обнаружить одну частицу (не обязательно частицу 1) в элементе объема $d\mathbf{r}_1$ и другую частицу в элементе объема $d\mathbf{r}_2$ равна просто $N(N-1)P\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$, так как существует N возможностей для частицы в $d\mathbf{r}_1$ и затем $N-1$ возможностей для второй частицы. Следовательно,

$$n_2\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\right) = \frac{N(N-1)}{Q_N} \int d\mathbf{r}_3 ... d\mathbf{r}_N \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

Для случая идеального газа это выражение принимает вид

$$n_2\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\right) = \frac{N(N-1)}{\widetilde{v}^2}$$

так как в этом случае $U = 0$. Переходя к термодинамическому пределу, получаем

$$n_2(r) = \frac{1}{\widetilde{v}^2}, \quad g(r) = \widetilde{v}^2 n_2 - 1 = 0$$

Можно ожидать, что две частицы в газе или жидкости становятся сколь угодно слабо коррелированными при увеличении расстояния между ними. Следовательно, совместная вероятность нахождения одной частицы в элементе объема $d\mathbf{r}_1$, а другой частицы в $d\mathbf{r}_2$ стремится к произведению вероятности каждого события по отдельности, а именно

$$\left(\frac{N}{v} d\mathbf{r}_1\right)\left(\frac{N}{v} d\mathbf{r}_2\right) = \frac{1}{\widetilde{\boldsymbol{v}}^2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

б) Вероятность обнаружения частицы в лементе объема $d\mathbf{r}_1$ по-прежнему равна $(1/\widetilde{v})\ d\mathbf{r}_1$, так как в отсутствие внешних полей фазы занимают случайные положения. Пусть x_g п x_l представЛяют собой априорные вероятности того, что первоначально
частица принадлежит соответственно к газовой и жидкой фазам. Если первая частица относится к газовой фазе, то другая частица, удаленная от нее на микроскопическое расстояние r, также будет находиться в газовой фазе (макроскопических размеров). Следовательно, условная вероятность обнаружения этой второй частицы в элементе объема $d\mathbf{r}_2$ при условии, что первая частица находится в $\mathbf{r}_1$, равна $\widetilde{v}_g n_2\left(r; \widetilde{v}_g\right) d\mathbf{r}_2$. Те же рассуждения применимы и к жидкой фазе. Таким образом, мы получаем для совместной функции распределения вероятности в двухфазной системе следующее выражение:

$$n_2(r; \widetilde{v}) = \frac{x_g \widetilde{v}_g n_2\left(r; \tilde{v}_g\right) + x_l \widetilde{v}_l n_2\left(r; \tilde{v}_l\right)}{\widetilde{v}}$$

9.15. С помощью дифференцирования конфигурадионного интеграла по объему доказать, что

$$p = \frac{kT}{\widetilde{v}} - \frac{1}{6} \int r\varphi'(r) n_2(r) d\mathbf{r}$$

Здесь $n_2(r)$ - парная функция распределения из задачи 9.14 и $\varphi(r)$ - парный потендиал межмолекулярного взаимодействия. [У к а з а н и е: Чтобы облегчить продедуру дифференцирования, следует ввести в конфигурационный интеграл новые переменные $\hat{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i v^{-1/3}$. Приведенный выше результат часто называют теоремой о вириале в статистической механике.]

Solution

Вводя в конфигурационный интеграл новые переменные $\hat{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i/L$, где $L^3 = v$, получаем

$$Q_N = L^{3N} \int d\hat{\mathbf{r}}_1 ... \hat{\mathbf{r}}_N \exp\left[-\sum_{i<k} \frac{\varphi\left(L\hat{r}_{ik}\right)}{kT} \right]$$

Заметим, что пределы интегрирования теперь не зависят от v. Следовательно,

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{Q_N}\frac{\partial Q_N}{\partial v} = \frac{1}{3vQ_N} L \frac{\partial Q_N}{\partial L} =$$

$$= \frac{1}{Q_N} \int t\hat{\mathbf{r}}_1 ... d\hat{\mathbf{r}}_N \left[\frac{N}{v} L^{3N} - \frac{L^{3N+1}}{3kTv} \frac{\partial \varphi\left(L\hat{r}_{ik}\right)}{\partial L} \right] \exp\left[-\sum_{i<k} \frac{\varphi\left(L\hat{r}_{ik}\right)}{kT} \right]$$

Используем во втором члене соотношение

$$\frac{\partial \varphi\left(L\hat{r}_{ik}\right)}{\partial L} = \hat{r}_{ik} \frac{\partial \varphi\left(L\hat{r}_{ik}\right)}{\partial\left(L\hat{r}_{ik}\right)}$$

и вернемся к первоначальным координатам:

$\frac{p}{kT} = \frac{1}{Q_N} \int d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N \left[\frac{N}{v} - \frac{1}{3kTv} \sum\limits_{i<h} r_{ik} \frac{\partial \varphi(r_{ik})}{\partial r_{ik}} \right] \exp\left[-\sum\limits_{i<k} \frac{\varphi(r_{ik})}{kT} \right]$.

Первый член равен просто $N/v = \rho$, а второй член в силу симметрии состоит из $N(N-1)/2$ равных интегралов. Следовательно,

$$p = kT\rho - \frac{N(N-1)}{6vQ_N} \int d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N r_{12} \frac{\partial \varphi\left(r_{12}\right)'}{\partial r_{12}} \exp\left[-\sum \frac{\varphi\left(r_{ih}\right)}{kT} \right] =$$

$$= kT\rho - \frac{1}{6v} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 r_{12} \frac{\partial \varphi\left(r_{12}\right)'}{\partial r_{12}} n_2\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\right)$$

тде использовано определение парной (см. задачу 9.14).

В термодинамическом пределе парная функция распределения является функцией от $r_{12} = r$. Отсюда следует теорема о вириале статистической механини

$$p = kT\rho - \frac{1}{6} \int d\mathbf{r}\mathbf{r}\varphi'(r) n_2(r)$$

называемая также термическим уравнением состояния.

9.16. а) Доказать теорему о вириале лаузиуса в классической механике (для финитного движения)

$$\bar{E}_{\mathrm{K}} = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N} \overline{\mathbf{r}_n \mathbf{F}_n}$$

где $\mathbf{F}_n$ - сила, действующая на n-го частицу. Черта обозначает усреднение по времени.

б) Применить теорему Клаузиуса к неидеальному газу в равновесии, предшолагая, что полную силу можно определить из потендиала взаимодействия со стенками и потендиала взаимодействия $\varphi\left(r_{ik}\right)$ между каждой парой частиц i, k. Предполагая, что вычисление средних по времени можно заменить вычислением фазовых средних в каноническом ансамбые, показать, что отсюда следует результат задачи 9.15 .

[Сходные рассмотрения см. в задачах 3.7 и 3.8.]

Solution

а) Используем соотношение

$$\mathbf{r}_n \mathbf{F}_n = \mathbf{r}_n \frac{d\mathbf{p}_n}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\mathbf{r}_n \mathbf{p}_n\right) - \mathbf{p}_n \frac{d\mathbf{r}_n}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\mathbf{r}_n \mathbf{p}_n\right) - \frac{\mathbf{p}_n^2}{m}$$

Последний член равен удвоенной кинетической энергии частицы n. Для движения, при котором $\mathbf{r}_n$ и $\mathbf{p}_n$ ограничены, среднее по времени от первого члена в правой части обращается в нуль, так как

$$\frac{1}{T} \int_0^T \frac{d}{dt}\left(\mathbf{r}_n \mathbf{p}_n\right) dt = \frac{1}{T}\left[\mathbf{r}_n(T)\mathbf{p}_n(T) - \mathbf{r}_n(0)\mathbf{p}_n(0)\right] \to 0$$

при $T \to \infty$. Суммирование по всем частицам приводит к равенству

$$\sum_n \overline{\mathbf{r}_n \bar{F}_n} = -2\bar{E}_{\text{КuН}^*}$$

б) Выражение для кинетической энергии состоит из $3N$ квадратичных членов. Используя теорему о равномерном распределении энергии по степеням свободы, находим среднее по ансамблю

$$\bar{E}_{\text{йI}} = \frac{3}{2}NkT$$

Сила, действующая на элемент dS поверхности стенки сосуда, равна - pdSn. Здесь $\mathbf{n}$ - единичный вектор нормали к dS, направленный наружу. Вклад в $\sum_n \mathbf{r}_n \mathbf{F}_n$ от силы, обусловленной действием стенки сосуда, равен

$$-p\int \mathbf{r}\mathbf{n}dS = -p\int_v \nabla\mathbf{r}d\mathbf{r} = -3pv$$

Здесь мы использовали теорему Гаусса и равенство $\nabla\mathbf{r} = 3$.
Вклад в $\sum \mathbf{r}_n\mathbf{F}_n$ за счет сил межмолекулярного взаимодействия представляет собой сумму из $N(N-1)/2$ равных членов, по одному для каждой пары частид,

$$-\frac{1}{2}N(N-1)\overline{(\mathbf{r}_1\nabla_1 + \mathbf{r}_2\nabla_2)\,\varphi(r_{12})}$$

Здесь оператор ∇_k действует на координаты $\mathbf{r}_k$. Используя соотношения

$$\nabla_1\varphi(r_{12}) = (\nabla_1 r_{12})\frac{\partial\varphi}{\partial r_{12}} = \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{r_{12}}\varphi'(r_{12})$$

и $\mathbf{r}_1(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \mathbf{r}_2(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = r_{12}^2$, можно написать для того вклада

$$-\frac{1}{2}N(N-1)\overline{r_{12}\varphi'(r_{12})}$$

Объединяя все три вклада, получаем

$$pv = NkT - \frac{1}{6}N(N-1)\overline{r_{12}\varphi'(r_{12})}.$$

В соответствии с определением парной функции распределения (задача 9.14) среднее по ансамблю от $r_{12}\varphi'(r_{12})$ описывается выражением

$$\overline{r_{12}\varphi'(r_{12})} = \frac{1}{Q_N}\int d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N r_{12}\varphi'(r_{12})\exp\left(-\frac{U_N}{kT}\right) =$$
$$= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 r_{12}\varphi'(r_{12})\frac{1}{N(N-1)}n_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$$

$20 - 0386$
потому

$$pv = NkT - \frac{1}{6}\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 r_{12}\varphi'(r_{12})\,n_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$$

Это выражение представляет собой ту же форму теоремы о вириале, что и полученная в решении предыдущей задачи.
9.17. Предположим, что для очень снльно разреженного газа парная функция распределения $n_2(r)$ хоропо аппроксимируется фактором Больцмана

$$\tilde{v}^{-2}\exp\left[-\frac{\varphi(r)}{kT}\right]$$

Здесь $\varphi(r)$ - энергия взаимодействия двух частиц. Постоянная перед экспонентой выбирается таким образом, чтобы обеспечить правильное поведение в пределе при $r \to \infty$, а именно $n_2 \to \to (N/v)^2 = \tilde{v}^{-2}$ (см. задачу 9.14).

Используя это предположние совместно с теоремой о вириале из задачи 9.15, получить следующую поправку первого порядка к уравнению состояния идеального газа:

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\tilde{v}} + \frac{2\pi}{\tilde{v}^2}\int_0^\infty \left\{1 - \exp\left[-\frac{\varphi(r)}{kT}\right]\right\} r^2 dr$$

[Заметим, что это выражение согласуется с вириальным разложением в задаче 9.8, п. «г» до величин порядка ρ^2.]

Solution

Введем в теорему о вириале (задача 9.15) парную функцию распределения в приближении низкой плотности

$$n_2 = \frac{\exp[-\varphi(r)/kT]}{\widetilde{v}^2}$$

тогда получаем

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\widetilde{v}} + \frac{1}{6kT\widetilde{v}^2}\int\limits_0^\infty r\varphi'(r)\exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right)4\pi r^2 dr$$

Интегрирование по частям дает

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\widetilde{v}} + \frac{2\pi}{\widetilde{v}^2}\int\limits_0^\infty \left[1-\exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right)\right] r^2 dr$$

Это соотношение согласуется с обычным выражением для второго вириального коэффициента, приведенным в задаче 9.8, п. «г».

9.18. Показать, что в том случае, когда потевциал взаимодействия φ содержит отталкивание типа жесткой сердцевины диаметром d, теорему о вириале (задача 9.15) можно записать в следуг щем виде:

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\widetilde{v}} + \frac{2}{3}\pi d^3 n_2\left(d_+\right) - \frac{2\pi}{3kT}\int\limits_{d_+}^\infty dr r^3\varphi'(r)n_2(r)$$

Здесь $n_2\left(d_+\right)$обозначает предельное значение при r, стремяцемся к d сверху.

[У к а з а н и е: Переписать теорему о вириале (задача 9.15) следугощим образом:

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\widetilde{v}} + \frac{2}{3}\pi\int\limits_0^\infty dr r^3 n_2(r)\exp\left[\frac{\varphi(r)}{kT}\right]\frac{d}{dr}\exp\left[-\frac{\varphi(r)}{kT}\right]$$

и показать, что член в первых скобках везде конечен, в то время ка член во вторых скобках равен нулю для $r<d$ п дает вклад в виде δ-фушкции при $r=d$.

Solution

Функция $\exp(-\varphi/kT)$ равна пулю при $r<d$, а при $r=d$ скачком переходит от нулевого значения к значению $\exp\left[-\varphi\left(d_+\right)/kT\right]$: следовательно, для ее производной имеем

$$\frac{d}{dr}\exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) = \begin{cases}\exp\left[-\frac{\varphi(d_+)}{kT}\right]\delta(r-d), & r\leqslant d\\ \exp\left[-\frac{\varphi(r)}{kT}\right], & r>d\end{cases}$$

где $\delta(r-d)$ есть δ-функция Дирака. Напомним также определение парной функции распределения (см. задачу 9.14):

$$n_2\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\right) = \frac{N(N-1)}{Q_N}\int d\mathbf{r}_3 ... d\mathbf{r}_N \exp\left[-\sum_{i<k}\frac{\varphi\left(r_{ik}\right)}{kT}\right]$$

Здесь множитль $\exp\left[-\varphi\left(r_{12}\right)/kT\right]$ можно вынести из-под интеграла; таким образом, величина

$$\exp\left[\frac{\varphi(r)}{kT}\right]n_2(r)$$

конечна для всех r (и даже непрерывна).

Разбивая областв интегрирования в теореме о вириале при $r=d_+$, получаем

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\widetilde{v}} + \frac{2}{3}\pi \int_0^{d_+} drr^3 n_2(r) \exp\left[\frac{\varphi(r)}{kT}\right] \exp\left[-\frac{\varphi(d_+)}{kT}\right] \delta(r-d) -$$

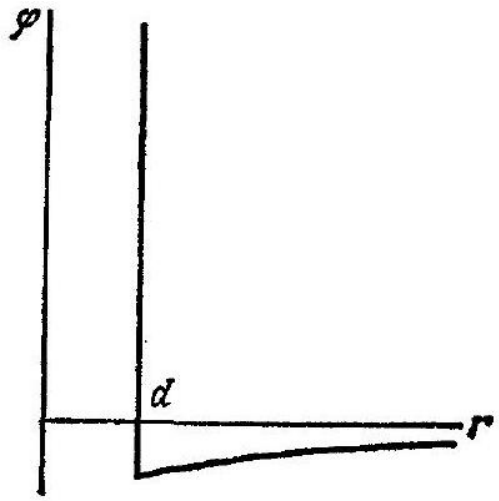
$$- \frac{2}{3}\pi \int_{d_+}^{\infty} drr^3 \varphi'(r) n_2(r) =$$

$$= \frac{1}{\widetilde{v}} + \frac{2}{3}\pi d^3 n_2(d_+) - \frac{2}{3}\pi \int_{d_+}^{\infty} drr^3 \varphi'(r) n_2(r)$$

В частности, уравнение состояния газа из жестких сфер вполне определяется значением парной функдии распределения при соприкосновении

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\widetilde{v}} + \frac{2}{3}\pi d^3 n_2(d_+)$$

9.19. Рассмотрим потенциал взаимодействия с отталкиванием типа жесткой сердцевины и слабым экспоненциальным дальнодействующим притяжением (фиг. 9.19.1)



Фиг. 9.19.1.

$$\varphi = \begin{cases} \infty, & r < d \\ -\frac{a}{4\pi}\gamma^3 e^{-\gamma r}, & r > d \end{cases}$$

где a и γ - постоянные. Пусть имеется только одна фаза, так что парная функция распределения n_2 стремится к $\tilde{v}^{-2}$ при $r \to \infty$ (задача 9.14).

Применяя теорему о вириале предыдущей задачи, получить следующее уравнение состояния в пределе $\gamma \to 0$ (очень слабое притяжение с очень большим радиусом действия):

$$p = p_s - \frac{a}{\widetilde{v}^2}$$

Здесь p_s - давление газа из твердых сфер при той же температуре и плотности. Сдитать, что вследствие слабости притяжения величина $n_2(d_+)$определяется только отталкивающей жесткой сердцевиной.

Solution

В соответствии с теоремой о вириале имеем

$$p = \frac{kT}{\widetilde{v}} + \frac{2}{3}\pi d^3 n_2(d_+) - \frac{1}{6}\gamma^4 \int_d^{\infty} r^3 e^{-\gamma r} n_2(r) dr$$

Введем в интеграл новую переменную $s = \gamma r$ и перейдем к пределу $\gamma \to 0$, используя равенство $n_2(\infty) = 1/\widetilde{v^2}$:

$$\gamma^4 \int_d^\infty r^3 e^{-\gamma r} n_2(r) dr = \int_\gamma^\infty s^3 e^{-s} n_2\left(s\gamma^{-1}\right) ds \to \int_0^\infty s^2 e^{-s} n_2(\infty) ds = 6\widetilde{v}^{-2}$$

Предполагая, что при $\gamma \to 0$ величина $n_2\left(d_+\right)$стремится к парной функции распределения газа из жестких сфер $n_{2,s}\left(d_+\right)$, в пределе получаем

$$p = \frac{kT}{\widetilde{v}} + \frac{2}{3}\pi d^3 n_{2,s}\left(d_+\right) - \frac{a}{\widetilde{v}^2}$$

Заметим, что сумма первых двух членов равна давлению p_s газа из жестких сфер. Следовательно,

$$p = p_s - \frac{a}{\widetilde{v}^2}$$

Заметим, что последний член, учитывающий эффект притяжения, в точности равен соответствующей поправке в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса .

Цитированная литература

- Tonks L., Phys. Rev., 50, 955 (1936).
- Frisch H. L., Helfand E., Journ. Chem. Phys., 32, 269 (1959).
- Lebowitz J. L., Penrose O., Journ. Math. Phys., 7, 98 (1966).
- Kac M., Uhlenbeck G. E., Hemmer P. C., Journ. Math. Phys., 4, 216 (1963).

Строгое доказательство этого результата см. в работе [3]. Полное обсуждение одномерного варианта этой модели дано в работе [4].

13.22 Problems on Non-Ideal Quantum Gas

13.22.1 Problems about Equation of State

10.1. В задаче 1.11 было рассмотрено вириальное разложение вида $pv = E_1 + E_2 p + E_3 p^2 + \ldots$ Вириальному разложению можно придать другую форму:

$$pv = NkT\left(A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \ldots\right)$$

где $A, B, \ldots$ - не зависящие от объема вириальные коффициенты.
Найти выражения для A, B, C через первые три коэффициента E_1, E_2, E_3.

Solution

Непосредственное разложение в ряд дает

$$A = \frac{E_1}{NkT}, \quad B = \frac{E_1 E_2}{NkT}, \quad C = \frac{E_2^2 E_1 + E_3 E_1^2}{NkT}$$

10.2. Рассмотрим систему одинаковых частиц, описываемую следующим гамильтонианом:

$$H = H_0 + H_1 \tag{10.2.1}$$

где H_0 и H_1 имеют вид

$$H_0 = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right) \tag{10.2.2}$$

$$H_1 = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} U\left(r_{ij}\right) \tag{10.2.3}$$

причем $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.
Здесь m - масса частицы и $\mathbf{r}_i$ - ее радиус-вектор (мы считаем частиды точечными п, возможно, шмеющими спин); преднолагается, что взаимодействия между частицами являются бинарными, так что H_1 есть полный гамильтониан взаимодействия. Таким образом, мы пренебрегаем любыми трехчастичными взаимодействиями.

• D. ter Haar, Department of Theoretical Physics, University of Oxford,
Чтобы получить уравнение состояния, мы должны вычислить большую статистическую сумму

$$\Xi = Sp \exp\left(\alpha N_{\text{оп}} - \beta H\right) \tag{10.2.4}$$

где β вновь обозначает $1/kT$, α/β - пардиальный тепловой потенциал μ и $N_{\text{оп}}$ - оператор числа частиц. Практически гораздо удобнее работать с так называемым q-потенциалом

$$q = \ln \Xi \tag{10.2.5}$$

который удовлетворяет уравнениям (сл. задачи 2.4 и 2.6, п. «в»)

$$q = \beta p v \tag{10.2.6}$$

uI

$$N = \left(\frac{\partial q}{\partial \alpha}\right)_{v,T} \tag{10.2.7}$$

Пусть φ_n - полный ортонормированный набор функций для системы из N одинаковых фермионов. Это означает, что функции антисимметричны по отношению к шерестановкам координат различных частид. Введем теперь набор функций $W_N(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N)$, определяемый выражениями

$$W_N(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N) = N! \sum_n \varphi_n(\mathbf{r}_i) \exp\left(-\beta H_N\right) \varphi_n(\mathbf{r}_i) \tag{1.0.2.8}$$

где обознячение H_N шодчеркивает, что в системе существует N тастиц. [Сумма в правой части выражения (10.2.8) называется суммой Слэтера.]
Введем величины

$$W(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}'_i) = \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}_i) \exp\left(-\beta H_N\right) \psi_n(\mathbf{r}'_i) \tag{10.2.9}$$

$$\Delta(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}'_i) = \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}_i) \psi_n(\mathbf{r}'_i) \tag{10.2.10}$$

$$\Delta_{qu}(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}'_i) = \frac{1}{N!} \sum_P \varepsilon_P \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}_{Pi}) \psi_n(\mathbf{r}_i) \tag{10.2.11}$$

где суммирование ведется по всем N !перестановкам Pi из N значений i и где $\varepsilon_P = +1$ и -1 соответственно для четных и нечетных перестановок. В выражениях (10.2.9)-(10.2.11) функции ψ_n образуют полный ортонормированный набор, не удовлетворяющий никаким условиям симметрии.
Доказать, что

$$1)\ W_N = N! W(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}_i); \tag{10.2.12}$$

$$2)\ W(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}'_i) = \exp\left(-\beta H'\right) \Delta(\mathbf{r}_i; \mathbf{r}'_i), \tag{10.2.13}$$

где штрих у H' указывает, что этот оператор действует на «штрихованные» координаты $\mathbf{r}'_i$, а не на $\mathbf{r}_i$;;
3) если $H_1 = 0$ (т. е. в случае идеального ферми-газа), то

$$W_N^{(0)}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{N! v_0^N} \sum_P \varepsilon_P \exp\left[-\frac{\sum_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{Pi})^2}{\lambda^2}\right] \tag{10.2.14}$$

где

$$\lambda = \left(\frac{2\beta\hbar^2}{m}\right)^{1/2} \tag{10.2.15}$$

является длиной тепловой волны де Бройля, и

$$v_0 = \pi^{3/2} \lambda^3 \tag{10.2.16}$$

[0]Oxford.

1) Дальнейшее обсуждевие см. в работе [1].

Solution

• Заметим, что при правильном учете требований симметрии

$$\Delta\left(\mathbf{r}_i;\mathbf{r}_i'\right)=\Delta_{qu}\left(\mathbf{r}_i;\mathbf{r}_i'\right)$$

В выражении (10.2.11) суммирование по n ведется по полному набору независимо от требований симметрии. В этом случае мы можем использовать соотношение полноты для ψ_n и записать вместо (10.2.11)

$$\Delta_{qu}\left(\mathbf{r}_i;\mathbf{r}_i'\right)=\frac{11}{N!}\sum_P\varepsilon_P\prod_i\delta\left(\mathbf{r}_{Pi}-\mathbf{r}_i'\right)$$

В случае идеального газа гамильтониан H задается 'выражением (1.0.2.2)., Записывая трехмерную δ-функцию Дирака в |виде

$$\delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right)=\frac{1}{(2\pi)^3}\int\exp\left[i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right)\right]d^3\mathbf{k}$$

имеем

$$\nabla'^2\delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right)=\int-\frac{k^2}{(2\pi)^3}\exp\left[i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right)\right]d^3\mathbf{k}$$

слдовательно,

$$\exp\left(-\beta H_0\right)\delta\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right)=\frac{1}{v_0}\exp\left[-\frac{\left(\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right)^2}{\lambda^2}\right]$$

где v_0 и λ определяются выражениями (10.2.16) и (10.2.15).
Комбинируя различные выражения, приходим к пскомому выражению (1.0.2.14).
10.3. Показать, что приведенные выше результаты сохраняют справедливость для системы из N бозонов, когда функции φ_n симметричны по отношению к перестановкам частиц и $\varepsilon_p=1$.

Solution

Доказательство строится так же, как в задаче 10.2.
10.4. Говорят, что N одинаковых частид образуют отдельные группы (кластеры) из N_1 и N_2 частиц $(N_1+N_2=N)$, если частицы нервой грунды отделены от каждой частицы второй по крайней
мере расстоянием D, причем $U(r)=0$, когда $r>D$ и, кроме того, $D\gg\lambda$. Исходя из задачи 10.2, доказать, что

Solution

$$W_N=W_{N_1}W_{N2}\tag{10.4.1}$$

Доказательство состоит из двух частей. Прежде всего заметим, что если N частиц образуют два кластера, то все члены, в которых k-я частица и Pk-я частица относятея п разным кластерам, будут иметь множитель $\left(\mathbf{r}_k-\mathbf{r}_{p_k}\right)^2/\lambda^2$ в экспоненте. Отсюда следует, что этими членами можно пренебречь при $|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{P_k}|>>D\gg\lambda$. Таким образом,

$$W_N^{(0)}=\frac{1}{v_0^{N_1}}\sum_{P_1}\varepsilon_{P_1}\exp\left[-\sum_{i_1}\frac{\left(\mathbf{r}_{i_1}-\mathbf{r}_{P_1i_1}\right)^2}{\lambda^2}\right]\times$$
$$\times\frac{1}{v_0^{N2}}\sum_{P_2}\varepsilon_{P_2}\exp\left[-\sum_{i_2}\frac{\left(\mathbf{r}_{i2}-\mathbf{r}_{P_2i_2}\right)^2}{\lambda^2}\right]=W_{N_1}^{(0)}W_{N_2}^{(0)}$$

где суммирования по P_1 и i_1, а также по P_2 и i_2 распространяются соответственно только на первый и второй кластеры и где мы использовали тот факт, что $\varepsilon_P=\varepsilon_{P_1}\varepsilon_{P_2}$.

Приведенные выше рассужения достаточны в случае идеального газа. Если же имеются взаимодействия, заметим, что в том случае, когда N частиц образуют два кластера, можно написать $H_N=H_{N_1}+H_{N_2}$ или $\exp\left(-\beta H_N\right)=\exp\left(-\beta H_{N_1}\right)\times$

$$\times\exp\left(-\beta H_{N_2}\right)$$

Учитывая этот результат, а также свойство факторизации величины W_N, приходим к соотношению (10.4.1) для идеального газа.
10.5. Показать, что функция |W удовлетворяет уравнению Блоха

$$\frac{\partial W\left(\mathbf{r}_i;\mathbf{r}_i'\right)}{\partial\beta}=-H'W\left(\mathbf{r}_i;\mathbf{r}_i'\right) \tag{10.5.1}$$

где H' действует на координаты $\mathbf{r}_i'$, а не на $\mathbf{r}_i$.

Solution

Из (10.2.13) видно, что

$$W\left(\mathbf{r}_i;\mathbf{r}_i'\right)|_{\beta=0}=\Delta\left(\mathbf{r}_i;\mathbf{r}_i'\right)$$

й следовательно, что

$$W\left(\mathbf{r}_i;\mathbf{r}_i';\boldsymbol{\beta}\right)=\exp\left(-\boldsymbol{\beta}H'\right)W\left(\mathbf{r}_i;\mathbf{r}_i';0\right)$$

Отсюда непосредственно, следует уравнение (10.5.1).

10.6. Доказать, что величины q и W_N связаны между собой соотношением

$$e^q=\sum_n\frac{e^{n\alpha}}{n!}\int W_n\left(\mathbf{r}_i\right)d^3\mathbf{r}_1...d^3\mathbf{r}_N \tag{10.6.1}$$

Solution

Соотношение (10.6.1) сразу получается при использовании выражения (10.2.8).

10.7. С помощью результатов задач 10.5 и 10.6 доказать, что в классическом пределе ($\hbar\to 0$ или $\lambda\to 0$) величина W_N стремится к величине W_N в классической теории. Из соотношения (10.6.1) и формул, приведенных в гл. 2 п 9, мы видим, что

$$W_N^{\mathrm{kI}}=v_0^{-N}\exp\left(-\beta H_1\right) \tag{10.7.1}$$

При доказательстве удобно записать $W_N\left(\mathbf{r}_i\right)$ в виде

$$W_N\left(\mathbf{r}_i\right)=\sum_P\varepsilon_P\exp g\left(\mathbf{r}_i;\mathbf{r}_{Pi}\right) \tag{10.7.2}$$

где

$$g\left(\mathbf{r}_i;\mathbf{r}_i'\right)=\ln\left[\exp\left(-\beta H'\right)\prod_i\delta\left(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_i'\right)\right] \tag{10.7.3}$$

Solution

Функция g удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial g}{\partial\beta}=\sum_i\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i'^2g+\sum_i\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_i'g\cdot\nabla_i'g\right)-H_1g$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$g=-\frac{m}{2\beta\hbar^2}\sum_i\left(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_i'\right)^2-N\ln v_0-\beta H_1+\text{ Степенной ряд по }\frac{\beta\hbar^2}{2m}$$

Нервая часть этого выражения представляет собой решение при $H_1=\mathrm{const}$. (Детали получения стешенного ряда см. в решении задачи 10.9). В пределе $\lambda\to 0$ (или $v_0\to 0$) следует сохранить в сумме по P в выражении для $W_{\mathrm{N}}\left(\mathbf{r}_i\right)$ только член с тождественной перестановкой. Более того, в этом пределе мы можем полностью одустить степенной ряд по $\beta\hbar^2/2$ m. Следовательно, для W_N находим

$$W_N\to\exp\left[g\left(\mathbf{r}_i;\mathbf{r}_i\right)\right]\to N\ln v_0-\boldsymbol{\beta}H_1$$

10.8. Ввиду того что уравнение состояния следует из (10.2.6) и (10.2.7), а соотношение (10.6.1) формально совпадает с классическим случаем [при замене выражения (10.2.8) для величины W_N на выражение (10.7.1)], в обоих случаях получаем формально одинаковые выражения для вириальных коффдиентов.

Найти выражение для второго вириального коэффидиента B для квантового газа.

Solution

Из кластерного (группового) разложения для уравнения состояния получаем

$$B = \frac{Nv_0^2}{2v} \int \left[W_2 \left(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2 \right) - W_1 \left(\mathbf{r}_1 \right) W_1 \left(\mathbf{r}_2 \right) \right] d^{d^3} \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2$$

это выражение может быть записано в виде

$$B = -\frac{Nv_0^2}{2v} \int \left[2 \exp \left(-\beta H_2' \right) \Delta \left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2' \right) - \right.$$
$$\left. - \exp \left(-\beta H_2^{(0)} \right) \Delta \left(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_1' \right) \Delta \left(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_2' \right) \right]_{\mathbf{r}_i' = \mathbf{r}_i} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2$$

Заметим, что влияние квантовых эффектов и эффектов взаимодействия в значительной степени переплетается друг с другом.
10.9. Разложить выражение для B, найденное в предыдущей задаче, в случае высоких темиератур в степенной ряд по $\hbar$ до членов порядка $\hbar^2$.

Solution

Второй член в квадратных скобках легко найти, используя результат задачи 10.2, поэтому мы можем переписать выражение для B следующим образом:

$$B = \frac{N}{2v} \int \left[1 - 2v_0^2 \left\{ \exp \left(-\beta H_2' \right) \Delta \left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2' \right) \right\} \right]_{\mathbf{r}_i' = \mathbf{r}_i} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2$$

Вводя координаты центра масс и относительные координаты, можно проинтегрировать по первым из них, что дает множитель v; в результате имеем

$$B = \frac{1}{2} N \int \left[1 - f \left(\mathbf{r}_{12}; \beta \right) \right] d^3 \mathbf{r}_{12}$$

где

$$f(\mathbf{r}; \beta) = 2^{3/2} v_0 \left[\exp \left(\beta \frac{\hbar^2}{m} \nabla'^2 - \beta U \right) \left\{ \delta \left(\mathbf{r} - \mathbf{r}' \right) \pm \delta \left(\mathbf{r} + \mathbf{r}' \right) \right\} \right]_{\mathbf{r}' = \mathbf{r}}$$

и где верхний (нижний) знак соответствует случаю бозонов (фермионов). Детальный вывод приведенного выражения рекомендуется провести читателю.
Заметим, что уравнение для $f(\mathbf{r}; \boldsymbol{\beta})$ может быть записано в виде

$$f \left(\mathbf{r}; ;^{\circ} \beta \right) = \exp \left(\beta \frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 - \beta U \right) f(\mathbf{r}; 0)$$

так что величина $f(\mathbf{r}; \boldsymbol{\beta})$ удовлетворяет уравнению типа уравневия Блоха

$$\frac{\partial f}{\partial \beta} = \frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 f - U f$$

Введем функцию $g \left(\mathbf{r}; \mathbf{r}' \right)$, определив ее равенством

$$g \left(\mathbf{r}; \mathbf{r}' \right) = \ln \left[\exp \left(\beta \frac{\hbar^2}{m} \nabla'^2 - \beta U \right) \delta \left(\mathbf{r} - \mathbf{r}' \right) \right]$$

тогда имеем

$$f(\mathbf{r}; \boldsymbol{\beta}) = 2^{3/2} v_0 \{ \exp[g(\mathbf{r}; \mathbf{r})] \pm \exp[g(\mathbf{r}; -\mathbf{r})] \}$$

при этом величина g удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial g}{\partial \beta} = \frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 \dot{g} + \frac{\hbar^2}{m} (\nabla g \cdot \nabla g) - U$$

Мы ищем решение для $g \left(\mathbf{r}; \mathbf{r}' \right)$ в виде

$$g \left(\mathbf{r}; \mathbf{r}' \right) = \frac{m \left(\mathbf{r} - \mathbf{r}' \right)^2}{4 \beta \hbar^2} - \frac{3}{2} \ln \frac{4 \pi \beta \hbar^2}{m} - \sum_{n=1}^{\infty} a_n \beta^n$$

Подставляя это выражение в уравнение для g, мы можем его решить методом последовательных приближений и для $\mathrm{g}(\mathbf{r}; \mathbf{r})$ находим

$g(\mathbf{r};\mathbf{r}) + \frac{3}{2}\ln\frac{4\pi\beta\hbar^2}{m} = -\beta U + \frac{\beta^2\hbar^2}{m}\left[-\frac{1}{6}\nabla^2 U + \frac{\beta}{12}(\nabla U\cdot\nabla U)\right] + ...$
Нам не потребуется выражение для $g(\mathbf{r};-\mathbf{r})$, так как в интересующем нас высокотемшературном выражении для $\exp[g(\mathbf{r};\mathbf{r})]$ содержится множитель $\exp\left(-mr^2/\beta\hbar^2\right)$, приводящий к дополнительному множителю v_0, которым можно пренебречь.

Окончательно находим для $f(\mathbf{r};\beta)$
$f(\mathbf{r};\beta) = \exp[-\beta U(r)]\left\{1 + \frac{\hbar^2}{m}\left[-\frac{\beta^2}{6_{\mathbf{d}}}\nabla^2 U + \frac{\beta^2}{12}(\nabla U\cdot\nabla U)\right] + ...\right\}.$
Подставляя это выражение в выражение для B, получаем

$$B = B_{\text{КЛ}} + \hbar^2 B_1 + ...$$

где $B_{\text{кл}}$ - классическое значение (см. задачу 9.8, п. «г»).

10.10. Разложить выражение для B, найденное в задаче 10.8, на две части: $B_{\text{ид}}$, соответствующее идеальному квантовому газу, и $B_{\text{неид}}$ содержащее квантовые эффекты и эффекты взаимодействия. Доказать, что вторая часть может быть записана в виде
$B_{\text{неид}} = -\frac{2^{3/2}}{\pi}Nv_0\sum_l(2l+1)\delta_l\int\limits_0^\infty\frac{d\eta}{dk}\exp\left(-\frac{\beta\hbar^2k^2}{m}\right)dk,$
где $\delta_l = 1(0)$ при четном l и $\delta_l = 0$ (1) при нечетном l для случая бозонов (фермионов) и где $\boldsymbol{\eta}$ является фазой асимптотического решения радиального уравнения Шредингера

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{m}{\hbar^2}U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R = 0 \tag{10.10.2}$$

и

$$R \sim \sin[kr + \eta(k,l)], \quad r\to\infty \tag{10.10.3}$$

Solution

Второе выражение (в задаче 10.8) можно переписать следующим образом:

$$B = B_{\text{ид}} + B_{\text{неид}},$$

где

$$\begin{aligned}
B_{\text{ид}} &= -\frac{Nv_0^2}{2v}\int\Big[\exp(-\beta H_2^{(0')})\left\{2\Delta(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;\mathbf{r}_1',\mathbf{r}_2') - \right.\\
&\left. -\Delta(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_1')\Delta(\mathbf{r}_2;\mathbf{r}_2')\right\}\Big]_{\mathbf{r}_i'=\mathbf{r}_i} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2,\\
B_{\text{неид}} &= -\frac{Nv_0^2}{v}\int\Big[\Big\{\exp(-\beta H_2') - \exp\left(-\beta H_2^{(0)}\right)\Big\}\times\\
&\times\Delta(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;\mathbf{r}_1',\mathbf{r}_2')\Big]_{\mathbf{r}_i'=\mathbf{r}_i} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2
\end{aligned}$$

Путем простого вычисления приходим к результату

$$B_{\text{д}} = \mp\frac{Nv_0}{2^{5/2}},$$

в котором верхний (нижний) знак снова соответствует бозонам (фермионам).

Фактически более удобно записать $B_{\text{неид}}$ в виде

$$B_{\text{неид}} = -\frac{Nv_0^2}{v}\left[\operatorname{Sp}\exp(-\beta H_2) - \operatorname{Sp}\overline{\exp}\left(-\beta H_2^{(0)}\right)\right],$$

или

$$B_{\text{неид}} = -\frac{Nv_0^2}{v}\left[\sum_k\exp(-\beta\varepsilon_k) - \sum_k\exp\left(-\boldsymbol{\beta}\varepsilon_h^{(0)}\right)\right]$$

где ε_k (п $\varepsilon_h^{(0)}$) - собственное значение H_2 (п $H_2^{(0)}$).

Вводя гоординаты центра масс $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)$ и относительные координаты $\mathbf{r}_{12}$, получаем собственные функции для H_2 и $H_2^{(0)}$ в виде

$$\varphi_k(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{P}\cdot\mathbf{R})\right]\frac{R_{nl}(r_{12})}{r_{12}}\delta_l Y_l^m(\omega)$$

$$\varepsilon_k = \frac{p^2}{4m} + E_{n,l}$$

где $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{r}_{12}/r_{12}$, Y_l^m-сферическая гармоника и $\delta_l = 1$ (0) при четном $l, \delta_l = 0$ (1) при нечетном l для бозонов (фермионов).

Величина $R_{n,l}$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \left\{ \frac{m}{\hbar^2} \left[E_{n,l} - U(r) \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0$$

аналогичному уравнению с $U = 0$ удовлетворяет $R^{(0)}$.

За счет вклада координат цевтра масс появляется множитель $2^{3/2}V/v_0$, и мы имеем

$$B_{\text{неид}} = -2^{3/2} N v_0 \sum_l (2l+1)\delta_l \int_0^\infty \exp(-\beta E)\rho(E;l)dE,$$

где мы предшоложили, что не существует дискретных уровней энергии, замевили суммирование по n интегрированием по E и приняли, что числа уровней энергии E_{nl} и $E_{nl}^{(0)}$ между E и $E + dE$ задаются величинами $\rho_1(E;l)dE$ и $\rho_0(E;l)dE$, где $\rho(E;l) = \rho_1(E;l) - \rho_0(E;l)$.

Вводя волновое число k, определяемое следующим образом:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{m}$$

получаем

$$B_{\text{невд}} = -2^{3/2} N {v_0}^7 \sum_l (2l+1)\delta_l \int_0^\infty \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2 k^2}{m} \right] g(k,l)dk$$

уравнение для $R_{n,t}$ теперь принимает вид

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{m}{\hbar^2} U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

Для больших значений r величина $U(r)$ обращается в нуль, и асимптотическое решение для R имеет вид

$$R = \sin[kr + \eta(k,l)]$$

при граничном условии (соответствующем обращению в нуль волновой функции на границе объема) $R\,(r_0) = R^{(0)}\,(r_0) = 0$, где r_0 велико. Это граничное условие приводит к условиям

$$\begin{aligned} kr_0 + \eta(k,l) &= n\pi \\ kr_0 + \eta^{(0)}(k,l) &= n\pi \end{aligned} \tag{10.10.4}$$

Если Δk и $\Delta k^{(0)}$ заменяются на k, когда n изменяется на единицу, то имеем, очевидно,

$$\rho(k,l) = \frac{1}{\Delta k} - \frac{1}{\Delta k^{(0)}}$$

а из условий (10.10.4) следует

$$\begin{aligned} \left(r_0 + \tfrac{d\eta}{dk} \right) \Delta k &= \pi \\ \left(r_0 + \tfrac{d\eta}{dk} \right) \Delta k^{(0)} &= \pi \end{aligned}$$

откуда получается выражение (10.10.1).

13.22.2 Problems about Second Quantization Formalism

10.11. Для многих целей оказывается удобным применение формализма, не зависящего от числа частид в системе. Пусть теперь φ_n - полный ортонормированный набор одночастичных функций (при необходимости включающих зависимость от спина). Для системы из N одинаковых частиц можно тогда использовать в качестве полного ортонормированного набора базисных функций соответствующим образом симметризованные функции

$$|i_1, i_2, ..., i_N\rangle = \frac{1}{N!} \sum_P \varepsilon_P \varphi_{i_1}(P1)\varphi_{i_2}(P2)...\varphi_{i_N}(PN) \tag{10.11.1}$$

Набор бра-функций, соответствующий набору кет-функций (10.11.1), имеет вид

$$\langle i_1, i_2, ..., i_N| = \frac{1}{N!}\sum_P \varepsilon_P \varphi^*_{i_1}(P1)\varphi^*_{i_2}(P2)...\varphi^*_{i_N}(PN)... \quad (10.11.2)$$

а) Доказать, что наборы (10.11.1) и (10.11.2) удовлетворяют соотношению ортогональности

$$\langle i'_1, i'_2, ..., i'_N|i_1, i_2, ..., i_N\rangle = \frac{1}{N!}\sum_P \varepsilon_P \delta\left(i_1 - i'_{P1}\right)...\delta\left(i_N - i'_{PN}\right) \quad (10.11.3)$$

и свойству полноты или замкнутости. Мы предположили здесь, что индекс i является непрерывным параметром. В случае дискретности параметра i следует заменить δ-функцию Дирака на δ-символ Кронекера.
б) Пусть $|\Psi\rangle$ - соответственным образом симметризованная волновая функция системы из N частиц. Выразить $|\Psi\rangle$ через набор (10.11.1). Дать также выражение для оператора Ω, действующего на функции в пространстве Гильберта, натянутом на базисные функции из набора (10.11.1).

Solution

б)

$$|\Psi\rangle = \int ... \int di_1...di_N \, |i_1, ..., i_N\rangle \, \langle i_1, ..., i_N|\Psi\rangle$$

где $\int di$ указывает, что интегрирование ведется по координатам i-й частицы (и, если необходимо, указывает суммирование по ее спиновым переменным).

$$\Omega = \int ... \int di_1...di_N di'_1...di'_N \, |i_1, ..., i_N\rangle \times$$
$$\times \langle i_1, ..., i_N| \, \Omega \, |i'_1, ..., i'_N\rangle \, \langle i'_1, ..., i'_N|$$

10.12. а) Рассмотрим системы с произвольным числом частиц, т. е. рассмотрим гильбертово пространство, являющееся (прямым) произведением гильбертовых пространств, соответствующих $0, 1, ..., N, ...$ частицам. Полный ортонормированный набор, образующий базис этого гильбертова пространства, состоит из функций

$$|0\rangle, |i\rangle, |i_1, i_2\rangle, ..., |i_1, i_2, ..., i_N\rangle, ... \quad (10.12.1)$$

где $|0\rangle$ - вакуумное состояние. Введем теперь оператор рождения, производящий собственный вектор, соответствующщй $N+1$ частицам, из собственного вектора, соответствующего N частицам, следующим соотношением:

$$a^+(i)\,|i_1, ..., i_N\rangle = (N+1)^{1/2}\,|i, i_1, ..., i_N\rangle \quad (10.12.2)$$

Выразить $|i_1, ..., i_N\rangle$ через $a^+(i)$ п вакуумное состояние.
б) Если $[A, B]_- = AB - BA$ - коммутатор и $[A, B]_+ = AB + BA$ - антикоммутатор двух операторов A и B, доказать, что для бозонов

$$\left[a^+(i), a^+(j)\right]_- = 0 \quad (10.12.3а)$$

и для фермионов

$$\left[a^+(i), a^+(j)\right]_+ = 0 \quad (10.12.3б)$$

в) Введем оператор $a(i)$, определяемый соотношением

$$\langle i_1, ..., i_N| \, a(i) = (N+1)^{1/2}\,\langle i, i_1, ..., i_N| \quad (10.12.4)$$

Доказать, что для бозонов

$$[a(i), a(j)]_- = 0 \quad (10.12.5а)$$

и для фермионов

$$[a(i), a(j)]_+ = 0 \quad (10.12.5б)$$

г) Найти выражение для $a(i)\,|i_1, ..., i_n\rangle$.
д) Доказать, что для бозонов

$$\left[a(i), a^+(j)\right]_- = \delta(i-j) \quad (10.12.6а)$$

[0]Ссылки на общие работы см. в работе [2]. (См. также [3-5]. - Прим. перев.)

и для фермионов

$$\left[a(i), a^{+}(j)\right]_{+} = \delta(i-j) \tag{10.12.66}$$

е) Пусть Ω - оператор вида

$$\Omega = \sum_{i} \Omega_{i}^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Omega_{ij}^{(2)} \tag{10.12.7}$$

где $\Omega_{i}^{(1)}$ и $\Omega_{ij}^{(2)}$ - соответственно одночастичный и двухчастичный операторы, различающиеся только тем, на какие частицы они действуют. Выразить Ω через $a^{+}(i)$ пи $a(i)$.

Solution

а)

$$|i_1, ..., i_N\rangle = \frac{1}{N!} a^{+}(i_1)\, a^{+}(i_2) \ldots a^{+}(i_N)\, |0\rangle$$

б) Результат следует из (10.12.1) и (10.11.1).
в) Результат следует из (10.12.4) и (10.11.1).
г) Рассматривая матричный элемент

$$\left\langle i'_1, ..., i'_{N-1} \right| a(i) \left| i'_1, ..., i_N \right\rangle$$

и принимая во внимание, что окончательное выражение справедливо для любого $\left\{ i'_1, ..., i'_{N-1} \right|$, находим

$$a(i)\, |i_1, ..., i_N\rangle = N^{-1/2} \left\{ \delta(i - i_1)\, |i_2, ..., i_N\rangle + \ldots + \right.$$

$$\left. + (\pm 1)^{N-1} \delta(i - i_N)\, |i_1, ..., i_{N-1}\rangle \right\}$$

где верхний (нижний) знак снова соответствует случаю бозонов (фермионов). Из того уравнения следует, что $a(i)$ является оператором уничтожения.
д) Результат следует из (10.12.1), (10.12.4) и выражения, приведенного в п. «г».
е)

$$\Omega = \int didi' \langle i | \Omega^{(1)} | i' \rangle\, a^{+}(i) a(i') + \\ + \frac{1}{2} \int didjdi'dj' \langle ij | \Omega^{(2)} | i'j' \rangle\, a^{+}(i) a^{+}(j) a(j') a(i') \tag{10.12.8}$$

10.13. Рассмотрим систему, заключенную в конечный объем v, так что в качестве исходного полного ортонормированного набора можно взять набор плоских волн

$$\varphi_i \to v^{-1/2} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \tag{10.13.1}$$

Заметим, что в подобном случае обычно вместо $a^{+}(\mathbf{k})$ и $a(\mathbf{k})$ пишут $a_{\mathbf{k}}^{+}$и $a_{\mathbf{k}}$. Если Ω_i и Ω_{ij} имеют вид

$$\Omega_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r), \Omega_{ij} = V(r_{ij}) \tag{10.13.2}$$

найти выражение для операторов Ω чрез $a_{\mathbf{k}}^{+}$и $a_{\mathbf{k}}$.

Solution

$$\Omega = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} U(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \frac{1}{2v} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{+} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}'},$$

где

$$\underset{21-0386}{U(\mathbf{q})} = \int d^3\mathbf{r} \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] U(r), \quad V(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r} \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] V(r)$$

10.14. Дать выражение для функдии

$$a^+(i)a(i)\,|i_1,...,i_N\rangle$$

и обсудить физический смысл оператора

$$n(i) = a^+(i)a(i) \tag{10.14.1}$$

Solution

$$a^+(i)a(i)\,|i_1,...,i_N\rangle = N(i)\,|i_1,...i_N\rangle_a$$

где $N(i)$ - делое число, указывающее, как часто i встречается среди чисел $i_1,...,i_N$. Оператор $n(i)$ является поэтому оператором чисел заполнения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА
1. ter Haar D., Elements of Statistical Mechanics, New York, 1954.
2. de Boer J., в книге Progress in Low Temperature Physics, vol. 3, Amsterdam, 1965.
3*. Боголюбов H. Лекции по квантовой статистике, Киев, 1949.
4*. Боголюбов Н. Н., Избранные труды в трех томах, т. 2, Киев, 1970.
5*. Тябликов С. В., Методы квантовой теории магнетизма, М., 1965.

13.23 Problems on Phase Transitions

11.0.

Напомним, что для большого канонического ансамбля имеем (см. задачу 10.2)

$$q = \ln \Xi \tag{10.2.5}$$
$$q = \beta p v \tag{10.2.6}$$

u

$$n = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial q}{\partial \alpha}\right)_{v,T}$$

где $n = N/v = 1/v_1$, а $v_1 = v/N$ - удельный объем.

13.23.1 Problems about Bose–Einstein Condensation in Ideal Gas

11.1. Для идеального бозе-газа с одночастичными квантовыми состояниями j (с энергией E_j каждое) имеем (см. задачу 3.12, II. «а»)

$$q = -\sum_j \ln(1 - t_j) \tag{11.1.1}$$

где

$$t_j = \exp(\alpha - \beta E_j) \tag{11.1.2}$$

В случае точечных частиц с нулевым спином, находящихся в объеме, не подверженном действию внешних сил, число уровней энергии dZ, лежащих между E и $E + dE$ (или плотность состояний), описывается выражением (ср. задачу 3.13, п. «в»)

$$dZ = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} v E^{1/2} dE \tag{11.1.3}$$

Из соотношения (11.1.2) ясно, что всегда

$$\alpha < \beta E_j \tag{11.1.4}$$

так как t_j должны быть меньше единицы.
• D. ter Haar, Department of Theoretical Physics, University of Oxford,
Полагая

[0]Oxford.
Общее обсуждение см. в работе [1]. (См. также [8]. - рим. пе рев).

$$y = e^{\alpha} \tag{11.1.5}$$

поназать, что уравнение состояния следует из уравнений

$$\beta p v_0 = f(y) \tag{11.1.6}$$

$$\frac{v_0}{v_1} = y f'(y) \tag{11.1.7}$$

$$f(y) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{y^n}{n^{5/2}} \tag{11.1.8}$$

и где v_0 задается выражением (10.2.16).
Получить вириальное разложение величины $\beta p v_1$ по степеням v_1^{-1}.

Solution

Комбинируя формулы (11.1.1)-(11.1.3) и (10.2.6) и заменяя суммирование интегрированием в выражении (11.1.1), находим

$$q = -2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} v \int_0^{\infty} \sqrt{E} \ln\left(1 - e^{\alpha - \beta E}\right) dE \tag{11.1.9}$$

Разлагая логарифм в ряд и интегрируя, получаем

$$q = \left(\frac{2\pi m}{\beta \hat{h}^2}\right)^{3/2} v \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{5/2}} \tag{11.1.10}$$

Тогда из соотношения (10.2.7') следует, что

$$N = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} v \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^{3/2}} \tag{11.1.11}$$

отсюда сразу вытекают соотношения (11.1.6) и (11.1.7).
Чтобы получить вириальное разложение, нужно представить y в виде степенного ряда по v_1^{-1}, исходя из (11.1.11), и подставить в выражение (11.1.10). Это можно выполнить либо путем утомительной сортировки членов, либо следующим более изящным методом. Введем величину $x = v_0/v_1$; тогда

$$x = y f'(y) \tag{11.1.12}$$

Теперь надо получить разложение

$$\frac{f(y)}{y f'(y)} = \frac{f}{x} = \sum a_n x^n \tag{11.1.13}$$

Пусть y_0 - значение величины y, удовлетворяющее уравнению (11.1.12). Из теории функций комплексного переменного следует, что

$$\frac{1}{2\pi i} \oint f(y) d \ln\left[y f'(y) - x\right] = f\left(y_0\right) \tag{11.1.14}$$

где контур интегрированйя лежит на комплексной y-плоскости и проходит вокруг начала координат и вокруг точки y_0.
Записывая

$$y f'(y) - x = y f'(y) \left[1 - \frac{x}{y f'(y)}\right] \tag{11.1.15}$$

мы можем разложить логарифм; тогда находим

$$f\left(y_0\right) = \frac{1}{2\pi i} \oint f(y) d \left\{ \ln y f'(y) - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n+1} \left[\frac{x}{y f'(y)}\right]^{n+1} \right\} =$$
$$= \frac{1}{2\pi i} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{n+1}}{n+1} \oint \frac{\left[f'(y)\right]^{-n} dy}{y^{n+1}} \tag{11.1.16}$$

откуда следует, что величина $(n+1)a_n$ является коэффициентом при y^n в $[f'(y)]^{-n}$. Таким способом получаем окончательно

$$\beta p v_1 = N\left[1 - \frac{x}{2^{5/2}} + \cdots\right] \tag{11.1.17}$$

11.2. В работе [1] было показано, что при $y < 1$ функции $f(y)$ и $f'(y)$ могут быть записаны в виде

$$f(y) = 2,36(-\ln y)^{3/2} + 1,34 + 2,61\ln y - 0,73(\ln y)^2 + \ldots \tag{11.2.1}$$

$f'(y) = -3,54(-\ln y)^{1/2} + 2,61 - 1,46\ln y - 0,10(\ln y)^2 + \ldots$.

Мы видим, что эти функции имеют точку ветвления при $y = 1$ и не определены для $y > 1$ (при этих значениях степеннойд ряд уже не сходится). Если удельный объем v_1 превышает критическое значение v_c, определяемое равенством

$$\frac{1}{v_c} = \frac{1}{v_0} f'(1) = \frac{2,61}{v_0} \tag{11.2.3}$$

то можно применять параметрическую форму уравнения состояния [уравнения (11.1.6) и (11.1.7)].

Обсудим теперь, что происходит при $v_1 < v_c$. Возникающие здесь трудности связаны с тем, что, когда v_1 убывает от очень больших значений ($v_1 \gg v_c$), решение y уравнения (11.1.7) будет возрастать и стремиться к единиде при $v_1 \to v_c$. Это означает, что величина α, которая при $v_1 \gg v_c$ имеет большие отрицательные значения, при $v_1 \to v_c$ стремится к нулю. Это в свою отередь означает, что для низшего энергетического уровня E_0, ноторый мы положили равным нулю при выводе уравнения (11.1.6), величина $t_j = t_0$ приближатся динице, а $\ln(1 - t_0)$ стремится
к $-\infty$. В результате соответствующий член суммы в правой части выражения (11.1.1) будет преобладать над остальными. Этот член дает число частиц на уровне E_0 (см. задачу 3.12).

Предполагая, что N имеет большое, но конечное значение, найти y для случая $v_1 < v_c$, выделяя из суммы (11.1.1) член с $j = 0$. Состояние $j = 0$ считать невырожденным. Найти уравнение той части изотермы, для которой $v_1 < v_c$.

Solution

Из (11.1.1), (11.1.2) и (10.2.7') имеем

$$N = \sum_j \frac{1}{\exp(-\alpha + \beta E_j) - 1} = \\ = \frac{1}{\exp(-\alpha + \beta E_0) - 1} + \sum_{j \neq 0} \frac{1}{\exp(-\alpha + \beta E_j) - 1} \tag{11.2.4}$$

Если выбрать $E_0 = 0$ [qто соответствует нижнему пределу интегрирования в (11.1.9)], то выражение (11.2.4) можно представить в виде

$$N = \frac{1}{e^{-\alpha} - 1} + \sum_{j \neq 0} \frac{1}{\exp(-\alpha + \beta E_j) - 1} \tag{11.2.5}$$

Используя тот факт, что здесь первый член в правой части представляет собой число N_0 бозонов на низшем энергетическом уровне, и заменяя суммирование интегрированием, получаем

$$N = N_0 + \frac{v}{v_0} y f'(y). \tag{11.2.6}$$

Применяя соотношение (11.2.3), находим

$$1 = \frac{N_0}{N} + \frac{v_1}{v_c}\frac{y f'(y)}{f'(1)} \tag{11.2.7}$$

При $v_1 > v_c$ значение y должно быть приближенно равно единице. Положим во втором члене правой части соотношения (11.2.7) $y = 1$ и убедимся, что ошибни при этом пренебрежимо малы. Записывая для N_0 выражение

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\alpha} - 1} = \frac{y}{1 - y} \approx \frac{1}{1 - y}, \tag{11.2.8}$$

имеем из соотношения (11.2.7)

$$1 = \frac{1}{N(1 - y)} + \frac{v_1}{v_c} \quad (v_1 < v_c) \tag{11.2.9}$$

или

$$y = 1 - \frac{1}{N}\frac{v_c}{v_c - v_1} \tag{11.2.10}$$

отсюда действительно следует, что $y \to 1$ При $N \to \infty$. С помощью разложений (11.2.1) и (11.2.2) легко оценить величину члена, которым мы пренебрегли.

Подставляя (11.2.10) в (11.1.6), находим, что для ${}_2v_1 < v_2^{\text{в}}$ изотерма описывается уравнением

$$\beta p = \frac{1}{v_0} f(1) \tag{11.2.11}$$

т. е. изотерма горизонтальна.

Заметим также, что

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{v_1}{v_c} \tag{11.2.12}$$

т. е. конечная доля частиц системы находится в низшем энергетическом состоянии. Это явление называется конденсацией Бозе Эйнштейна.

11.3. Используя разложения (11.2.1) и (11.2.2), показать, что на изотерме при $v_1 = v_c$ величина $\partial^n p/\partial v^n$ имеет порядок $N^{(n-2)/3}$ для больших значений N[3].

Solution

При $v_1 \approx v_c$ недостаточно ограничиться только главным членом $2,61 \equiv f'$ (1) в правой части разложения (11.2.2); учитывая первые два члена, вместо соотношения (11.2.9) полунаем

$$N = \frac{1}{-\alpha} + \frac{Nv_1}{v_0}\left[\frac{v_0}{v_c} - 3,54(-\alpha)^{1/2}\right] \tag{11.3.1}$$

так что при $v_1 = v_c$ имеем

$$-\alpha = \left(\frac{3,54Nv_c}{v_0}\right)^{-2/3}$$

Нетрудно показать, что члены, которыми мы пренебрегли в (11.3.1), малы по сравнению с оставшимися. Из (11.1.6) теперь можно найти частные производные от p по α; мы получаем, что производная $\partial p/\partial\alpha$ конечна, а производная $\partial^m p/\partial\alpha^m (m > 1)$ имеет порядок $N^{(2n-1)/3}$. Аналогично из (11.1.7) следует, что производная $\partial^n v_1/\partial\alpha^n$ является величиной порядка $N^{(2n-1)/3}$. Объединяя эти результаты, находим путем прямых вычислений, что $\partial^n p/\partial v_1^n$ является величиной порядка $N^{(n-2)/3}$. Это означает, что изотерма имеет горизонтальную касательную при $v_1 = v_c$.

11.4. Оденить температуру конденсации Бозе - Эйнштейна для идеального газа бозонов с молекулярным весом 4 и плотностью $0,15 \cdot$ cm^{-3} (плотность жидкого гелия) при постоянном объеме.

Solution

Температура перехода определяется соотношениями (10.2.16) и (11.2.3):

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi mk}\left(\frac{\rho}{2,61m}\right)^{2/3} \tag{11.4.1}$$

где ρ - плотность. Иначе можно написать

$$T_c = 115\rho^{2/3}M^{-5/3} \tag{11.4.2}$$

где ρ - плотность, выраженная в г·см $^{-3}$; M - молекулярный вес; температура T_c выражена в кельвинах. Подставляя значения ρ и M, указанные в условиях задачи, находим

$$T_c = 3,2 \text{ K} \tag{11.4.3}$$

Это значение достаточно близко гі λ-точке - температуре, при которой ^{4}He I переходит в ^{4}HeII; поэтому широко распространено предположение о том, что λ-переход в жидком гелии ^{4}He по своей природе действительно связан с конденсацией Бозе Эйннтейна. Помимо других фактов, эксперимент расходится с этой простой теорией в том, что теплоемкость идеального газа бозонов остается конечной при температуре T_c (см. задачу 11.6), в то время как теплоемкость жидкого гелия в λ-точке становится бесконечной .

11.5. Найти на (p, v_1)-диаграмме геометрическое место точек конденсации и доказать, что оно является изэнтропой.

Solution

Искомое геометрическое место получаем из (11.1.6) и (11.1.7), полагая $y = 1$ и исключая β. В результате имеем

$$pv_1^{5/3} = \frac{h^2}{2\pi m} \frac{f(1)}{[f'(1)]^{5/3}}. \tag{11.5.1}$$

Потенциал $q = \beta pv$ связан с $\alpha = \beta\mu, \beta = 1/kT$ и с энтропией S соотношением (ср. задачу 1.20)

$$q = \frac{S}{k} + \alpha N - \beta U \tag{11.5.2}$$

так что для энтропии получаем

$$S = kq - k\alpha N + k\beta U \tag{11.5.3}$$

Как показано в работе [7], свойство сврхтекучести возникает у бовеэйнштейновского газа со слабым взаимодействием между частицами или квазичастицами, хотя и отсутствует у идеального бозе-газа. - Прим. ред.

Для классического идеального газа имеем (см. задачу 3.12)

$$U = \frac{3}{2}pv \tag{11.5.4}$$

применяя выражение (11.1.1), окончательно получаем

$$\frac{S}{kN} = \frac{5}{2}\beta pv_1 - \alpha. \tag{11.5.5}$$

Используя (11.1.6) и (11.1.7), можно записать уравнение (11.5.5) в виде

$$\frac{S}{kN} = \frac{5}{2}\frac{f(y)}{yf'(y)} - \ln y \tag{11.5.6}$$

так что изнтропы являются кривыми $y = \text{const}$. Поскольку кривая, определенная уравнением (11.5.1), также принадлежит к этому классу, она должна быть изэнтропой.

11.6.

Вычислить теплоемкость идеального бозе-газа.

Solution

Пока температура остается выше точки T_c, определяемой выражением (11.4.1), мы имеем для давления выражение

$$p = \frac{kT}{v_0} f(y) = CT^{5/2} f(y) \tag{11.6.1}$$

где

$$C = \left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} k \tag{11.6.2}$$

Энергия в соответствии с (11.5.4) определяется выражением

$$U = \frac{3}{2} CvT^{5/2} f(y) \tag{11.6.3}$$

в то время как удельная теплоемкость $_{\text{d}}$ (в расчете на 'частиду) равна

$$C_V = \frac{1}{N}\frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} v_1 \frac{dp}{dT} \tag{11.6.4}$$

При $T > T_c$ теплоемкость является монотонно убывающей функцией температуры T.
Ниже T_c имеем $y = 1$ и, следовательно,

$$p = CT^{8/2} f(1) \tag{11.6.5}$$

так что

$$C_V = \frac{15}{4} CT^{3/2} v_1 f(1) \tag{11.6.6}$$

Заметим, что в идеальном бозе-газе теплоемкость C_V при низких температурах изменяется пропорционально $T^{3/2}$, тогда нак теплоемкость жидкого гелия пропорциональна T^3; это является еще одной причиной для сомнения в тождественности λ-перехода с конденсацией Бозе - Эйнштейна .

При $T = T_c$ из (11.6.6) и (11.4.1) находим

$$C_V = \frac{15}{4} k \frac{f(1)}{f'(1)} = 1,9k \tag{11.6.7}$$

Из выражения (11.6.4) и поведения давления p (ср. задачу 11.3) следует, что C_V является непрерывной функцией T, в то время нак dC_V/dT испытывает скачок.

11.7. Вычислить долю частид идеального бозе-газа, находящихся на низшем энергетическом уровне, как фуннцию температуры ниже температуры перехода.

Solution

Записывая (11.2.2) и (11.4.1) в виде

$$T_c^{3/2} = \left(\frac{h^2}{2\pi m}\right)_-^{3/8} \frac{1}{v f'(1)} \tag{11.7.1}$$

и объединяя с соотношениями (11.1.7) при $y = 1$ и (10.2.16), находим

$$N_0 = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right], \quad T < T_c \tag{11.7.2}$$

11.8. Показать, что двумерный идеальный газ бозонов не обнаруживает ковденсации Бозе - Эйнштейна.

Solution

В двумерной системе уровни энергии описываются выражением

$$E_j = \frac{h^2}{8mL^2}\left(n_1^2 + n_2^2\right) \tag{11.8.1}$$

где n_i - положительные целые числа.

Вместо выражения (11.1.3) теперь имеем ($v = L^2$ - двумерный объем)

$$dZ = \frac{2\pi m}{h^2} v dE \tag{11.8.2}$$

Выражение (11.1.9) принимает вид

$$q = -\frac{2\pi m}{h^2} v \int_0^\infty \ln\left(1 - e^{\alpha - \beta E}\right) dE \tag{11.8.3}$$

откуда

$$q = \frac{2\pi m}{\beta h^2} v \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{n\alpha}}{n^2} \tag{11.8.4}$$

[1)] См. примечание к вадаче 11.4.- Прим. ред.

так что из (10.2.7') получаем

$$\frac{N}{v} = \frac{2\pi m}{\beta h^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{na}}{n} \tag{11.8.5}$$

Так нак сумма $\sum_{n=1}^{\infty} n^{-1}$ расходится, мы можем разместить в заданном объеме любое число, частиц и ковденсации не произойдет. [Наличие или отсутствие конденсации в идеальном бозе-газе зависит от функции плотности состояний [4].]

13.23.2 Problems about Vapor Condensation

11.9.

Рассмотрим модель [5] пара, состоящего из невзаимодействующих капелек, причем каждая капелька занимает объем W_l, в котором независимо движутся l атомов под действием сглаженного отридательного потенциала $-\chi_l (l = 1, 2, ...)$ п χ_l п W_l изменяются в зависимости от l следующим образом (χ, W_1 постоянные):

$$\chi_l = \frac{l-1}{l}\chi \tag{11.9.1}$$
$$W_l = W_1 l(l-2)/(l-1)$$

Доказать, что свободная энергия f_l капли описывается выражением

$$\exp(-\beta f_l) = \frac{v}{W_1}\frac{\exp(-\beta\chi)}{l!}\left[\frac{W_1}{v_0}\exp(\beta\chi)\right]^l l^{l-2} \tag{11.9.3}$$

Solution

Из теории кановических апсамблей следует, что f_l определяется выражением

$$\exp(-\beta f_l) = \frac{1}{l!}\int \exp(-\beta\varepsilon)\frac{d\Omega}{h^{3l}} \tag{11.9.4}$$

где $d\Omega$ - элемент $6l$-мерного фазового пространства и ε - энергия капли. Как показано в задаче 3.5, интегрирование по импульсам дает множитель $(2\pi m/\beta)^{3l/2}$. При умножении этого выражения на h^{3l} получаем v_0^{-l}, где величина v_0 определена выражением (10.2.16). Чтобы вычислить интеграл по координатам, заметим, что капле нак целому предоставлен полный объем v, но атомы в каждой капле могут двигаться только в объеме W_l. Кроме того, каждый атом в капле дает вклад в свободную энергию в виде множителя $\exp(\beta\chi_\imath)$.

Используя выражения (11.9.1) п (11.9.2), получаем окончательный результат в виде соотношения (11.9.3).

11.10.

а) Пусть α/β - химический потендиал капли из l атомов, рассмотревной в задаче 11.9. Показать справедливость
следующего соотношения для потенциала пара:

$$q = \sum_{l=1}^{\infty} \theta\exp(\alpha_l - \beta f_l) \tag{11.10.1}$$

при

$$\alpha_l = l\alpha \tag{11.10.2}$$

Для рассмотрения данной системы мы должны использовать больпой канонический ансамбль, так как число капелек может изменяться.

б) Показать, что уравнение состояния следует из уравнений

$$p = \frac{e^{-\beta\chi}}{\beta v_1}\sum_l \frac{l^{l-2}}{l!}z^l \tag{11.10.3}$$

$$N = \frac{V}{v_1}e^{-\beta\chi}\sum_l \frac{l^{l-1}}{l!}z^l \tag{11.10.4}$$

где

$$z = \frac{W_1}{v_0}e^{\alpha+\beta\chi} \tag{11.10.5}$$

в) Испольауя соотношение

$$\frac{x^x}{x!} = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{du}{u^{x+1}}e^{xu} \tag{11.10.6}$$

искліочить z.
Кратко обсудить вид изотерм.

Solution

а) Выражение (11.10.1) получается, если мы примем во внимание, что, согласно общим термодинамическим законам реакций, химический потенциал капли, содержащей l атомов, должен быть в l раз больше химического потенциала одного атома α [см. (11.10.2)].
б) Объединяя формулы (11.9.3), (11.10.1) и (11.10.2), получаем

$$q = \frac{V}{v_1} e^{-\beta x} \sum_l \frac{l^{l-2}}{l!} z^l \tag{11.10.7}$$

Тогда уравнение состояния (11.10.3) и (11.10.4) следует из уравнений (10.2.6) и (10.2.7') (см. введение к настоящей главе).
в) Чтобы исключить z, определим величины ξ, η, ζ следующим образом:

$$\xi = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l^{l-2}}{l!} z^l \tag{11.10.8}$$

$$\eta = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l^{l-1}}{l!} z^l \tag{11.10.9}$$

$$\zeta = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l^l}{l!} z^l \tag{11.10.10}$$

Заметим, что

$$\xi = \int_0^z \eta(z) \frac{dz}{z}, \quad \eta = \int_0^z \zeta(z) \frac{dz}{z} \tag{11.10.11}$$

Исшользуя соотнопение (11.10.6), находим

$$1 + \zeta = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{du}{u} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{z e^u}{u} \right)^l \tag{11.10.12}$$

или

$$1 + \zeta = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{du}{u - z e^u} \tag{11.10.13}$$

Полюс u_0, таким образом, удовлетворяет уравнению

$$u_0 = z e^{u_0} \tag{11.10.14}$$

и из соотнопений (11.10.13) и (11.10.14) получаем

$$\zeta = \frac{u_0}{1 - u_0} \tag{11.10.15}$$

Теперь из соотнотений (11.10.11) имеем

$$\eta = \int_0^z \frac{u_0}{1 - u_0} \frac{dz}{z} = \int_0^{u_0} du_0 = u_0 \tag{11.10.16}$$

$$\xi = \int_0^z \frac{u_0}{z} dz = \int_0^{u_0} (1 - u_0)\, du_0 = u_0 - \frac{1}{2} u_0^2 \tag{11.10.17}$$

Далее из (11.10.7), (11.10.4), (11.10.8), (11.10.9), (11.10.16) и (11.10.17) находим, исключая u_0, (точное) уравнение состояния ($v_1 = v/N$)

$$\beta p v_1 = 1 - \frac{1}{2} \frac{W_1}{v_1} e^{\beta x} \tag{11.10.18}$$

Указанный сшособ получения уравнения (11.10.18) пригоден лишь до тех пор, пока ряды для p и N сходятся, а именно до тех пор, пока $z < 1/e$. Записывая выражение (11.10.4) в виде

$$\frac{1}{v_1} = \frac{1}{W_1} e^{-\beta x} \sum_l \frac{l^{l-1}}{l!} z^l \tag{11.10.19}$$

нетрудно заметить го сходство с соотношением (11.1.7). Действительно, используя формулу Стирлинга (см. задачу 2.11)

$$ll \approx l^{l+1/2e^{-l}} \tag{11.10.20}$$

мы видим, что общий член суммы в правой части соотношения (11.10.19) имеет вид (z/e) $^l l^{-3/2}$, подобно члену $y^n n^{-3/2}$ в выражении для производной $f'(y)$, входящей в соотношение (11.1.7). Поэтому можно ожидать, что в данном случае с незначительными изменениями применимы соображения, приведенные в репении задачи 11.2. Изотерма будет описываться уравнением (11.10.18) до тех пор, пока значение v_1 превыпает критический объем v_c, определямый соотношением

$$\frac{1}{v_c} = \frac{e^{-\beta x}}{W_1} \tag{11.10.21}$$

Это соотношение следует из того, что при $z = 1/e$, согласно (11.10.14), $u_0 = 1$, и поэтому в соответствии с (11.10.16) $\eta = 1$; таким образом, соотношение (11.10.21) следует из (11.10.4) и (11.10.9). Аналогично находим, что для $v_1 < v_c$ изотерма будет горизонтальной шри давлении $p = p_c$, которое определяется соотношением

$$p_c = \frac{e^{-\beta \chi}}{2\beta v_1} \tag{11.10.22}$$

11.11.

Используя результаты предыдущей задачи, показать, что среднее число $\langle m_l \rangle$ капелек, состоящих из l атомов, при темпратуре T дается выражением

$$\langle m_l \rangle = N \frac{l^{l-2}}{l!} \eta^{l-1} e^{-l\eta} \tag{11.11.1}$$

в котором величина η является решением уравнения

$$\eta e^{-\eta} = z, \tag{11.11.2}$$

а z датся выражением (11.10.5).

Solution

Из общей теории больших ансамблей следует, что среднее значение величины m_l удовлетворяет уравнению

$$\langle m_l \rangle = \frac{\partial q}{\partial a_l} \tag{11.11.3}$$

Если записать выражение (11.10.7) в виде

$$q = \frac{V}{v_l} e^{-\beta \chi} \sum_l \frac{l^{l-2}}{l!} \left(\frac{v_l}{v_0} e^{-\beta \chi} \right)^l e^{\alpha_l} \tag{11.11.4}$$

то имеем

$$\langle m_t \rangle = \frac{V}{v_1} e^{-\beta \chi} \frac{l^{l-2}}{l!} \dot{z}^l \tag{11.11.5}$$

Заметим попутно, что, объединяя (11.11.5) п (11.10.3), получаем соотношение

$$\beta p v = \sum_l \langle m_l \rangle \tag{11.11.6}$$

которое является следствием нашего предположения об отсутствии взаимодействия между капельками.

Используя (11.10.14), (11.10.16), (11.10.7) и (11.10.9), можно записать выражение (11.11.5) в виде (11.1.11).

Ранее мы показали, что в точке конденсации $\eta = 1$, в то время как $\eta \to 0$ при $v_1 \to \infty$ [ср. соотнотение (11.10.19)], так что η является мерой степени насыщения. Заметим, что при $v_1 \to \infty$

$$\langle m_1 \rangle = N, \quad \langle m_l \rangle = 0, \quad l > 1 \tag{11.11.7}$$

т. е. каждая капля состоит из одного атома!

Даже в точке конденсации, в которой, как это следует из формулы (11.10.20), величина $\langle m_l \rangle$ пропорциональна $l^{-5/2}$, присутствуют в заметном количестве только самые маленькие капельки.

13.23.3 Problems about Hard-Sphere Gas

11.12.

Рассмотрим газ, состоящий из N небольших твердых сфер, взаимодействующих посредством парных сил, имеющих большой радиус действия и плавно меняющихся. Кроме того, будем считать потендиал взаимодействия φ везде отрицательным или равным нулю. Рассмотрим каноническую статистическую сумму для такого газа. Если мы хотим вывести из нев уравнение состояния, нам следует найти ее зависимость от объема. На многих примрах мы видели, что интегрирование по импульсам приводит только к умножению на v_0^{-N} (ср. задачи 3.5 и 11.9); этот множитель может быть опущен, так как он не играет роли в рассматриваемом случае. Для оценки конфигурационной статистической суммы разделим объем v на ячейки объемом Δ, достаточно малые для того, чтобы можно было считать потенциал φ внутри Δ практически постоянным, но вместе с тем достаточно большие, чтобы каждая ячейка содержала большое число частиц. Пусть $\mathbf{r}_i$ - радиус-вектор i-й ячейки и N_i - число частиц в этой ячейке. Если величина δ представляет собой объем твердой сферы и если э (N_i) - объем фазового пространства для N_i таких сфер в объеме Δ, то в одномерном случае имеем для $\omega_i(N_i)$ (см. задачу 9.3)

$$\omega(N_i) = (\Delta - N_i\delta)^{N_i} \tag{11.12.1}$$

Предположим, что это выражение может быть использовано в трехмерном случае. Как показал ван Кампен [6], этого пред См. работу [6].
положения достаточно для рассмотрения конденсации в данной системе.

Написать выражение для канонической суммы Q_N, пренебрегая вкладом от кинетической энергии, в виде суммы по конфигурациям N_i, т. . по наборам чисел N_i:

$$Q_N = \sum \exp \Phi\{N_i\} \tag{11.12.2}$$

Дать выражение для $\Phi\{N_i\}$.
Используя стандартную продедуру статистической механики (см. задачу 2.11), оценить сумму по конфигурациям путем нахождения наибольшего члена. Найти условие, которому отвечает конфигурация, соответствующая этому максимальному значению Φ, обозначаемому через Φ_s.

Предполагая, что плотность однородна, показать, что Φ_s определяется соотношением

$$\Phi_s = N \ln \frac{v - N\delta}{N} + N - \frac{1}{2}\beta\varphi_0 \frac{N^2}{v} \tag{11.12.3}$$

при

$$\varphi_0 = \sum_j \varphi_{ij}\Delta = \int \varphi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \tag{11.12.4}$$

где мы предположили, что силы взаимодействия являются центральными силами

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(r) \tag{11.12.5}$$

и

$$\varphi_{ij} = \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \tag{11.12.6}$$

Вывести уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\beta p = \frac{N}{v - N\delta} + \frac{1}{2}\beta\varphi_0 \frac{N^2}{v^2} \tag{11.12.7}$$

и обсудить результат, сравнивая уравнение (11.12.7) с обычной формой уравнения Ван-дер-Ваальса.

Solution

Заметим пржде всего, что величины N_i должны удовлетворять условию

$$\sum_i N_i = N \tag{11.12.8}$$

и что энергия заданной нонфигурации $\{N_i\}$ равна

$$\frac{1}{2}\sum_{ij} \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) N_i N_j = \frac{1}{2}\sum_{ij} \varphi_{ij} N_i N_j \tag{11.12.9}$$

Поэтому статистическая сумма будет равна

$$Q_N = \frac{1}{N!}\left(\sum \frac{N!}{\prod_i N_i!}\right)\left[\prod_i \omega\left(N_i\right)\right]\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\sum_{ij}\varphi_{ij}N_iN_j\right) \tag{11.12.10}$$

Это выраженпе имеет тот же вид, что и (11.12.2), и суммирование здесь производится по всем конфигурациям, удовлетворяющим условию (11.12.8). Функция $\{N_i\}$ в соотнопении (11.12.2) тогда дается выражением

$$\Phi\left\{N_i\right\} = \sum_i \left[N_i \ln\left(\Delta - N_i\delta\right) - N_i \ln N_i + N_i\right] - \frac{1}{2}\beta\sum_{ij}\varphi_{ij}N_iN_j \tag{11.12.11}$$

при получении которого использованы выражение (11.12.1) и формула Стирлинга для факториалов.

Макспмальный член в выражении (11.12.10) прп N_i, удовлетворяющих условию (11.12.8), находим обычным путем - варьируя значения N_i и для учета вспомогательного условия пспользуя множитель Лагранжа γ, который должен быть определен из устовия (11.12.8). Результат имеет вид

$$\ln\frac{\Delta - N_i\delta}{N_i} - \frac{N_i\delta}{\Delta - N_i\delta} - \beta\sum_j \varphi_{ij}N_i = \gamma \tag{11.12.12}$$

Если плотность однородна, можно положить

$$N_i = \frac{N\Delta}{v}. \tag{11.12.13}$$

Если множитель γ задается соотношением

$$\ln\frac{v - N\delta}{N} - \frac{N\delta}{v - N\delta} - \beta\varphi_0\frac{N}{v} = \gamma \tag{11.12.14}$$

где φ_0 определяется выражением (11.12.4), все уравнения (11.12.12) удовлетворяются. Это значит, что выражение (11.12.13) является возможным решением уравнения (11.12.12) п что состояния с однородной плотностью являются термодинамическими состояниями, так как они обеспечивают стационарность статистической суммы Q_N. Остается определить, являются ли эти состояния устойчивыми, метастабильными или неустойчивыми. Подставляя (11.12.13) в (11.12.11), получаем соотношение (11.12.3).

Если значение Φ_s, заданное выражением (11.12.3), является абсолютным максимумом, имеем $Q_N = \exp\Phi_s$ п свободная энергия F задается соотношением $-\beta F = \Phi_s$; тогда давлние p опредляется дифференцированием по v, откуда следут уравнение
(11.12.7). Это уравнение можно записать в виде

$$\beta\left(p - \frac{1}{2}\varphi_0\frac{N^2}{v^2}\right)(v - N\delta) = N \tag{11.12.15}$$

т. е. в обычной вандерваальсовской форме. В него входят член, учитывающий ограниченность доступного частицам объема, и член, обусловленный силіами притяжения (потенциал φ_0 отрицателен); величина $-\varphi_0/2$ представляет работу, которую должна совершить частида по преодолению притяжения других частиц, чтобы достичь границы.

11.13. Рассмотрим функцию

$$f(n) = n\ln\frac{1-n}{n} - \frac{1}{2}\beta\varphi_0 n^2 \tag{11.13.1}$$

которую можно связать с функцией Φ_s, определяемой соотношением (11.12.3), положив в последнем $\delta = 1$ и $n = N/v$.

а) Доказать следующую лемму: Если A - действительная симметричная матрица вида

$$A_{ij} = a_i\delta_{ij} - b_{ij}, \quad b_{ij} = b_{ji} > 0 \tag{11.13.2}$$

то она является положительно определенной, если

$$a_i > \sum_i b_{ij} \tag{11.13.3}$$

для всх i. Доказать также, что матрица A не является положительно определенной, если

$$a_i < \sum_j b_{ij}$$

для всех i.

б) Применяя результат п. «а», шоказать, что если производная $f''(n)$ отрицательна, то выражние (11.12.3) соответствует (относительному) максимуму величины Φ и не соответствует ему, когда пропзводная $f''(n)$ положительна.

в) Показать, что условие, которому долонна удовлетворять величина β, чтобы производная $f''(n)$ была всегда отрицательной, имеет вид

$$-\beta\varphi_0 < \frac{27}{4} \tag{11.13.4}$$

и показать, что максимум является абсолютным. Обсудить условие (11.13.4), налагаемое на β.

Solution

Записывая $n = N/v$ и пспользуя единицы, в которых $\delta = 1$, так что $0 < n < 1$, получаем $\Phi_s = vf(n)$, где функция f задается выражением (11.13.1). Уравнение (11.12.14) для γ тогда имеет вид

$$f'(n) = \gamma \tag{11.13.5}$$

где

$$f'(n) = \ln\frac{1-n}{n} - \frac{n}{1-n} - \beta\varphi_0 n \tag{11.13.6}$$

В дальнейшем нам также понадобится величина $f''(n)$, выражение для которой имеет вид

$$\varphi''(n) = -\frac{1}{n(1-n)^2} - \beta\varphi_0 \tag{11.13.7}$$

а) Чтобы доказать требуемое утверждение, обозначим через λ собственное значение, а через $\{x_i\}$ соответствующий собственный вектор матрицы A, так что

$$\lambda x_i = \sum_j A_{ij}x_j = a_i x_i - \sum_j b_{ij}x_j \tag{11.13.8}$$

Пусть x_1 - компонента вектора $\{x_i\}$ с наибольшей абсолютной величиной; выберем произвольный множитель для всех x_i, такой, чтобы компонента x_1 была вещественной положительной величиной. Из соотношения (11.13.3) тогда следует, что

$$(a_1 - \lambda)\, x_1 = \sum_j b_{ij}x_{ij} < x_1 \sum b_{ij} < x_1 a_1 \tag{11.13.9}$$

Следовательно, каждое собственное значение положительно и матрида A - положительно определенная.

С другой стороны, если рассмотреть вектор $\{1, 1, ..., 1\} \equiv \equiv \{y_i\}$, видно, что $\sum\limits_{ij} y_i A_{ij} y_j < 0$, если $a_i < \sum\limits_j b_{ij}$ для всех i.

б) Чтобы узнать, дает ли решение максимум функции Φ, построим матрицу из вторых производных

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial N_i \partial N_j} = -\left[\delta_{ij}\frac{\Delta^2}{N_i\,(\Delta - N_i)^2} + \beta\varphi_{ij}\right] \tag{11.13.10}$$

или, если рассматривается случай однородной плотности,

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial N_i \partial N_j} = -\frac{\delta_{ij}}{n(1-n)^2\Delta} + \beta\varphi_{ij} \tag{11.13.11}$$

Чтобы эта матрица была отрицательно определенной и соотверственно решение приводило к (относительному) максимуму, а следовательно, к устойчивому (или по крайней мере к метастабильному) трмодинамическому состоянию, должно выполняться условие

$$\frac{1}{n(1-n)^2\Delta} > -\beta\sum_j \varphi_{ij} = -\frac{\beta\varphi_0}{\Delta}. \tag{11.13.12}$$

Очевидно, последнее условие выполняется, если производная $f''(n)$ отридательна. С другой стороны, если производная $f''(n)$ положительна, то выполняется условие второй части леммы, и решение не отвечает максимуму; соответствующее термодинамическое состояние неустойчиво.

в) Из выражения (11.13.7) сразу следует, что производная $f''(n)$ имсет максимум при $n = 1/3$, равный $-27/4 - \beta\varphi_0$, откуда вытекает условие (11.13.4). С помощью аналогичных расчетов получаем также

$$\frac{\Delta^2}{N_i\,(\Delta - N_i)^2} \geqslant \frac{27}{4\Delta} \tag{11.13.13}$$

так что матрида (11.13.10) является отрицательно определенной для любой конфигурацип $\{N_i\}$. Таким образом, график функции $\Phi\{N_i\}$ является выпуклым и может иметь только один максимум. Если выполняется неравенство (11.13.4), то устойчивым будет состояние с однородной плотностью.

В предыдущей задаче мы установили связь между уравнением (11.12.7) п уравнением состояния Ван-дер-Ваальса. Выражая постоянные Ван-дер Ваальса a и b терез наши параметры, получаем

$$a = -\frac{1}{2}\varphi_0 N^2, \quad b = N\delta \tag{11.13.14}$$

и условие (11.13.4) принимает вид

$$\beta < \beta_c \text{ или } T > T_c, \tag{11.13.15}$$

где критическая температура T_c удовлетворяет соотношению Вандер-Ваальса

$$NkT_c = \frac{8a}{27b} \tag{11.13.16}$$

Это значит, что состояние с однородной плотностью является устойчивым состоянием нри температуре выше критической. Область температур ниже T_c рассматривается в следующих двух задачах.

11.14. Рассмотрим температуры, для которых условие (11.13.4) не удовлетворяется. Введем теперь плотность, зависящую от координат $n(\mathbf{r})$, так что Φ становится функционалом от $n(\mathbf{r})$. Предположим, что n (r) меняется достаточно медленно, так что разность $n(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}')$ может быть разложена по степеням $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$. Показать, что Φ достигает максимума, если n (r) удовлетворяет уравнению;

$$f'(n) - \frac{1}{2}\beta\varphi_2 \nabla^2 n = \gamma \tag{11.14.1}$$

тде γ - множитель агранжа п

$$\varphi_2 = \frac{1}{3}\int r^2 \varphi(r) d_1^3 \mathbf{r} \tag{11.14.2}$$

Предположим теперь, что n (r) зависит только от одной координаты x, так что уравнение (11.14.1) принимает вид

$$-\frac{1}{2}\beta\varphi_2 \frac{d^2 n}{dx^2} = -f'(n) + \gamma \tag{11.14.3}$$

Заметим, что, рассматривая x как временную координату, это уравнение можно интерпретировать как уравнение движения классической точечной массы с координатой n и массой $-^{1/2}\beta\varphi_2\,(\varphi_2 < 0)$, движущейся под действием потенциала:

$$\psi(n) = f(n) - \gamma n \tag{11.14.4}$$

Доказать, что производная $f'(n)$ имеет один максимум и один минимум в области $0 < n < 1$. Рассмотреть значение γ, лежащее между этими двумя кстремумами (см. фиг. 11.14.1), и найти:

• два решения уравнения (11.14.3) при $n(x) = \text{const}$;

• решение при $n = n_{\text{I}}$, когда $x \to -\infty$, и при $n = n_{\text{II}} \neq n_{\text{I}}$ когда $x \to +\infty$. Доказать, что это последнее решение возможно только при использовании правила равных площадей Максвелла.

Solution

Если плотность зависит от координат, так что мы можем записать

$$N_i = n(\mathbf{r})\Delta \tag{11.14.5}$$

то вместо выражения (11.12.11) получаем

$$\Phi\{n(\mathbf{r})\} = \int n(\mathbf{r}) \left[\ln \frac{1 - n(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} + 1\right] d^3\mathbf{r} - \\ -\frac{1}{2}\beta \iint \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')\, d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \tag{11.14.6}$$

тогда как условие (11.12.8) принимает вид

$$\int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N \tag{11.14.7}$$

Уравнение (11.14.6) может быть записано в виде

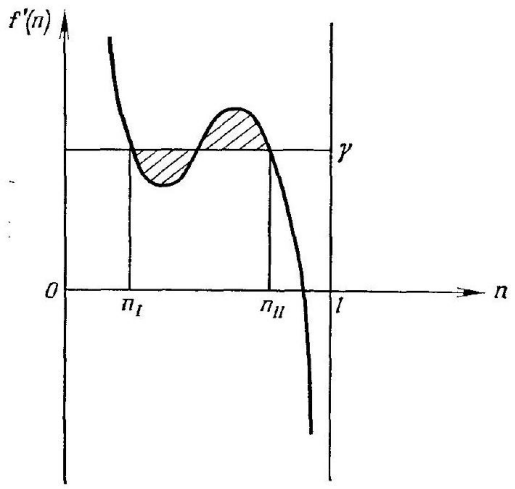
$$\Phi\{n(\mathbf{r})\} = \int f(n) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{4}\beta \iint \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left[n(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}')\right]^2 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \tag{11.14.8}$$

тде величина $f(n)$ задается выражением (11.13.1).
Чтобы найти экстремум, вычислим функциональную производную и учтем условие (11.14.7) с помощью множителя Лагранжа; в результате получим

$$f'(n) + \beta \int \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [n(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}')] d^3\mathbf{r}' = \gamma \tag{11.14.9}$$

Если $n(\mathbf{r})$ меняется достаточно медленно, так что можно разложить разность $n(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}')$, то уравнение (11.14.9) приводит
к результату (11.14.1). Если затем предположить, что $n(\mathbf{r})$ зависит только от x, то получим уравнение (11.14.3).

В предыдущей задаче мы рассмотрели некоторые свойства Функции $f(n)$ и показали, что производная $f''(n)$ имеет один экстремум при $n = 1/3$ п пто, если условие (11.13.4) не выполняется, эта производная положительна в некоторой области значений n. Так как $f''(n)$ имеет отрицательное значение для $n = 0$ и $n = 1$, мы доказали, что поведение производной $f'(n)$ соответствует



Фиг. 11.14.1.
фиг. 11.14.1 и, следовательно, поведение функции $\psi(n)$, задаваемой выражением (11.14.4), соответствует фиг. 11.14.2.

Отсюда следует, что если $n = n_{\mathrm{I}} = \text{const}$ или $n = n_{\mathrm{II}} = \text{const}$, то $d^2n/dx^2 = 0$, так как эти значения соответствуют максимумам Жункции $\psi(n)$. Следовательно, эти два значения n соответствуют состоянию с однородной плотностью.

Чтобы найти решение при $n = n_{\mathrm{I}}$, когда $x \to -\infty$, и при $n = n_{\mathrm{II}}$, когда $x \to +\infty$, рассмотрим подробнее уравнение (11.14.3). Мы видим, что искомое решение возможно, только если «частица», первоначально находившаяся в покое в вершине первого «пшка потенциала» ($n = n_{\mathrm{I}}$), «движется» к другому «пику» и останавливается в его вершине ($n = n_{\mathrm{II}}$). Из используемой здесь аналотии следует, что это возможно, только если оба пика имеют одну и ту же «высоту", или

$$\psi(n_{\mathrm{I}}) = \psi(n_{\mathrm{II}}) \tag{11.14.10}$$

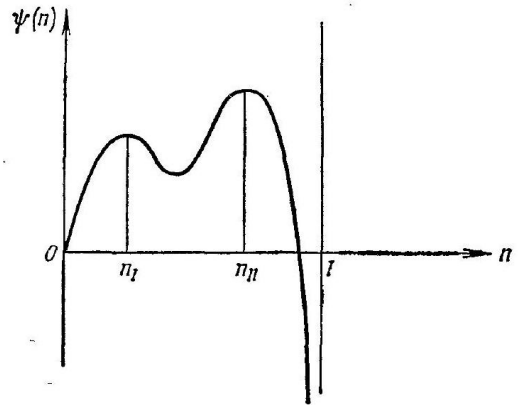
Это соотношение представляет собой уравнение для γ. Таким образом, существует только одно решение $\gamma = \gamma_0$, такое, что

$$f(n_{\mathrm{I}}) - f(n_{\mathrm{II}}) = \gamma_0 (n_{\mathrm{I}} - n_{\mathrm{II}}) \tag{11.14.11}$$

или

$$\int_{n_{\mathrm{I}}}^{n_{\mathrm{II}}} f'(n) dn = \gamma_0 (n_{\mathrm{II}} - n_{\mathrm{I}}) \tag{11.14.12}$$

Согласно последнему соотнопению, для нахождения γ_0 следует применить правило равных площадей к графику функции $f'(n)$;



Фиг. 11.14.2.

две заштрихованные площади на фиг. 11.14.1 должны быть равны. Это условие означает, что давление p одинаково для n_{I} и n_{II}, поскольку в случае однородной плотности мы имеем $\Phi_s = vf(n)$. Таким образом,

$$\beta p = \frac{\partial \Phi_s}{\partial v} = f(n) - nf'(n) = f(n) - \gamma n = \psi(n) \tag{11.14.13}$$

где использовано то обстоятельство, что в случае однородной плотности $f'(n) = \gamma$. Равенство $\psi(n_{\mathrm{I}}) = \psi(n_{\mathrm{II}})$, таким образом, означает, что $p_{\mathrm{I}} = p_{\mathrm{II}}$ [ср. соотношение (7.3.1)].

11.15. Для заданных значений полного объема v пи полного числа частиц N найти, в какой части пространства плотность частиц имеет значения n_{I} и n_{II}, введенные в предыдущей задаче; шереходной областью пренебречь. Дать выражение для свободной энергии такого неоднороднюго состояния с двумя плотностями, пренебрегая свободной энергией переходной области.

Доказать, что давление имеет одинаковое значение для всех состояний с двумя плотностями. Доказать также, что такое состояние имеет меньшую свободную эннергию, чем состояние с однородной плотностью при тех же N п β^1).

Solution

Пусть v_{I} (или v_{II}) - объем, занятый частицами с плотностью n_{I} (или n_{II}). Пренебрегая обтемом переходной области, имеем

$$v_{\mathrm{I}} > 0, \quad v_{\mathrm{II}} > 0, \quad v_{\mathrm{I}} + v_{\mathrm{II}} = v \tag{11.15.1}$$

Условие (11.15.1) выполняется при одном и том же значении $\gamma = \gamma_0$ для любого v_{I} (см. фиг. 11.15.1). Число частид удовлетворяет условию

$$N = n_1 v_{\mathrm{I}} + n_{\mathrm{II}} v_{\mathrm{II}} \tag{11.15.2}$$

так что для всех значений N/O в области

$$n_{\mathrm{I}} < \frac{N}{v} < n_{\mathrm{II}} \tag{11.15.3}$$

существует состояние с двумя плотностями. Плотности n_{I} и n_{II} определяются, как мы видели, условиями

$$f'(n_1) = f'(n_{II}) \tag{11.15.4}$$

и

$$f(n_{\mathrm{I}}) - n_{\mathrm{I}} f'(n_{\mathrm{I}}) = f(n_{\mathrm{II}}) - n_{\mathrm{II}} f'(n_{\mathrm{II}}) \tag{11.15.5}$$

Из выражения (11.14.8) следует, что, пренебрегая переходной областью, имеем для свободной энергии

$$-\beta F = \Phi\{n\} = v_{\mathrm{I}} f(n_{\mathrm{I}}) + v_{\mathrm{II}} f(n_{\mathrm{II}}) \tag{11.15.6}$$

итіи

$$F = F_{\mathrm{I}} + F_{\mathrm{II}} \tag{11.15.7}$$

для давления получаем выражение

$$\beta p = \frac{\partial \Phi}{\partial v} = \frac{\partial v_{\mathrm{I}}}{\partial v} p_{\mathrm{I}} + \frac{\partial v_{\mathrm{II}}}{\partial v} p_{\mathrm{II}} = \beta p_{\mathrm{I}} \quad (= \beta p_{\mathrm{II}}) \tag{11.15.8}$$

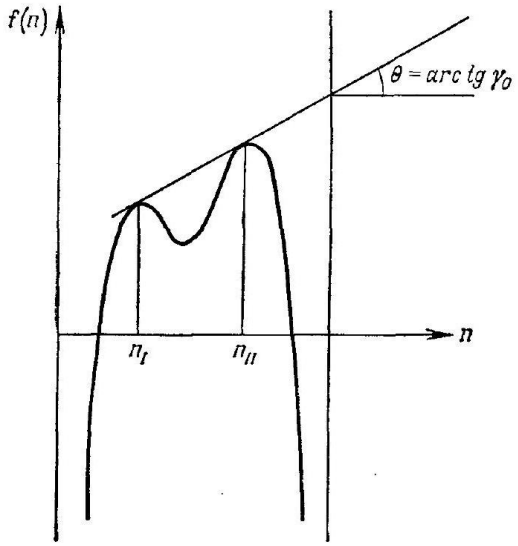
которое доказывает, что давление одинаково для всех состояний с двумя плотностями.

Чтобы доказать, что для всех значений N/v, удовлетворяющих условию (11.15.3), свободная энергия состояния с двумя плотностями больше свободной энергии состояния с однородной плотностью с теми же N пи β, следует доказать, что

$$v_{\mathrm{I}} f\left(n_{\mathrm{I}}\right)+v_{\mathrm{II}} f\left(n_{\mathrm{II}}\right)>v f\left(\frac{v_{\mathrm{I}} n_{\mathrm{I}}+v_{\mathrm{II}} n_{\mathrm{II}}}{v}\right) \tag{11.15.9}$$

• Другие характеристики неустойчивого состояния с однородной плотностью исследуются в задаче 7.2, п. «д».
или что на графике зависимости $f(n)$ от n (фиг. 11.15.1) прямая, касающаяся кривой в двух точках, лежит выше этой кривой, как это, очевидно, имеет место.

В заключение заметим, что в задачах 11.12 - 11.15 содержится (шриближенный) вывод изотермы Ван-дер-Ваальса, вълючая горизонтальную часть. Рассмотрение является приближенным, хотя



Фиг. 11.15.1.

его можно провести и строго [6]. Однако в нем учитываются только дальнодействующие силы притяжения, хотя реальные силы взаимодействия между атомами обычно являются короткодействующими.

Цитированная литература

• ter Haar D., Elements of Thermostatistics, New York, 1966.
• Opechowski W., Physica, 4, 722 (1937).
• ter Haar D., Proc. Roy. Soc., A212, 552 (1952).
• Landsberg P.T., Thermodynamics, New York, 1961, Appendix D.
• Wergeland H., Avhandl. Norske Videnskaps-Akad. Oslo, Mat.-Naturv. Kl., No. 11 (1943).
• van Kampen N. G., Phys. Rev., 135, A362 (1964).
7*. Боголюбов Н. Н., Изв. АН СССР, сер. физич., 11, № 1, 77 (1947).
8*. Боголюбов Н. Н., Избранные труды в трех томах, т. 2, Киев, 1970.

13.24 Problems on Cooperative Phenomena

12.1.

В соответствии с нашими целями определим ферромагнетик как решетку, в которой расположены спины. В настоящей главе нас особенно будут интересовать две модели ферромагнетиков модель Изинга и модель Гейзенберга. В общем случае мы можем записать гамильтониан взаимодействия между спинами в виде

$$H=-2 \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{g}}\left[I_x(\mathbf{f}-\mathbf{g}) S_{\mathbf{f}}^x S_{\mathbf{g}}^x+I_y(\mathbf{f}-\mathbf{g}) S_{\mathbf{f}}^y S_{\mathbf{g}}^y+I_z(\mathbf{f}-\mathbf{g}) S_{\mathbf{f}}^z S_{\mathbf{g}}^z\right] \tag{12.1.1}$$

где I и g - радиус-векторы узлов решетки, $S_{\mathrm{f}}^x, S_{\mathrm{f}}^y, S_{\mathrm{f}}^z$ - компоненты вектора спина $\mathbf{S}_{\mathbf{f}}$, соответствующего $\mathbf{f}$-му узлу решетки (мы выражаем все спины в единицах $\hbar$), и $I_i(\mathbf{f}-\mathbf{g})$ - компоневта обменного интеграла I, зависящего только от разности $\mathbf{f}-\mathbf{g}$.

Модель Изинга в простейшей форме получается, если положить

$$I_z(\mathbf{f}-\mathbf{g}) = \begin{cases} I_x(\mathbf{f}-\mathbf{g}) = I_y(\mathbf{f}-\mathbf{g}) = 0, \\ I, \text{ если } \mathbf{f} \text{ и } \mathbf{g} - \text{ ближайшие соседи}, \\ 0 \text{ в шротивном случае} \end{cases} \tag{12.1.3}$$

и предшоложить, что частицы имеют спин $^{1/2}$, т. е. S_{f}^z принимает только значения, равные $+1/2$ и $-1/2$.

Модель Гейзенберга в простейшей изотрошной форме получается, если положить

$$I_x = I_y = I_z = I(\mathbf{f}-\mathbf{g}) \tag{12.1.4}$$

так что гамильтониан (12.1.1) принимает вид

$$H = -2\sum_{\mathbf{f},\mathbf{g}} I(\mathbf{f}-\mathbf{g})\,(\mathbf{S_f}\cdot\mathbf{S_g}) \tag{12.1.5}$$

В присутствии внешнего магнитного поля (с индукцией B) мы должны вместо выражения (12.1.5) написать

$$H = -g\mu_B\sum_{\mathbf{f}}(\mathbf{B}\cdot\mathbf{S_f}) - 2\sum_{\mathbf{f},\mathbf{g}} I(\mathbf{f}-\mathbf{g})\,(\mathbf{S_f}\cdot\mathbf{S_g}) \tag{12.1.6}$$

См. работы [1-3]. (См. тажже [4, 5].- Прим. перев.)

• D. ter Haar, Department of Theoretical Physics, University of Oxford, Oxford.

где μ_B - магнетон Бора, g — фактор Ланде и поле считается однородным.

Простейший способ дальнейшего исследования состоит в использовании приближения молекулярного поля. В этом приближении прежде всего гамильтониан (12.1.6) записывается в виде

$$H = -g\mu_B\sum_{\mathbf{f}}\left[\mathbf{S_l}\cdot\left(\mathbf{B}+\frac{2}{g\mu_B}\sum_{\mathbf{g}} I(\mathbf{f}-\mathbf{g})\mathbf{S_g}\right)\right] \tag{12.1.7}$$

Затем операторы $\mathbf{S}_g$ в сумме по g заменяются средним значением $\langle S\rangle$, которое не должно зависеть от g в силу транслядионной инвариантности. Из выражения (12.1.7) видно, что внешнее поле при этом заменяется эффективным полем

$$\mathbf{B}_{\partial\ \Phi\ } = \mathbf{B} + \mathbf{B}'_q \tag{12.1.8}$$

где $\mathbf{B}'$ - так называемое молекулярное поле.

Чтобы найти поведение системы, необходимо изучить сначала поведение магнитного диполя с моментом $\boldsymbol{\mu}$ во внешнем поле $\mathbf{B}$, где энергия диполя равна - $(\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B})$. Показать, что среднее значение момента при заданной температуре равно

$$\langle\mu\rangle = \mu\left(\operatorname{cth} z - \frac{1}{z}\right) \tag{12.1.9}$$

где

$$z = \beta\mu B \tag{12.1.10}$$

Решение

Энергия диполя равна

$$H = -(\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}) \tag{12.1.11}$$

и среднее значение μ в направлении шоля B дается выражением

$$\langle\mu\rangle = \frac{\int e^{-\beta H}\mu\cos\theta d\cos\theta}{\int e^{-\beta H} d\cos\theta} \tag{12.1.12}$$

где θ - угол между направлениями μ и B. Это приводит к выражению (12.1.9).

При высоких температурах фуннйия Ланжевена $\operatorname{cth} z - 1/z$ ведет себя как $z/3$, и поэтому

$$\langle\mu\rangle \sim \frac{\mu^2 B}{3kT} \quad (z \ll 1) \tag{12.1.13}$$

в то время как при низких температурах

$$\langle\mu\rangle \sim \mu \quad (z \gg 1) \tag{12.1.14}$$

12.2. Частица со спином $-S$ в магнитном поле B имеет следующие уровни энергии:

$$E_M = -g\mu_B BM, \quad M = -S, ..., +S \tag{12.2.1}$$

Пренебрегая всеми другими эффектами, показать, что выражение для статистической суммы Z имеет вид

$$Z = \frac{\mathrm{sh}(2S+1)z}{\mathrm{sh}\, z} \tag{12.2.2}$$

где теперь

$$z = \frac{1}{2}\beta g \mu_B B \tag{12.2.3}$$

Используя выражение (12.2.2), найти средний магнитный момент частицы.

Solution

Выражение для статистической суммы (12.2.2) следует непосредственно из ее определения

$$Z = \sum_M \exp\left(\beta g \mu_B B M\right) \tag{12.2.4}$$

Средний магнитный момент определяется выражением

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial B} = g\mu_B S B_S(z) \tag{12.2.5}$$

где функчия Бриллюэна B_{S} имеет вид

$$B_S(z) = \frac{2S+1}{2S}\,\mathrm{cth}[(2S+1)z] - \frac{1}{2S}\,\mathrm{cth}\, z \tag{12.2.6}$$

При высоких температурах ($z \ll 1$)

$$B_{\mathrm{S}}(z) \sim \frac{2}{3}(S+1)z \tag{12.2.7}$$

так что

$$\langle \mu \rangle \sim \frac{S(S+1)g^2\mu_B^2}{3kT} B \tag{12.2.8}$$

Это выражение совпадает с выражением (12.1.13), если принять во внимание, что величина $S(S+1)g^2\mu_B^2$ является квантовомеханическим эквивалентом классической величины μ^2.

12.3. Используя приближение молекулярного поля, найти среднюю намагниченность $\langle M \rangle$ ферромагнетика со спином 1/2.

а) Показать, что в рассматриваемом приближении существует точка перехода, или точка Кюри T_C, такая, что в пределе $B \to 0$ значение $\langle M \rangle = 0$ является единственным в области $T > T_C$, в то время как при $T < T_C$ величина $\langle M \rangle$ может быть и отличной от нуля. Если $\langle M \rangle \neq 0$ в пределе $B \to 0$, то говорят, что вещество обладает спонтанной намагніченностью. Найти выражение для T_C[1]).

• Термины «температура (точка) перехода» и «температура (точка) Кюри» в настоящей главе ислользуются как синонимы.

б) Определить поведение средней спонтанной намагниченности вблизи T_C.

в) Определить поведение средней спонтанной намагниченности в низкотемпературной области.

г) Определить восприимчивость $\langle M \rangle / B$ при| очень высоких температурах.

Solution

Вместо гамильтониана (12.1.1) имеем теперь

$$H = -\left(\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_{\partial \Phi \phi}\right) \tag{12.3.1}$$

где магнитный момент $\mathbf{M}$ всей системы равен

$$\mathbf{M} = g\mu_B \sum_{\mathbf{f}} \mathbf{S_r} \tag{12.3.2}$$

и

$$\mathbf{B}_{\partial\phi\phi} = \mathbf{B} + \frac{2}{g\mu_B}\langle \mathbf{S} \rangle \sum_{\mathbf{g}} I(\mathbf{g}) \tag{12.3.3}$$

Из выражений (12.2.5) и (12.2.6) получаем для системы из N частид со спином 1/2

$$\langle M \rangle = N g \mu_B \langle S \rangle \tag{12.3.4}$$

или

$$\langle M\rangle = \frac{1}{2}Ng\mu_B \text{ th } \left(\frac{1}{2}\beta g\mu_B B_{\text{эфф}}\right) \tag{12.3.5}$$

Следовательно, из уравнений (12.3.4) и (12.3.3) приходим к следующему неявному уравнению для $\langle M\rangle$:

$$\langle M\rangle = \frac{1}{2}Ng\mu_B \text{ th } \left[\frac{1}{2}\beta g\mu_B(B + q\langle M\rangle)\right] \tag{12.3.6}$$

где

$$q = \frac{2\sum\limits_{\mathbf{g}} I(\text{ g})}{N\left(g\mu_B\right)^2} \tag{12.3.7}$$

а) Чтобы найти температуру Кюри, нужно решить уравнение (12.3.6) для случая $B = 0$, а именно

$$\frac{\langle M\rangle}{M_0} = \text{th}\left[\frac{\sum\limits_{\text{g}} I(\text{ g})}{2kT}\frac{\langle M\rangle}{M_0}\right] \tag{12.3.8}$$

где $M_0 = 1/2Ng\mu_B$ - намагниченность при $T = 0$. Заметим прежде всего, что значение $\langle M\rangle = 0$ всегда является решением уравнения (12.3.8). Далее, рассмотрим величину

$$y = \frac{\langle M\rangle}{M_0}$$

Очевидно, что график зависимости y от $\langle M\rangle/M_0$ представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным единице, тогда как тангенс угла наклона касательной к построенной в тех же координатах кривой

$$y = \text{th}\left[\frac{\sum\limits_{g} I(\text{ g})}{2kT}\frac{\langle M\rangle}{M_0}\right]$$

в начале координат равен $\sum\limits_{g} I(\text{ g})/2kT$. Но, так как последняя кривая является выпуклой, решение $\langle M\rangle = 0$ будет единственным, пока выполняется условие

$$kT > \frac{1}{2}\sum_{\text{g}} I(\text{ g}) \tag{12.3.9}$$

Однако ниже температуры T_C, определяемой выражением

$$T_C = \frac{\sum\limits_{\mathbf{g}} I(\text{ g})}{2k} \tag{12.3.10}$$

будет, кроме того, существовать отличное от нуля решение уравнения (12.3.8). Вычисляя свободную энергию (ср. задачу 12.4), можно показать, что это решение соответствует равновесию; таким образом, система обладает спонтанной намагниченностью ниже температуры Кюри T_C.
б) В левой окрестности точки T_C величина $\langle M\rangle$ мала, так что можно разложить гиперболический тангенс в уравнении (12.3.8) :

$$\frac{\langle M\rangle}{M_0} = \frac{T_C}{T}\frac{\langle M\rangle}{M_0} - \frac{T_C^3\langle M\rangle^3}{T^3M_0^3} + \ldots \tag{12.3.11}$$

используя далее, что $T \approx T_C$ и $\langle M\rangle \approx 0$, шолучаем.

$$\langle M\rangle = M_0\left(\frac{T_C - T}{T_C}\right)^{1/2} \tag{12.3.12}$$

в) При $T \to 0$ величина $\langle M\rangle$ стремится к M_0. Разлагая гиперболический тангенс при больших значениях аргумента, находим

$$\langle M\rangle = M_0\left[1 - 2\exp\left(-\frac{T_C}{T}\right)\right] \tag{12.3.13}$$

в то время как экспериментально установлено, что $M_0 - \langle M\rangle$ ведет себя как $T^{3/2}$.
г) При температурах выше T_C спонтанная намагниченность отсутствует. При $T \gg T_C$ можно разложить гиперболический тангенс в уравнении (12.3.6); тогда

$$\frac{\langle M\rangle}{M_0} = \frac{g\mu_B B}{2kT} + \frac{T_C}{T}\frac{\langle M\rangle}{M_0} + \ldots \tag{12.3.14}$$

л

$$\frac{\langle M\rangle}{M_0} = \frac{g\mu_B B}{2k\,(T - T_C)} \tag{12.3.15}$$

откуда для восприимчивости в расчете на один спин $\chi = \langle M\rangle / BN$ получается так называемый закон Кюри - Вейсса

$$\chi = \frac{(1/2g\mu_B)^2}{k\,(T - T_C)} \tag{12.3.16}$$

12.4. Ферромагнетик Изинга содержит N частиц со спином 1/2. Пусть $N_+\,(N_-)$- число спинов с z-компонентой $+1/2(-1/2)$, и пусть спины, направленные вверх и внчз, распределены по решетке случайным образом. Пусть величина

$$R = \frac{N_+ - N_-}{N} \tag{12.4.1}$$

является параметром порядка. Показать, что энтропия и внутренняя энергия даются соотношениями

$$\begin{aligned} S = &- kN\left\{\left[\frac{1}{2}(1+R)\ln\left[\frac{1}{2}(1+R)\right]+\right.\right. \\ &\left.\left.+\frac{1}{2}(1-R)\ln\left[\frac{1}{2}(1-R)\right]\right\}\right. \end{aligned} \tag{12.4.2}$$

$$E = -\frac{1}{4}zINR^2 \tag{12.4.3}$$

где z - координационное число, т. е. число ближайших соседей на спин.
Найти равновесное значение R, минимизируя свободную энергию по R.

Solution

Если распределение положительных и отридательных спинов шредполагается совершенно случайным, вероятность W того, что существует N_+положительных спинов и N_- отрицательных спинов, дается выражением

$$W = \frac{N!}{N_+!N_-!} \tag{12.4.4}$$

а энтропия S - выражением

$$S = k\ln W = k\,(\ln N! - \ln N_+! - \ln N_-!) \tag{12.4.5}$$

Применяя формулу Стирлинга (см. задачу 2.11)

$$\ln N! = N\ln N - N \tag{12.4.6}$$

имеем

$$S = k\,(N\ln N - N_+\ln N_+ - N_-\ln N_-) \tag{12.4.7}$$

Вводя величину R, определяемую выражением (12.4.1), и используя условие $N_+ + N_- = N$, получаем выражение (12.4.2).
Чтобы найти свободную энергию, нужно вычислить внутреннюю энергию. Имеем

$$H = -\frac{1}{2}I\sum_{\mathfrak{f},\mathfrak{g}}\mu_{\mathfrak{f}}\mu_{\mathfrak{g}} \tag{12.4.8}$$

где суммирование производится только по парам ближайших соседей и введены новые переменные μ_f, равные +1 (или -1), если спин в узле f положителен (отрицателен) по отношению к направленню оси z. Используя (12.4.8), можно записать энергию в виде

$$E = -\frac{1}{2}I\,(Q_{++} + Q_{--} - Q_{+-}) \tag{12.4.9}$$

где $Q_{++}\,(Q_-)$- число пар ближайших соседей, в которых оба спина направлены в положительную (отрицательную) сторону по отношению к нацравтению оси z, а Q_{+-}- число пар, в которых один спин

направлен в положительную, а другой - в отрицатетьную сторону. Предполагая, что положительные и отрицательные спины распределены случайным образом, находим для Q_{++}(z - координационное число, т. е. число ближайших соседей в расчете на спин)

$$Q_{++} = \frac{1}{2} z N_+ p_+ = \frac{1}{2} z \frac{N_+^2}{N} \tag{12.4.10}$$

где $p_{\mp}$ - вероятность того, что спин направлен в положительную сторну оси z. Аналогично имеем

$$Q_{--} = \frac{1}{2} z N_- p_- = \frac{1}{2} z \frac{N_-^2}{N} \tag{12.4.11}$$

и

$$Q_{+-} = \frac{1}{2} z N_+ p_- + \frac{1}{2} z N_- p_+ = z \frac{N_+ N_-}{N}. \tag{12.4.12}$$

Объединяя выражения (12.4.9), (12.4.12) и (12.4.1), получаем выражение (12.4.3). Таким образом, для свободной энергии имеем выражение

$$F = E - TS = -\frac{1}{4} z I N R^2 + NkT \left\{ \frac{1}{2}(1+R) \ln \left[\frac{1}{2}(1+R) \right] + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}(1-R) \ln \left[\frac{1}{2}(1-R) \right] \right\} \tag{12.4.13}$$

Из условия $\partial F / \partial R = 0$ тогда получаем

$$\ln \frac{1+R}{1-R} = \frac{zI}{kT} R \tag{12.4.14}$$

или

$$R = \operatorname{th} \frac{zI}{2kT} R \tag{12.4.15}$$

Принимая во внимание, что, во-первых, для модели Изинга $\sum I(g)$– zI и что, во-вторых, в соответствии с (12.4.1) величина R прямо шропордиональна $\langle M \rangle$, можно видеть, что мы вновь пришли к приближению молекулярного поля (12.3.8).

12.5. Используя результат задачи 12.4, найти параметрическое выражение для теплоемкости изинговского ферромагнетика в приближении молекулярного поля.

Найти скачок теплоемкости в точке T_C и поведение теплоемкости при $T \to 0$.

Solution

Из выражения (12.4.3) находим для теплоемкости c_v

$$c_v = -\frac{1}{2} z I N R \frac{dR}{dT} \tag{12.5.1}$$

где R удовлетворяет уравнению (12.4.15), которое в соответствии с нашей задачей зашишем в виде

$$R = \operatorname{th} \frac{RT_C}{T} \tag{12.5.2}$$

откуда

$$\frac{dR}{dT} = -\frac{RT_C/T^2}{\operatorname{ch}^2 (RT_C/T) - (T_C/T)} \tag{12.5.3}$$

Таким образом, тедлоемкость определяется параметрическими уравнениями

$$c_v = \frac{Nkr^2}{\operatorname{ch}^2 r - r \operatorname{cth} r}, \tag{12.5.4}$$

$$r \operatorname{cth} r = \frac{T_C}{T} \tag{12.5.5}$$

где величина r связана с R соотношением $r = RT_c/T$.

Чтобы найти поведение вблизи T_C, заметим, что $r \to 0$ при $T \to T_C$, поэтому мы можем разложить различные гишерболические фунндии, входящие в уравнение (12.5.4). Окончательный ревультат имеет вид

$$c_v \to \frac{3}{2}Nk \quad \text{при} \quad T \to T_C. \tag{12.5.6}$$

Так как $c_v = 0$ для $T > T_C$ в приближении молекулярного поля [$E = 0$; см. (12.4.3)], скачок теплоемкости c_v в точке T_c равен $3Nk/2$.

При $T \ll T_C$ из (12.5.5) видно, что $r \approx T_C/T$, и поэтому получаем из уравнения (12.5.4)

$$c_D \approx 4Nk \left(\frac{T_C}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{2T_C}{T}\right) \tag{12.5.7}$$

12.6. В ферромагнитном веществе обменный интеграл $I(\mathbf{f} - \mathrm{g})$ положителен, ногда $\mathbf{f}$ и $\mathbf{g}$ - ближайшие соседи. Если эта величина отридательна, мы имеем дело с антиферромагнетиком. Чтобы рассмотреть антиферромагнетик, предположим, что кристалл может быть разделен на две подрешетии, причем все ближайшие соседи сшина из одной подрешетки расшоложены в другой подрешетке. Мы теперь будем иметь два средних значения магнитного момента, различные для двух подрешеток, поскольку отрицательное значение обменного интеграла I $(\mathbf{f} - \mathrm{g})$ указывает на то, что предшочтительным является антипараллельное расположение спинов ближайших соседей. Применяя приближение молекулярного поля, найти восприимчивости антиферромагнетика при высокой температуре и определить температуру Нееля, т. е. температуру, ниже которой обе подрешетки обладают спонтанной намагниченностью. Вновь рассмотреть случай сшина 1/2.

Solution

Принимая во внимание существование двух подрешеток, запишем гамильтониан в виде

$$\begin{aligned} H = &- g\mu_B \sum_{\mathbf{f}_1} \left\{ \mathbf{S}_{\mathbf{f}_1} \cdot \left[\mathbf{B} + \frac{2}{g\mu_B} \sum_{\mathfrak{g}_1} I\left(\mathbf{f}_1 - \mathbf{g}_1\right) \mathbf{S}_{\mathfrak{g}_1} + \frac{2}{g\mu_B} \sum_{\mathfrak{g}_2} I\left(\mathbf{f}_1 - \mathbf{g}_2\right) \mathbf{S}_{\mathfrak{g}_2} \right] \right\} - \\ &- g\mu_B \sum_{\mathbf{f}_2} \left\{ \mathbf{S}_{\mathbf{f}_2} \cdot \left[\mathbf{B} + \frac{2}{g\mu_B} \sum_{\mathfrak{g}_1} I\left(\mathbf{f}_2 - \mathbf{g}_1\right) \mathbf{S}_{\mathfrak{g}_1} + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{2}{g\mu_B} \sum_{\mathfrak{g}_2} I\left(\mathbf{f}_2 - \mathbf{g}_2\right) \mathbf{S}_{\mathbf{g}_2} \right] \right\} \end{aligned} \tag{12.6.1}$$

где $\mathbf{f}_1, \mathbf{g}_1$ $(\mathbf{f}_2, \mathbf{g}_2)$ - узлы первой (второй) подрешетки. В приближении молекулярного поля мы заменяем $\mathbf{S}_{\mathrm{g}_1}$ и $\mathbf{S}_{\mathrm{g}_2}$ их средними значениями $\langle \mathrm{S}_1 \rangle$ и $\langle \mathrm{S}_2 \rangle$, которые теперь различны, и переписываем гамильтониан (12.6.1) в виде

$$H = -\left(\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{B}_{eff}^{(1)}\right) - \left(\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{B}_{eff}^{(2)}\right),$$

где

$$\mathbf{M}_i = g\mu_B \sum_{\mathbf{f}_i} \mathbf{S}_{\mathbf{f}_i} \tag{12.6.3}$$

и

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{\partial\Phi\Phi}^{(1)} &= \mathbf{B} - q_1 \langle \mathbf{M}_1 \rangle - q_2 \langle \mathbf{M}_2 \rangle, \\ \mathbf{B}_{\partial\Phi\Phi}^{(2)} &= \mathbf{B} - q_2 \langle \mathbf{M}_1 \rangle - q_1 \langle \mathbf{M}_2 \rangle \end{aligned} \tag{12.6.4}$$

нри

$$\langle \mathbf{M}_i \rangle = \frac{1}{2} N g \mu_B \langle \mathbf{S}_i \rangle \tag{12.6.5}$$

Дополнительный множитель 1/2 возникает из-за того, что N спинов распределены поровну по двум подрешеткам. Далее,

$$\begin{aligned} q_1 &= -2 \sum_{\mathbf{g}_1} \frac{I\left(\mathbf{f}_1 - \mathbf{g}_1\right)}{N\left(g\mu_B\right)^2} = -2 \sum_{\mathbf{g}_2} \frac{I\left(\mathbf{f}_2 - \mathbf{g}_2\right)}{N\left(g\mu_B\right)^2} \\ q_2 &= -2 \sum_{\mathbf{g}_1} \frac{I\left(\mathbf{f}_2 - \mathbf{g}_1\right)}{N\left(g\mu_B\right)^2} = -2 \sum_{\mathfrak{g}_2} \frac{I\left(\mathbf{f}_1 - \mathbf{g}_2\right)}{N\left(q\mu_B\right)^2} \end{aligned} \tag{12.6.6}$$

где дополнительный знак минус введен для того, чтобы учесть автиферромагиитный характер доминирующего взаимодействия.

Так как обе нодрешетки входят в уравнение (12.6.2) независимо, для каждой из них могут быть использованы результаты задачи 12.2, и мы получаем

$$\begin{aligned}\langle M_1\rangle &= \frac{1}{4}Ng\mu_B \operatorname{th}\left[\frac{1}{2}\beta g\mu_B\left(B - q_1\langle M_1\rangle - q_2\langle M_2\rangle\right)\right]\\ \langle M_2\rangle &= \frac{1}{4}Ng\mu_B \operatorname{th}\left[\frac{1}{2}\beta g\mu_B\left(B - q_2\langle M_1\rangle - q_1\langle M_2\rangle\right)\right]\end{aligned} \tag{12.6.7}$$

При высоких температурах $\operatorname{th} x \approx x$ и

$$\begin{aligned}\langle M_1\rangle &\approx \frac{1}{8}\beta N\left(g\mu_B\right)^2\left(B - q_1\langle M_1\rangle - q_2\langle M_2\rangle\right)\\ \langle M_2\rangle &\approx \frac{1}{8}\beta M\left(g\mu_B\right)^2\left(B - q_2\langle M_1\rangle - q_1\langle M_2\rangle\right)\end{aligned} \tag{12.6.8}$$

так что для полной намагниченности получаем

$$\langle M\rangle = \langle M_1\rangle + \langle M_2\rangle \approx \frac{2B\Theta}{q(T+\Theta)} \tag{12.6.9}$$

где величина

$$q = q_1 + q_2 = -\frac{2\sum I(\ \mathrm{g})}{N\left(g\mu_B\right)^2} \tag{12.6.10}$$

совнадает с выражением (12.3.7) с точностью до знака, а

$$\Theta = \frac{qN\left(g\mu_B\right)^2}{8k} \tag{12.6.11}$$

Чтобы найти темшературу Нееля T_N, положим $B = 0$ и разложим гиперболический тангенс, так как непосредственно ниже точки T_N намагниченности подрешеток будут малыми (ср. решение задачи 12.3, iл. «б»). Тогда шмеем

$\langle M_1\rangle \approx -\frac{\theta}{qT}\left(q_1\langle M_1\rangle + q_2\langle M\rangle\right) +$ Член 3-го порядка по $\langle M_i\rangle$, $\langle M_2\rangle \approx -\frac{\theta}{qT}\left(q_2\langle M_1\rangle + q_1\langle M_2\rangle\right) + \ldots$

У антиферромагнетика полная намагниченность в отсутствие внешнего поля всегда равна нулю, так что мы можем положить в (12.6.12) $\langle M_1\rangle = -\langle M_2\rangle$. Тогда видно, что намагнипенности подрешеток становятся равными нулхо при темшературе T_N, которая определяется выражением

$$T_N = \frac{q_2 - q_1}{q}\Theta \tag{12.6.13}$$

Если предположить, что взаимодействуют только ближайшие соседи, то величина q_1 будет равна нуло и $q_2 = q$; следовательно, T_N и Θ будут одинаковыми. Заметим также, что в случае, когда $q_1 > q_2$, перехода не будет. Это нельзя считать неожиданным, так как условие $q_1 > q_2$ означает, что существует сильная тенденция к антинараллльному расположению спинов внутри одной и той же подрешетки. В этом случае используемая модель, очевидно, является недостаточной.

12.7. Для антиферромагнетика, рассмотренного в предыдущей задаче, найти перпендикулярную и параллельную восприимчивости $\chi_\perp$ и χ_{11} (для случаев внешнего поля, приложенного перпендикулярно или параллельно намагниченностям подрешеток) при темшературе ниже температуры Нееля.

Solution

Пусть

$$\langle \mathbf{M}_1\rangle_0 = -\langle \mathbf{M}_2\rangle_0 = \mathbf{m} \tag{12.7.1}$$

где индекс 0 указывает на отсутствие внешнего поля. Сначала рассмотрим случай

$$\mathbf{B} \perp \mathbf{m}. \tag{12.7.2}$$

Эффективные поля снова одределяются выражениями (12.6.4).

Нас интересует восприимчивость и поведение намагниченности в присутствии малого внешнего магнитного поля. Так как B $\perp \mathbf{m}$, можно предположить, что векторы $\langle \mathbf{M}_1\rangle$ и $\langle \mathbf{M}_2\rangle$ уже не будут строго антипараллельны. Пусть ε - угол между направлениями $\langle \mathbf{M}_1\rangle$ и $-\langle \mathbf{M}_2\rangle$. Мы предполагаем, что $\varepsilon \ll 1$. Эффективное поле $\mathbf{B}^{(i)}_{\text{офф}}$ будет параллельно $\langle \mathbf{M}_i\rangle$; таким образом, из выражений (12.6.4) следует, что вектор $\mathbf{B} - q_2\langle \mathbf{M}_2\rangle$ должн быть параллелен $\langle \mathbf{M}_1\rangle$, а вектор $\mathbf{B} - q_2\langle \mathbf{M}_1\rangle$ параллелен $\langle \mathbf{M}_2\rangle$ (фиг. 12.7.1).

Полная намагниченность $\langle \mathbf{M}_1 \rangle + \langle \mathbf{M}_2 \rangle$ будет параллельна $\mathbf{B}$; ее величина, деленная на B, дает восприимчивость $\chi_\perp$. Из фиг. 12.7.1 мы видим, что

$$\chi_\perp = \frac{1}{q_2} \tag{12.7.3}$$

Рассмотрим теперь случай

Предположим теперь, что все векторы параллельны (или антишараллельны); более того, предположим, что для малых значений B $\langle \mathbf{M}_1 \rangle$ и $-\langle \mathbf{M}_1 \rangle$ приближенно равны m. Тогда можно написать

$$\langle \mathbf{M}_1 \rangle = \mathbf{m} + \delta \mathbf{m}_1, \quad \langle \mathbf{M}_2 \rangle = -\mathbf{m} + \delta \mathbf{m}_2 \tag{12.7.5}$$

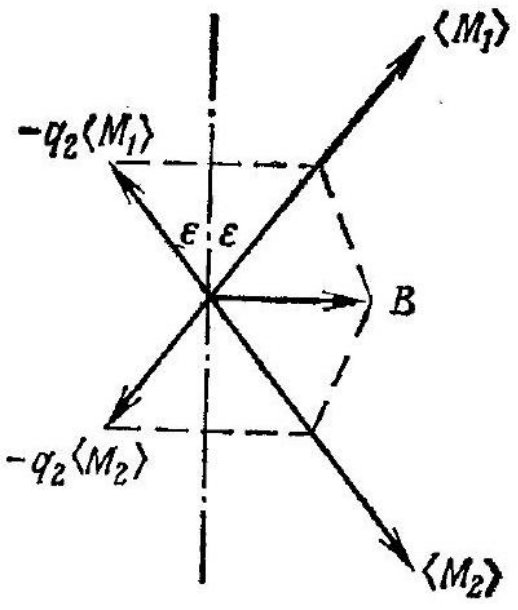
Снова воспользуемся соотношениями (12.6.7) и представим аргумент первого гиперболического тангенса в виде

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}\beta g \mu_B \left(B - q_1 \langle M_1 \rangle - q_2 \langle M_2 \rangle\right) = \\ &\quad = \frac{1}{2}\beta g \mu_B m \left(q_2 - q_1\right) + \frac{1}{2}\beta g \mu_B \left(B - q_1 \delta m_1 - q_2 \delta m_2\right) \end{aligned} \tag{12.7.6}$$

аналогичным образом зашишем аргумент второго гишерболического тангенса. Производя разложение по малой величине, содержащей $B, \delta m_1$ и δm_2, получаем из (12.6.7)

$$\begin{aligned} \delta m_1 =& \frac{1}{8}\beta N \left(g \mu_B\right)^2 \left(B - q_1 \delta m_1 - q_2 \delta m_2\right) \times \\ & \times \operatorname{ch}^{-2}\left[\frac{1}{2}\beta g \mu_B m \left(q_2 - q_1\right)\right], \\ \delta m_2 =& \frac{1}{8}\beta N \left(g \mu_B\right)^2 \left(B - q_2 \delta m_1 - q_1 \delta m_2\right) \times \\ & \times \operatorname{ch}^{-2}\left[\frac{1}{2}\beta g \mu_B m \left(q_2 - q_1\right)\right]. \end{aligned} \tag{12.7.7}$$

Складывая эти уравнения, находим полную намагниченность



Фиг. 12.7.1.

$$\langle M_1 \rangle + \langle M_2 \rangle = \delta m_1 + \delta m_2$$

здесь

$$\Lambda = \Theta \operatorname{ch}^{-2}\left[\frac{1}{2}\beta g \mu_B m \left(q_2 - q_1\right)\right] \tag{12.7.8}$$

где q и Θ определяются выражениями (12.6.10) и (12.6.11).
Заметим, что $m \to 0$ при $T \to T_N$; следовательно, $\Lambda \to \Theta_{\text{п}}$

$$\chi_{\parallel} \to \frac{2\Theta}{q\,(T_N + \Theta)} = \frac{1}{q_2} \quad (= \chi_{\perp}) \tag{12.7.10}$$

где использовано выражение (12.6.13).
При $T \to 0$ величина Λ экспочендиально стремится к нулю, так тто $\chi_{11} \to 0$.

В заключение заметим, что в соответствии с (12.6.9) при приближении T к T_N сверху восприимчивость также приближается к $1/q_2$.

12.8. Рассмотрим модель Изинга. Гамильтониан этой модели можно записать в виде

$$H = -\frac{1}{2} g\mu_B B_{\mathrm{i}} \sum_{\mathrm{f}} \mu_{\mathrm{f}} - \frac{1}{2} \sum_{(\mathrm{f},\ \mathrm{g})} I\mu_{\mathrm{f}}\mu_{\mathrm{g}} \tag{12.8.1}$$

где тедерь в сумму по **f** и **g** входят толью такие члены, в которых f и g - ближайшие соседи, и где, кроме того, введены новые переменные μ_f, которые могут принимать значения +1 и -1 .

В приближении молекулярного поля гамильтониан (12.8.1) заменяется следующим:

$$H = -\frac{1}{2} g\mu_B B \sum_{\mathrm{f}} \mu_{\mathrm{f}} - \frac{1}{2} z \sum_{\mathrm{f}} I\mu_{\mathrm{f}}\bar{\mu} \tag{12.8.2}$$

где $\bar{\mu}$ - среднее значение μ, а z - координационное число, т. е. число ближайших соседей в расчете на спин. Это прпближение по существу сводит проблему к проблеме для одного спина или, как мы видели в задаче 12.4, к предшоложению, что положительные и отридательные спины случайным образом распределены по решетке.

В следующем приближении принимается во внимание, что вследствие взаимодействия образуются преимущественно пары ++ или -, а не пары + -

Пусть Q - долное число пар в решетке, так что

$$Q = \frac{1}{2} zN \tag{12.8.3}$$

Пусть Q_{++}, Q_{+-}, Q_{--}представляют собой соответственно числа пар,+++ - и - -. Доказать следующие соотношения между Q_{++}, Q_{+-}, Q_{--} :

$$\begin{aligned} 2Q_{++} + Q_{+-} &= zN_{+} \\ 2Q_{--} + Q_{+-} &= zN_{-} \end{aligned} \tag{12.8.4}$$

где величины N_{+}и N_{-}были определены в задаче 12.4. Разумеется, имеет место также соотношение, следующее из соотношений (12.8.4):

$$Q_{++} + Q_{--} + Q_{+-} = Q \tag{12:8.5}$$

Введем теперь параметр ближнего порядка б посредством соотношения

$$Q_{++} + Q_{--} - Q_{+-} = \sigma Q \tag{12.8.6}$$

Заданное состояние системы теперь характеризуется параметрами дальнего порядка R и ближнего порядка σ.

Рассмотрим далее вместо системы из одного сшина систему из $z+1$ спинов, причем взаимодействие между центральным спином и его z соседями будет учтено явно, а влияние других спинов в решетке - посредством среднего поля B'. Иначе говоря, рассмотрим гамильтониан

$$H_{z+1} = -\frac{1}{2} g\mu_B B \left(\mu_0 + \sum_{j=1}^{z} \mu_j \right) - \frac{1}{2} g\mu_B B' \sum_{j=1}^{z} \mu_j - \frac{1}{2} I\mu_0 \sum_{j=1}^{z} \mu_j \tag{12.8.7}$$

где индекс 0 относится к центральному спину, а индексы $j = 1, ..., z$ - к спинам ближайших соседей.

а) Доказать, что в этом приближении

$$\frac{\langle Q_{+-} \rangle^2}{\langle Q_{++} \rangle \langle Q_{--} \rangle} = \frac{1}{4} x^2 \tag{12.8.8}$$

где

$$x = e^{-\beta I} \tag{12.8.9}$$

б) Найти σ как функцию x и R.

в) Используя тот факт, что для самосогласованности величина $\langle \mu_0 \rangle$ должна быть равна $\langle \mu_j \rangle$, чем и определяется среднее поле B', найти температуру Кюри в этом приближении.

г) Показать, что в пределе $z \to \infty$ критические значения x в рассматриваемом приближении и в приближении молекулярного поля становятся равными и что в этом пределе также $\sigma = R^2$, вследствие чего выражения для энергии в рассматриваемом приближении и приближении молекулярного поля одинаковы. При рассмотрении предельного перехода $z \to \infty$ следует предноложить, что $I \to 0$, тогда как zI остается конечной величиной (именно zI определяет темшературу шерехода, которую мы хотим сохранить конечной).

Solution

Соотношения (12.8.4) непосредственно следуют из того, что каждый спин имеет z ближайших соседей и что каждый спин «» должен входить либо в пару $++$, либо в $+-$ (при подсчете пар следует быть внимательным, чтобы не учесть каждую пару дважды).
а) Чтобы доказать соотношение (12.8.8), нашишем статистическую сумму Z

$$Z = \sum_{\mu_0=\pm1} \sum_{\mu_1=\pm1} \cdots \sum_{\mu_z=\pm1} \exp\left(-\beta H_{z+1}\right) \tag{12.8.10}$$

Записывая

$$K = \frac{1}{2}\beta g \mu_B B_4 \quad K' = \frac{1}{2}\beta g \mu_B \left(B + B'\right), \quad J = \frac{1}{2}\beta I \tag{12.8.11}$$

имеем

$$Z = \sum_{\mu_0=\pm1} \sum_{\mu_1=\pm1} \ldots \sum_{\mu_{z=\pm1}} \exp\left(K\mu_0 + K' \sum_j \mu_j + J \sum \mu_0 \mu_j\right), \tag{12.8.12}$$

$$= \sum_{\mu_0=\pm1} \sum_{\mu_1=\pm1} \exp\left(K\mu_0 + K'\mu_1 + J\mu_0\mu_1\right) \prod_{j=2}^{z} \exp\left[\left(K' + J\mu_0\right)\mu_j\right] \tag{12.8.13}$$

$$= \sum_{\mu_0=\pm1} \sum_{\mu_1=\pm1} \exp\left(K\mu_0 + K'\mu_1 + J\mu_0\mu_1\right) \left[2\,\mathrm{ch}\left(K' + J\mu_0\right)\right]^{z-1} \tag{12.8.14}$$

Обозначим четыре члена, относящиеся соответственно к значениям параметров μ_0, μ_1, равным $+1, +1; +1; -1; -1, +1; -1, -1$, через $Z_{++}, Z_{+-}, Z_{-+}, Z_{-}$.Имеем

$$\begin{aligned} Z_{++} &= \exp\left(K + K' + J\right) Z_{z-1}^{(+)} \\ Z_{+-} &= \exp\left(K - K' - J\right) Z_{z-1}^{(+)} \\ Z_{-+} &= \exp\left(-K + K' - J\right) Z_{z-1}^{(-)} \\ Z_{--} &= \exp\left(-K - K' + J\right) Z_{z-1}^{(-)} \end{aligned} \tag{12.8.15}$$

где

$$Z_{z-1}^{(\pm)} = \left[2\,\mathrm{ch}\left(K' \pm J\right)\right]^{z-1} \tag{12.8.16}$$

Из общей теории статистических сумм (ср. гл. 4 и 6) следует, что

$$Z_{++} : Z_{+-} : Z_{-+} : Z_{-} = \langle Q_{++} \rangle : \frac{1}{2}\langle Q_{+-} \rangle : \frac{1}{2}\langle Q_{-+} \rangle : \langle Q_{--} \rangle \tag{12.8.17}$$

откуда сразу получается соотношение (12.8.8).
В настоящем решении для доказательств равенства статистических сумм Z_{+-}и Z_{-+}мы использовали соображения симметрии. Можно сказать, что эти соображения позволят выразить K' через K и J. Как мы далее увидим, требование самосогласованности действительно ведет к такому значению K', что $Z_{+-} = Z_{-+}$(см. ir. «в»).
б) Нетрудно получить с помощью (12.8.3), (12.8.4) (12.4.1), что

$$\begin{aligned} Q_{++} &= \frac{1}{8} zN(1 + \sigma + 2R) \\ Q_{-} &= \frac{1}{8} zN(1 + \sigma - 2R) \\ Q_{+-} &= \frac{1}{4} zN(1 - \sigma) \end{aligned} \tag{12.8.18}$$

и, следовательно, из соотнопения (12.8.8) находим

$$\frac{(1 + \sigma + 2R)(1 + \sigma - 2R)}{(1 - \sigma)^2} = x^{-2} \tag{12.8.19}$$

откуда

$$\sigma = \frac{1 + x^2 - 2x\left(1 - R^2 + R^2x^2\right)^{1/2}}{1 - x^2} \tag{12.8.20}$$

Заметим, что при $T > T_C$ величина R равна нулю; следовательно,

$$\sigma = \frac{1 - x}{1 + x} \tag{12.8.21}$$

в) Чтобы найти температуру перехода, следует сначала выполнить суммирование по μ_1 в (12.8.14), откуда получаем

$$Z = \sum_{\mu_0 = \pm 1} \exp\left(K\mu_0\right)\left[2\,\mathrm{ch}\left(K + K' + J\mu_0\right)\right]^z \tag{12.8.22}$$

$$= Z_+ + Z_- \tag{12.8.23}$$

где

$$Z_\pm = e^{\pm K} Z_z^{(\pm)} \tag{12.8.24}$$

Из (12.8.12) следует, с одной стороны, что

$$\langle \mu_0 \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial K} = \frac{Z_+ - Z_-}{Z} \tag{12.8.25}$$

с другой стороны, имеем

$$\sum_j \langle \mu_j \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial K'} = z\frac{Z_+ \,\mathrm{th}\left(K' + J\right) + Z_- \,\mathrm{th}\left(K' - J\right)}{Z} \tag{12.8.26}$$

Из условия самосогласованности получаем

$$\langle \mu_0 \rangle = \frac{1}{z}\sum_j \langle \mu_j \rangle \tag{12.8.27}$$

тогда находим

$$\frac{Z_+}{Z_-} = \frac{1 + \mathrm{th}\left(K' - J\right)}{1 - \mathrm{th}\left(K' + J\right)} \tag{12.8.28}$$

или, применяя (12.8.24) и (12.8.16),

$$\frac{\mathrm{ch}\left(K' + J\right)}{\mathrm{ch}\left(K' - J\right)} = \exp\frac{2\left(K' - K\right)}{z - 1} \tag{12.8.29}$$

откуда также следует, что $Z_{+-} = Z_{-+}$.
Чтобы найти температуру перехода, положим $B = 0$ в (12.8.29), так что теперь

$$K' = \frac{1}{2}\beta g \mu_B B' \tag{12.8.30}$$

а уравнение для определения K' принимает вид

$$\frac{\mathrm{ch}\left(K' + J\right)}{\mathrm{ch}\left(K' - J\right)} = \exp\frac{2K'}{z - 1} \tag{12.8.31}$$

Заметим, что значение $K' = 0$ всегда является решением. Температура перехода представляет собой такую температуру, для которой становится возможным ненулевое решение для K'. Разлагая обе стороны уравнения (12.8.31) для малых значений K' до членов порядка K'^3, получаем, беря логарифм, следующее уравнение:

$$\ln\frac{\mathrm{ch}\left(J + K'\right)}{\mathrm{ch}\left(J - K'\right)} = \frac{2K'}{z - 1} \tag{12.8.32}$$

откуда
$\ln\left(1 + 2K'\ \mathrm{th}\ J + 2K'^2\,\mathrm{th}^2 J - \frac{2}{3}K'^3\mathrm{th}^3 J + \ldots\right) = \frac{2K'}{z-1}$,
или

$$2K'\,\mathrm{th}\,J - \frac{2}{3}K'^3\,\mathrm{th}\,J\left(1 + 2\,\mathrm{th}^2 J\right) + \ldots = \frac{2K'}{z - 1} \tag{12.8.34}$$

Так как $K' \to 0$, то

$$\text{th}\, J_c = \frac{1}{z-1} \tag{12.8.35}$$

или

$$\frac{1-x_C}{1+x_C} = \frac{1}{z-1} \tag{12.8.36}$$

откуда

$$x_C = 1 - \frac{2}{z} \tag{12.8.37}$$

При темгературе ниже (но вблизи) T_C находим из (12.8.34), что K'^2 удовлетворяет уравнению

$$K'^2 = \frac{3\,(\text{th}\, J - \text{th}\, J_C)}{\text{th}\, J + 2\,\text{th}^3\, J} \tag{12.8.38}$$

г) Используя выражение (12.3.10), определение (12.8.9) величин x, а также то обстоятельство, что в модели Изинга $\sum\limits_{\mathbf{g}} I(\mathbf{g}) = zI$, получаем в приближении молекулярного поля:

$$x_C = \exp\left(-\beta_C I\right) = \exp\left(-\frac{2}{z}\right) \tag{12.8.39}$$

этот результат совшадает с выражением (12.8.37) в пределе $z \to \infty$.
Чтобы найти σ в этом пределе, заметим, что из (12.8.9) п (12.8.11) следует

$$x = \exp(-2J) \approx 1 - 2J + \ldots \tag{12.8.40}$$

в пределе $I \to 0$ (а также $J \to 0$). Тогда получаем из выражения (12.8.20) после некоторых разложений

$$\sigma \approx R^2 \tag{12.8.41}$$

Заметим, что (12.4.9) можно записать в виде

$$E = -\frac{1}{2} I Q_\sigma \tag{12.8.42}$$

что совнадает с выражением (12.4.3), еслй вышолняется соотношение (12.8.41).
Можно доказать в общем случае, что все результаты рассматриваемого приблпжжения совнадают с соответствующими результатами в приближении молекулярного поля в пределе $z \to \infty$.

Цитированная литература

- Nix F. C., Shockley W., Rev. Mod. Phys., 10, 1 (1938).
- ter Haar D., Elements of Statistical Mechanics, New York, 1954, Ch. 12.
- Problems in Solid State Physics, ed. H. J. Goldsmid, London, 1968.

4*. Боголюбов Н. П., Лекции по квантовой статистике, Киев, 1949.
5*. Боголюбов Н. Н., Избранные труды в трех томах, т. 2, Киев, 1970.
6*. Табликов С. В., Методы квантовой теории матнетизма, М., 1965.

главА 13

13.25 Problems on the Green's Function Method

13.25.1 Problems about Mathematical Introduction to Green's Function

13.1. Показать, что если $[A, B]_- \equiv AB - BA = K$, где A и B - операторы и K представляет собой c-число, то

$$e^{\lambda(A+B)} = e^{\lambda A} e^{\lambda B} e^{-1/2\lambda 8 E} \tag{13.1.1}$$

где λ тоже -число.

Solution

Пусть $\varphi(\lambda) \equiv e^{\lambda.A} e^{\lambda B}$; тогда
$\frac{\partial \varphi(\lambda)}{\partial \lambda} = Ae^{\lambda A} e^{\lambda B} + e^{\lambda A} B e^{\lambda B} = (A+B)\varphi(\lambda) + \left[e^{\lambda A}, B\right]_{-} e^{\lambda B}$.
Далее, имеем

$$\left[e^{\lambda A}, B\right]_{-} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \left[A^n, B\right]_{-} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} K A^{n-1} = \lambda K e^{\lambda A} \tag{13.1.3}$$

Следовательно,

$$\frac{\partial \varphi}{\lfloor \partial \lambda} = \left[\!\left[A + B + \lambda K \right] \varphi \right. \tag{13.1.4}$$

или

$$\varphi = e^{\lambda(A+B)+1/2\lambda^2 K} C, \tag{13.1.5}$$

где C - произвольный постоянный оператор. Полагая, в частности, $\lambda \to 0$, находим, что C есть единичный оператор; это и завершает доказательство.

Если $[A, B]_{-} = D$, где D - оператор, то выражение (13.1.1) становится более сложным.

Заметим, что очераторы e^A и e^B можно переставлять, если только сами операторы A и B коммутируют.

13.2. Показать, что если $\theta(t)$ - единичная ступенчатая функция

$$\theta(t) = 1, \quad t > 0, \quad \theta(t) = 0, \quad t < 0 \tag{13.2.1}$$

то мы имеем

$$\dot{\theta}\,(t - t') \equiv \frac{d}{dt}\left[\theta\,(t - t')\right] = -\dot{\theta}\,(t' - t) = \delta\,(t - t') \tag{13.2.2}$$

13.3.

Доказать справедливость соотношения

$$y = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \mathscr{P}\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x) \tag{13.3.1}$$

где x и ε - вещественные числа и символ я указывает, что при выполнении интегрирования по x следует брать интеграл в смысле главного значения.

Solution

Чтобы доказать равенство (13.3.1), рассмотрим интеграл

$$I = \lim_{\varepsilon \to 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{x - i\varepsilon} dx \tag{13.3.2}$$

где мы предполагаем, что $f(x)$ не имеет сингулярностей на вещественной оси.
Запишем это выражение в виде

$$I = \lim_{\varepsilon \to 0} \lim_{\delta \to 0} \left(\int_{-\infty}^{-\delta} + \int_{+\delta}^{+\infty} \right) \frac{f(x)}{x - i\varepsilon} dx + \lim_{\varepsilon \to 0} \lim_{\delta \to 0} \int_{-\delta}^{+\delta} \frac{f(x)}{x - i\varepsilon} dx \tag{13.3.3}$$

Первый член дает главное значение интеграла

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{x} dx$$

а второй лен дает

[0]Общее обсуждение см. в работах [1, 2]. (См. также [3-6].-Прим. перев.)

• D. ter Haar, Department of Theoretical Physics, University of Oxford, Oxford.

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\lim_{\delta\to 0}\int_{-1}^{+1}\frac{f(\delta y)dy}{y-i(\varepsilon/\delta)}=f(0)\lim_{\varepsilon\to 0}\ln\frac{1-i\varepsilon}{1+i\varepsilon}=\pi i f(0)$$

13.25.2 Problems about General Formalism

13.4. В задачах статистической механики часто представляют интерес средние по большому каноническому ансамблю. Иногда это среднее от произведеиия операторов

$$\langle AB\rangle=\frac{\mathrm{Sp}\,AB\exp\left(-\beta H+\alpha N_{\text{оI}}\right)}{\Xi} \tag{13.4.1}$$

здесь использованы такие же обозначения, как и в (10.2.4). Обычно бывает трудно точно вычислить среднее $\langle AB\rangle$ и следует исгользовать приближенные методы. Помимо средних (AB, часто рассматриваются коррелячионные функции, например $\langle A(t)B\left(t'\right)\rangle$ или $\langle B\left(t'\right)A(t)\rangle$, не совпадающие друг с другом. Для функции
$\langle A(t)B\left(t'\right)\rangle$ можно записать уравнение движения, однако оказывается более удобным использовать так называемые запаздывающие (retarded)и опережающе (advanced)функиии Грина, которые определяются соотношениями

$$\langle\langle A(t);B\left(t'\right)\rangle\rangle_a^r=\mp\frac{i}{\hbar}\theta(\pm t\mp t')\left\langle A(t)B\left(t'\right)\right\rangle\pm \\ \pm\frac{i\eta}{\hbar}\theta\left(\pm t\mp t'\right)\left\langle B\left(t'\right)A(t)\right\rangle \tag{13.4.2}$$

здесь $\theta(t)$ - ступенчатая функция [см. формулу (13.2.1)], мы считаем в данном случае свободным параметром, который выбираем равным либо +1, либо -1, исходя из соображений удобства, и $A(t)$ п $B\left(t'\right)$ - зависящие от времени операторы (в представлении Гейзенберга), определяемые уравнением

$$A(t)=\exp\left[\frac{i\left(H-\mu N_{\text{OI}}\right)t}{\hbar}\right]A\exp\left[-\frac{i\left(H-\mu N_{\text{OI}}\right)t}{\hbar}\right] \tag{13.4.3}$$

где $\mu=\alpha/\beta$.
В том случае, когда H и $N_{\text{оп}}$ не коммутируют, необходимо обобщение обычного представления Гейзенберга для операторов, как это следует из решения настоящей задачи и результата, полученного в задаче 13.1.
Доказать, что фуннции Грина $\langle\langle A(t);B\left(t'\right)\rangle\rangle_a^r$, так же как и корреляционные функции

$$F_{BA}=\left\langle B\left(t'\right)A(t)\right\rangle,\quad F_{AB}=\left\langle A(t)B\left(t'\right)\right\rangle \tag{13.4.4}$$

являются функдиями только от $t-t'$.

Solution

Искомый результат следует из зашиси средних по большому каноническому ансамблю в явном виде при использовании того обстоятельства, что, во-первых, под знаком шшура операторы можно циклически переставлять и, во-вторых, что различные множители коммутируют.
13.5. Доказать, что функция Грина $\langle\langle A(t);B\left(t'\right)\rangle\rangle$ удовлетворяет следующему уравнению движения:

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle\langle A(t);B\left(t'\right)\rangle\rangle=\delta\left(t-t'\right)\left\langle AB-\eta BA\right\rangle+ \\ +\left\langle\left\langle\left[A,H-\mu N_{\text{оII}}\right]_-(t);B\left(t'\right)\right\rangle\right\rangle \tag{13.5.1}$$

Solution

Уравнение (13.5.1) следует из результата задачи 13.2 и соотношения

$$i\hbar\dot{A}=\left[A,H-\mu N_{\text{оI}}\right]_- \tag{13.5.2}$$

[0]Эти фувкции были впервые введны и использованы в работе [3]. Прим. перев.

13.6. Вводя фурье-образ $\langle\langle A;B\rangle\rangle_E$ для фуннции $\langle\langle A(t);B\left(t'\right)\rangle\rangle$, ноторый определяется следующим образом:

$$\langle\langle A;B\rangle\rangle_E=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\langle\langle A(t);B\left(t'\right)\rangle\rangle\exp\frac{iE\left(t-t'\right)}{\hbar}d\left(t-t'\right),$$

так что

$$\langle\langle A(t);B\left(t'\right)\rangle\rangle=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\langle\langle A;B\rangle\rangle_E\exp\left[-\frac{iE\left(t-t'\right)}{\hbar}\right]d\left(\frac{E}{\hbar}\right)\tag{13.6.2}$$

найти уравнение движения для $\langle\langle A;B\rangle\rangle_E$.

Solution

Прямое преобразование Фурье уравнения (13.5.1) приводит к уравнению

$$E\langle\langle A,B\rangle\rangle_E=\frac{1}{2\pi}\langle AB-\eta BA\rangle+\left\langle\left\langle\left[A,H-\mu N_{\text{оII}}\right]_-;B\right\rangle\right\rangle_E.\tag{13.6.3}$$

13.7. Введем спектральное представление (фурье-образ) $J(\omega)$ функции F_{BA} согласно соотношению

$$F_{BA}\left(t,t'\right)=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}J(\omega)e^{-i\omega\left(t-t'\right)}d\omega\tag{13.7.1}$$

аналогично определим фурье-образ $J'(\omega)$ функции F_{AB}. Доказать, что

$$J'(\omega)=J(\omega)\exp(\beta\hbar\omega)\tag{13.7.2}$$

Solution

Если $|\mu\rangle$ - собственная функция для $H-\mu N_{\text{оп}}$, так что

$$\langle v|H-\mu N_{\text{о}}\left|\mu\right\rangle=\delta_{v\mu}E_v$$

находим

$$J(\omega)=\frac{\hbar}{\Xi}\sum_{v,\mu}\langle v|B|\mu\rangle\langle\mu|A|v\rangle\exp\left(-\beta E_v\right)d\left(\omega-E_v+E_\mu\right)$$

Повторяя вычисления. для F_{AB}, получаем выражение (13.7.2).

13.8. Пусть $G(E)$ - аналитическая функция E, равная $\langle\langle A;B\rangle\rangle_r$ на верхней полуплоскости и равная $\langle\langle A;B\rangle\rangle_a$ на нижней полуплоскости [2]). Используя соотношения

$$\theta(t)=e^{-\varepsilon t}(\varepsilon\to+0),\quad t>0;\quad\theta(t)=0,\quad t<0,\tag{13.8.1}$$

и (13.3.1), выразить $J(\omega)$ через $G(E)$.

Solution

Из внражений (13.6.1), (13.4.2), (13.7.1) и аналогичного выражения для F_{AB}, соотношения между $J(\omega)$ и $J'(\omega)$ и соотношений (13.8.1) находим

$$\langle\langle A;B\rangle\rangle_a^r=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}[\exp(\beta\hbar\omega)-\eta]J(\omega)\frac{d\omega}{E-\hbar\omega\pm i\varepsilon}\quad(\varepsilon\to0+)$$

Определенная в условии функция $G(E)$ дается поэтому выражением

[0 1]) Такие представления были введены в работе [3]. Величину J (ω) навывают иногда спектральной интенсивностью. - Прим. перев.

[2]) Индекс E, введенный в формуле (13.6.1), здесь опущен.

$$G(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [\exp(\beta\hbar\omega) - \eta] J(\omega) \frac{d\omega}{E - \hbar\omega} \tag{13.8.2}$$

а используя соотношение (13.3.1), находим

$$J(\omega) = \frac{i}{\exp(\beta\hbar\omega) - \eta} \lim_{\varepsilon \to +0} [G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon)] \tag{13.8.3}$$

13.9. а) Если использовать в качестве φ_i в (10.11.1) собственные функции для одночастичного ошератора $\Omega^{(1)}$ и если рассматривать систему без взаимодействия между частицами, так что двухчастичный оператор $\Omega^{(2)} = 0$, то вместо (10.12.8) имеем

$$\Omega = \int di \Omega_i a^+(i) a(i) \tag{13.9.1}$$

где через Ω_i обозначены собственные значения оператора $\Omega^{(1)}$. Применить приведенные рассуждения к оператору $H - \mu N_{\text{оп}}$ в случае идеального газа и, исгользуя свойства оператора n (i), записать этот оператор в виде

$$H - \mu N_{\text{оп}} = \sum_n (\varepsilon_n - \mu) a_n^+ a_n \tag{13.9.2}$$

где ε_n - одночастичная энергия и где мы предположили, что значения ε_n образуют дискретный набор.
б) Доказать, что

$$\left\langle\left\langle a_k; a_k^+ \right\rangle\right\rangle_E = \frac{1}{2\pi (E - \varepsilon_k + \mu)}, \tag{13.9.3}$$

где квантовое число k включает, если необходимо, зависимость от спнна.

[У к а з а н и е: В случае бозонов считать $\eta = +1$, а в случае фермионов $\boldsymbol{\eta} = -1$.]
в) Применить результат п. «б» для доказательства соотношения

$$\langle n_k \rangle = \left\langle a_k^+ a_k \right\rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_k - \mu)] - \eta} \tag{13.9.4}$$

Solution

б) Используя соотношения (10.12.3), (10.12.4) и (10.12.6) вместе с уравнением движения (13.6.3), получаем выражение (13.9.3).
в) Из выражения (13.8.3) для $J(\omega)$ и уравнений (13.3.1) и (13.7.1) находим

$$\left\langle a_\hbar^+ (t') a_h(t) \right\rangle = \frac{\exp[-i(\varepsilon_k - \mu)(t' - t)]}{\exp[\beta(\varepsilon_k - \mu) - \eta]};$$

отсюда, полагая $t = t'$ для n_k, получаем обычные распределения Бозе и Ферми (13.9.4).

13.25.3 Problems about Kubo Formula

13.10. а) Помимо применения к изучению равновесных свойств, функции Грина оказываются также полезными при выводе кинетических коффициентов. Рассмотрим систему с гамильтонианом $H^{(0)}$, к которому добавляется периодический возмущающий - эен $Ue^{i\omega t} + \varepsilon t (\varepsilon \to +0)$. Пусть при $t \to -\infty$ матрица плотности $\rho(-\infty)$ является равновесной матрицей плотности $\rho^{(0)}$, соответствующей гамильтониану $H^{(0)}$:

$$\rho(-\infty) = \rho^{(0)} = Z^{(0)-1} \exp\left(-\beta H^{(0)}\right), \quad Z^{(0)} = Sp \exp\left(-\beta H^{(0)}\right) \tag{13.10.1}$$

Применяя уравнение движения для $\rho(t)$

$$i\hbar\dot{\rho} = [H, \rho]_- \tag{13.10.2}$$

представляя $\rho(t)$ в виде

$$\rho(t) = \rho^{(0)} + \Delta\rho \tag{13.10.3}$$

и пренебрегая членами второго порядка по U и $\Delta\rho$, записать уравнение движения для $\Delta\rho$. Решить это уравнение, применяя вспомогательную величину $\Delta\rho'$, определяемую выражением

$$\Delta\rho' = \exp\left(\frac{iH^{(0)t}}{\hbar}\right)\Delta\rho\exp\left(-\frac{iH^{(0)t}}{\hbar}\right) \tag{13.10.4}$$

б) Используя решение для $\Delta\rho$, найденное в п. «а», доказать так называемую формулу [1]) для среднего значения физической величины G

$$\langle G(t)\rangle = \langle G\rangle^{(0)} - 2\pi e^{i\omega t+\varepsilon t}\langle\langle G;U\rangle\rangle_{-\omega t} \tag{13.10.5}$$

где . . . [0] означает среднее, вычисленное с равновесной матрицей плотности $\rho^{(0)}$, и где функция Грина является запаздывающей с $\eta = +1$.

• Этот результат получен простым путем в задаче 24.9,

Solution

а) Из уравнений (13.10.2) и (13.10.3) получаем, пренебрегая членом, содержащим $[U,\Delta\rho]_-$,

$$i\hbar\Delta\dot\rho = \left[U,\rho^{(0)}\right] - \mathrm{e}^{i\omega t+\varepsilon t} + \left[H^{(0)},\Delta\rho\right]_-$$

Подставляя сюда (13.10.4), интегрируя полученное выражени и снова применяя (13.10.4), находим $\Delta\rho = -\frac{i}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{t}\exp\left[\frac{iH^{(0)}(\tau-t)}{\hbar}\right]\left[U,\rho^{(0)}\right] - \exp\left[-\frac{iH^{(0)}(\tau-t)}{\hbar}\right]e^{i\omega\tau+\varepsilon\tau}d\tau$.

б) Для $\langle G(t)\rangle$ имеем

$$\langle G(t)\rangle = \mathrm{Sp}\,\rho G = \mathrm{Sp}\,\rho^{(0)}G + \mathrm{Sp}\,\Delta\rho G =$$
$$= \langle G\rangle^{(0)} - \frac{i}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{t}\langle[G'(t),U'(\tau)]-\rangle^{(0)}e^{i\omega\tau+\varepsilon\tau}d\tau$$

откуда следует выражение (13.10.5). В этом выражении

$$G'(t) = \exp\left(\frac{iH^{(0)}t}{\hbar}\right)G\exp\left(-\frac{iH^{(0)}t}{\hbar}\right)$$
$$U'(\tau) = \exp\left(\frac{iH^{(0)}\tau}{\hbar}\right)U\exp\left(-\frac{iH^{(0)}\tau}{\hbar}\right)$$

при выводе выражения (13.10.5) следует примепить соотношение

$$\int\limits_{-\infty}^{t}f(\tau)d\tau = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\theta(t-\tau)f(\tau)d\tau$$

13.25.4 Problems about Heisenberg Ferromagnet

13.11. Применим теперь формализм двухвременных функций Грина для случая изотропного ферромагнетика Гейзенберга, описываемого гамильтонианом (ср. гл. 12)

$$H = -\frac{g\mu_B B}{\hbar}\sum_{\mathbf{f}}S^z_{\mathrm{f}} - \frac{2}{\hbar^2}\sum_{\mathbf{f},\mathrm{g}}I(\mathrm{f}-\mathrm{g})\,(\mathrm{S_f}\cdot\ \mathrm{S_g}) \tag{13.11.1}$$

где g - фактор Ланде, μ_B - магнетон Бора и B - однородная магнитная индукция. Выберем направление оси z вдоль направления вектора магнитной индукдии и ограничимся рассмотрением случая спина, равного $\frac{1}{2}$. Тогда S_t является векторным оператором спина, расположенного в узле $\mathbf{f}$ решетки; его компоненты
равны соответственно

(??? here, there was a broken formula, I'll copy at the original later)

где мы опустили единичные квадратные матрицы второго порядка, которые являются множителями для компонент $\mathbf{S_f}$ и которые относятся ко всем узлам решетки, за исключением $\mathbf{f}$.

Величина I (f - g) представляет собой обменный интеграл, зависящий только от $\mathbf{f}$ - g. Предположим, что система обладает симметрией относительно инверсии, т. е.

[0] Общее обсуждение метода функций Грина в применении к задачам теории магнетизма см. в работах [4, 5].- Пркм. перев.

$$I(\mathbf{f}-\mathbf{g}) = I(\mathbf{g}-\mathbf{f}) \tag{13.11.3}$$

кроме того, примем, что

$$I(0) = 0 \tag{13.11.4}$$

а) Вводя операторы

$$b_{\mathrm{f}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad b_{\mathrm{f}}^{+} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{13.11.5}$$

выразить компоненты векторного ошератора спина $\mathbf{S}_{\mathrm{f}}$ через $b_{\mathrm{p}}^{\mathrm{p}}$ и b_{f}^{+}и выяснить физический смысл операторов b_{f}, b_{f}^{+}и ошератора

$$n_{\mathbf{f}} = b_{\mathbf{f}}^{+} b_{\mathbf{f}} \tag{13.11.6}$$

б) Найти выражения для антикоммутаторов и коммутаторов

$$[b_{\mathbf{f}}, b_{\mathbf{g}}]_{-}, \quad \left[b_{\mathbf{f}}^{+}, b_{\mathbf{g}}^{+}\right]_{-}, \quad \left[b_{\mathbf{f}}, b_{\mathbf{g}}^{+}\right]_{-},$$
$$[b_{\mathbf{f}}, b_{\mathfrak{g}}]_{+}, \quad \left[b_{\mathbf{f}}^{+}, b_{\mathrm{g}}^{+}\right]_{+}, \quad \left[b_{\mathbf{f}}, b_{\mathbf{g}}^{+}\right]_{+}$$

в) Выразить гамильтониан (13.11.1) через b_{f}^{+}п b_{f}, полагая для простоты $g = 2$.

Solution

а)

$$S_{\mathrm{f}}^{x} = \frac{1}{2}\hbar\left(b_{\mathrm{f}} + b_{\mathbf{f}}^{\mathbf{p}}\right), \quad S_{\mathrm{f}}^{y} = \frac{i}{2}\hbar\left(b_{\mathrm{f}}^{\mathbf{p}} - b_{\mathbf{f}}\right), \quad S_{\mathrm{f}}^{z} = \frac{1}{2}\hbar\left(1 - 2n_{\mathrm{f}}\right)$$

Записывая

$$b_{\mathrm{f}} = \frac{1}{\hbar}S_{\mathrm{f}}^{+} = \frac{1}{\hbar}\left(S_{\mathrm{f}}^{x} + iS_{\mathrm{f}}^{y}\right), \quad b_{\mathrm{f}}^{+} = \frac{1}{\hbar}S_{\mathrm{f}} = \frac{1}{\hbar}\left(S_{\mathrm{f}}^{x} - iS_{\mathrm{f}}^{y}\right)$$

мы видим, что $b_{\mathbf{f}}$ и b_{f}^{+}- это обычные операторы повышения и понижения проекдии сшина. Физический смысл n_f можно понять, рассматривая связь этого оператора с S_{f}^{z}.
б)

$$[b_{\mathrm{f}}, b_{\mathrm{g}}]_{-} = \left[b_{\mathrm{f}}^{+}, b_{\mathrm{g}}^{+}\right]_{-} = 0, \quad [b_{\mathrm{f}}, b_{\mathrm{g}}]_{+} = 2b_{\mathrm{f}}b_{\mathrm{g}}\left(1 - \delta_{\mathrm{fg}}\right)$$
$$\left[b_{\mathrm{f}}, b_{\mathrm{g}}^{+}\right]_{-} = \left(1 - 2n_{\mathrm{f}}\right)\delta_{\mathrm{fg}}, \quad \left[b_{\mathbf{f}}^{+}, b_{\mathrm{g}}^{+}\right]_{+} = 2b_{\mathbf{f}}^{+}b_{\mathrm{g}}^{+}\left(1 - \delta_{\mathrm{fg}}\right)_{\mathrm{q}}$$
$$\left[b_{\mathrm{f}}, b_{\mathrm{g}}^{+}\right]_{+} = 2b_{\mathrm{f}}b_{\mathrm{g}}\left(1 - \delta_{\mathrm{fg}}\right) + \delta_{\mathrm{fg}}$$

Заметим, что если $\mathbf{f}$ и $\mathbf{g}$ - различные узлы решетки, то $b_{\mathbf{f}}$ и $b_{\mathbf{f}}^{+}$ ведут себя как операторы Бозе, но если узлы $\mathbf{f}$ и $\mathbf{g}$ совнадают, они ведут себя как операторы Ферми. Эти одераторы иногда называют операторами Паули.
в)

$$H = -\mu_B B N - 2\mu_B B \sum_{\mathbf{f}} n_{\mathfrak{f}} - 2\sum_{\mathbf{f},\mathbf{g}} I(\mathbf{f}-\mathrm{g}) b_{\mathbf{f}}^{\mathbf{f}} b_{\mathfrak{g}} -$$
$$- \frac{1}{2}N\sum_{\mathbf{f}} I(\mathbf{f}) + 2\left[\sum_{\mathfrak{f}} I(\mathbf{f})\right]\left[\sum_{\mathfrak{g}} n_{\mathfrak{g}}\right] - 2\sum_{\mathbf{f},\mathfrak{g}} I(\mathbf{f}-\mathrm{g}) n_{\mathfrak{f}} n_{\mathfrak{g}\mathfrak{q}}$$

где N - полное число увлов в системе.
13.12. а) Найти уравнение движения для функции Грина $\left\langle\left\langle b_{\mathrm{g}}; b_{\mathrm{p}}^{+}\right\rangle\right\rangle$, полагая $\eta = +1$.
б) Чтобы решить уравнения, найденные в п. «а», необходимо сделать приближение. Так называемое приближение случайных фбаз (ПСФ), впервые введенное Н. Н. Боголюбовым и С. В. Тяблиновым [3*], состоит в том, что полагают

$$\left\langle\left\langle n_{\mathrm{f}_1} b_{\mathrm{f}_2}; b_{\mathrm{f}_3}^{+}\right\rangle\right\rangle = \left\langle n_{\mathrm{f}_1}\right\rangle\left\langle\left\langle b_{\mathrm{f}_2}; b_{\mathrm{f}_3}^{+}\right\rangle\right\rangle \tag{13.12.1}$$

Используя трансляционную инвариантность гамильтониана H, можно положить

$$\left\langle n_{\mathrm{p}}\right\rangle = \bar{n}(\text{ не зависит от } \mathbf{f}) \tag{13.12.2}$$

и совершить далее преобразование Фурье по отношениво к узлам решетки. Используя тот факт, что

$$\delta_{\mathrm{fg}}=\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}e^{i(\mathbf{q}\cdot\ \mathrm{g}-\mathrm{f})} \tag{13.12.3}$$

где N - полное число спинов в системе, и записывая

$$\left\langle\left\langle b_{\mathbf{g}};b_{\mathbf{f}}^{\mathbf{f}}\right\rangle\right\rangle=\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{g}-\mathbf{f})}G_{\mathbf{q}} \tag{13.12.4}$$

найти уравнение для G_q. В выражениях (13.12.3) и (13.12.4) суммирование по q ведется по первой зоне Бриллюэна.
в) Исходя из уравнения для $G_{\mathbf{q}}$, найти неявное уравнение для $\bar{n}$ и, следовательно, для величины $2\left\langle S^{z}\right\rangle/h=\sigma$.

Solution

а)

$$E\left\langle\left\langle b_{\mathbf{g}};b_{\mathbf{f}}^{+}\right\rangle\right\rangle=\frac{1}{2\pi}\,\mathrm{fg}\left[1-2\left\langle n_{\mathbf{f}}\right\rangle\right]+\left[2\mu_{B}B+2\sum_{\mathbf{f}}I(\mathbf{f})\right]\left\langle\left\langle b_{\mathbf{g}};b_{\mathbf{f}}^{+}\right\rangle\right\rangle-$$

$$-2\sum_{\mathbf{p}}I(\mathbf{p}-\mathbf{g})\left\langle\left\langle b_{\mathbf{p}}^{-};b_{\mathbf{f}}^{+}\right\rangle\right\rangle+4\sum_{\mathbf{p}}I(\mathbf{p}-\mathrm{g})\left[\left\langle\left\langle n_{\mathbf{g}}b_{\mathbf{p}};b_{\mathbf{f}}^{+}\right\rangle\right\rangle-\left\langle\left\langle n_{\mathbf{p}}b_{\mathbf{g}};b_{\mathbf{f}}^{+}\right\rangle\right\rangle\right]$$

б) Из соотношений (13.12.1) п (13.12.2) п уравнения п. «а» имеем

$$E\left\langle\left\langle b_{\mathrm{g}};b_{\mathrm{f}}^{+}\right\rangle\right\rangle=\frac{1-2\bar{n}}{2\pi},\delta_{\mathrm{fg}}+\left[2\mu_{B}B+2(1-2\bar{n})\sum_{\mathbf{f}}I(\mathbf{f})\right]\left\langle\left\langle b_{\mathrm{g}};b_{\mathbf{f}}^{+}\right\rangle\right\rangle-$$

$$-2(1-2\bar{n})\sum_{\mathbf{p}}{}^{n}I(\mathbf{p}-\mathbf{g})\left\langle\left\langle b_{\mathrm{p}};b_{\mathbf{f}}^{+}\right\rangle\right\rangle$$

Используя соотношения (13.12.3) п (13.12.4), получаем

$$G_{\mathbf{q}}\left\{E-2\mu_{B}B-2(1-2\bar{n})[K(0)-K(\mathbf{q})]\right\}=\frac{1-2\bar{n}}{2\pi}$$

$$K(\mathbf{q})=\sum_{\mathbf{q}}I(\mathbf{f})e^{i(\mathbf{f}\cdot\mathbf{q})}$$

$$G_{\mathbf{q}}=\frac{1-2\bar{n}}{2\pi\left(\bar{E}-E_{\mathbf{q}'}\right.}$$

где

$$E_{\mathbf{q}}=2\mu_{B}B+2(1-2\bar{n})[K(0)-K(\mathrm{q})]$$

в) Из соотношения (13.12.4), выражения для G_q п соотношений (13.8.3) и (13.3.1) находим

$$\left\langle b_{\mathbf{f}}^{+}\left(t'\right)b_{\mathbf{g}}(t)\right\rangle=\frac{1-2\vec{n}}{N}\sum_{\mathbf{q}}\frac{\exp\left[i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{g}-\mathbf{f})-iE_{\mathbf{q}}\left(t-t'\right)/\hbar\right]}{\exp\left(\beta E_{\mathbf{q}}\right)-1}$$

Полагая $t=t',\mathbf{f}=\mathbf{g}$ и заменяя суммирование по q интегрированшем

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}...\rightarrow\frac{v'}{(2\pi)^{3}}\int d^{3}\mathbf{q}...$$

где $v'=v/N$ - объем в расчете на один спин, получаем уравнение- для $\bar{n}$

$$\frac{\bar{n}}{1-2\bar{n}}=\frac{v'}{(2\pi)^{3}}\int\frac{d^{3}\mathbf{q}}{\exp\left(\beta E_{\mathbf{q}}\right)-1} \tag{13.12.5}$$

Используя тот факт, что число узлов обратной решетки в первой зоне Бриллюэна равно N, имеем

$$1=\frac{v'}{(2\pi)^{3}}\int d^{3}\mathbf{q}$$

п окончательно получаем следующее неявное уравнение для σ:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{v'}{(2\pi)^3} \int \operatorname{cth}\left(\frac{1}{2}\beta E_{\mathbf{q}}\right) d^3\mathbf{q}$$

13.13. а) Используя уравнение для σ, выведенное в предыдущей задаче, вычислить температуру перехода T_C, т. е. температуру, при которой намагниченность системы становится равной нулю в нулевом внешнем магнитном поле.
б) Найти первый член в разложении σ по степеням $T_c - T$ для температур, удовлетворяющих условию $(T_c - T)/\ T_C \ll 1$.
в) Найти первые два члена в разложении величины σ в ряд шо T для $T \ll T_c$, т. е. низшее отклонение от значения насыщения.
г) Найти главный член в разложении восприимчивости χ по T^{-1} для $T \gg T_C$.

Solution

а) В левой окрестности точки Кюри (точки фазового перехода) T_C, соответствующей β_C, величина σ мала в нулевом магиитном поле; это означает, что и значение E_q мало. Поэтому мы можем разложить гиперболический котангенс в степенной ряд по σ, так что

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{v'}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{q} \left[\frac{2}{\sigma\beta K(0)\eta(\mathrm{q})} + \frac{1}{6}\beta\sigma K(0)\eta(\mathbf{q}) + \ldots\right] \tag{13.13.1}$$

где

$$\eta(\mathbf{q}) = 1 - \frac{K(\mathbf{q})}{K(0)}$$

Функция $F(n)$, определяемая формулой

$$F(n) = \frac{v'}{(2\pi)^3} \int \eta^{(n)}(\mathbf{q}) d^3\mathbf{q}$$

будет зависеть от струютуры кристалла и может быть рассчитана для разных решеток и значений n. Из соотношевия (13.13.1) находим

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{2F(-1)}{\beta\sigma K(0)} + \frac{1}{6}\beta\sigma K(0)F(1) + \ldots \tag{13.13.2}$$

следовательно, устремляя $\boldsymbol{\sigma}$ к нулю, имеем для $\boldsymbol{\beta_c}$

$$\beta_c = \frac{2F(-1)}{K(0)}$$

б) Из соотношения (13.13.2) находим для $\beta > \beta_c$ при условии $(\beta - \beta_c)/\beta_c \ll 1$

$$\sigma \approx \frac{3}{F(1)F(-1)} \sqrt{\frac{\beta - \beta_C}{\beta_C}} + \ldots$$

в) При низких температурах следует ожшдать, что величина σ будет приближенно равна единице и что только значения q вблизи начала координат дадут вклад в интеграл, входящий в выражение (13.12.5). Поэтому можно, сохраняя точность, распространить интегрирование на все q-пространство; вводя в нем полярные углы θ и φ, имеем

$$\frac{\bar{n}}{1 - 2\bar{n}} = \frac{v'}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} q^2 dq \sum_{r=1}^{\infty} \exp[-2r\beta\sigma K(0)\eta(\mathrm{q})]$$

Оставляя в разложении η (q) по степеням q только первый член (прошорциональный q^2) и интегрируя, получаем степенной ряд по β^{-1}. Из определения величины $K(\mathbf{q})$ имеем, например, в случае простой кубической решетки

$$K(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{3}K(0)\left[\cos(q_x a) + \cos(q_y a) + \cos(q_z a)\right]$$

где a - расстояние между ближайшими соседями. (Легко записать аналогичные выражения для случаев гранецентрированной и объемноцентрированной решеток. Мы оставляем это в качестве упражнения для читателя.) Таким образом, в рассматриваемом случае для $\eta(\mathbf{q})$ получаем

$$\eta(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}a^2q^2 + \ldots$$

и, следовательно (заметим, что в случае простой кубической решетки $v' = a^3$),

$$\frac{\bar{n}}{1-2\bar{n}} \approx \frac{v'}{(2\pi)^3} 4\pi \sum_{r=1}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-r\alpha q^2} q^2 dq, \text{ где } \alpha = \beta\sigma K(0) a^2$$

откуда

$$\frac{\bar{n}}{1-2\bar{n}} \approx \frac{v'}{(2\pi)^3} 4\pi \left[\beta\sigma K(0) a^2\right]^{-3/2} \sum_{r=1}^{\infty} r^{-3/2}$$

пли

$$\sigma = 1 - AT^{3/2}..$$

где

$$A = \left[\frac{k_B}{4\pi K(0)}\right]^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$$

здесь через $\zeta(n)$ обозначена дзета-функция Римана, а чрез k_B постоянная Больцмана.
г) В рассматриваемом случае поле должно быть отлично от нуля ($B \neq 0$), так как иначе величина σ обратится в нуль. Запишем

$$\operatorname{cth} \frac{1}{2}\beta E_{\mathbf{q}} = \frac{1 + t_0 t_1}{t_0 + t_1}$$

где

$$t_0 = \operatorname{th} \beta\mu_B B, \quad t_1 = \operatorname{th}[\beta\sigma K(0)\eta(\mathbf{q})]$$

Разлагая гиперболический котангенс по степеням t_1, а затем разлагая t_1 по степеням β, находим из (13.12.5) для случая простой кубической решетки

$$\frac{\bar{n}}{1-2\bar{n}} = \frac{1}{2t_0}\left[1 - \frac{\beta K(0)}{t_0} + ...\right]$$

Окончательно для восприимчивости χ в расчете на спин имем выражение

$$\chi = \beta\mu_B^2 \left[1 + \frac{1}{2}K(0)\beta + ...\right]$$

которое может быть записано (приближенно) в форме Кюри Вейсса

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{k_B(T - \Theta)}, \quad \Theta = \frac{K(0)}{2k_B}.$$

13.14. При изучений ферромагнитного резонанса исследуют образцы, имеющие конечные размеры. Чтобы учесть граничные эффекты наиболее просто, хотя и только приближенно, дополним гамильтониан системы членом, содержащим размагничивающие факторы $N_x, N_y, \lfloor N_z$, зависящие от формы образца. Будем считать, что образец имеет форму эллипсоида, главные оси которого совпадают с осями x, y и z. Таким образом, мы должны добавить в гамильтониан (13.11.1) член

$$\frac{1}{2}\left(N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2\right) \tag{13.14.1}$$

где M - вектор наматниченности

$$\mathrm{M} = \frac{2\mu_B}{\hbar} \sum_{\mathbf{i}} \mathrm{S_i} \tag{13.14.2}$$

а) Выразить оператор размагничивания (13.14.1) через операторы $b_{\mathrm{f}}^{\mathrm{и}}$ и b_f^+.
б) Вернемся к ситуации, рассмотренной в задаче 13.10. Предположим, что, помимо постоянного поля B, в направлении оск z существует высокочастотное поле $\mathbf{B}_1$ в плоскости xy. Если высоночастотное поле имеет компоненты $b\cos\omega\mathrm{t}, b\sin\omega t, 0$, то вов мущенный гамильтониан H' запишется в виде

$$H' = -\frac{2\mu_B}{\hbar} \sum_{\mathbf{f}} (\mathbf{S}_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{B}_1) = U e^{i\omega t} + U^* e^{-i\omega t} \tag{13.14.3}$$

где

$$U = -\frac{\mu_B b}{\hbar} \sum_{\mathbf{f}} S_{\mathrm{f}}^- \quad \left(S_{\mathrm{f}}^{\pm} = S_{\mathrm{f}}^x \pm i S_{\mathrm{f}}^y\right) \tag{13.14.4}$$

Высокочастотное поле будет создавать дополнительную намагниченность в плоскости xy

$$\delta M_{\pm} = \delta\left(M_x \pm iM_y\right) = N\chi_{\pm} b e^{\pm i\omega t}. \tag{13.14.5}$$

Выразить восприимчивость $\chi_{\pm}$через функции Грина.
в) Записывая восприимчивость в виде

$$\chi_{\pm} = \chi' \pm !ix'' \tag{13.14.6}$$

выразить энергию W, поглощенную в единиду времени, через χ' и χ''
г) Определить восприимчвость $\chi_{\pm}$, используя уравнение движения для запаздывающей функции Грина и применяя наряду с приближением (13.12.1) также приближенное уравнение

$$\left\langle\left\langle n_{\mathbf{f}_1} b^+_{\mathbf{f}_2}; b_{\mathbf{f}_3}\right\rangle\right\rangle = \left\langle n_{\mathbf{f}_1}\right\rangle \left\langle\left\langle b^+_{\mathbf{f}_2}; b_{\mathbf{f}_3}\right\rangle\right\rangle \tag{13.14.7}$$

Solution

а)

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\left(N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2\right) = \frac{1}{2} N N_z \mu_B^2 - 2N N_z \mu_B^2 \sum_{\mathbf{f}} n_{\mathbf{f}} + \\ + \left(N_x + N_y\right)\mu_B^2 \sum_{\mathbf{f},\mathrm{g}} b^+_{\mathbf{f}} b_{\mathfrak{g}} + N_z \mu_B^2 \sum_{\mathbf{f},\mathrm{g}} n_{\mathbf{f}} n_{\mathrm{g}} + \\ + \left[\frac{1}{2}\mu_B^2 \left(N_x - N_y\right) \sum_{\mathbf{f},\mathrm{g}} \left(b_{\mathbf{f}} b_{\mathbf{g}} + b^+_{\mathbf{f}} b^+_{\mathrm{g}}\right)\right]\end{aligned}$$

б)

$$\chi_+ = \chi^*_- = -\frac{4\pi\mu_B^2}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{f}} \left\langle\left\langle S^+_{\mathrm{g}}; S^-_{\bar{\mathbf{f}}}\right\rangle\right\rangle - 4\pi\mu_B^2 \sum_{\mathbf{f}} \left\langle\left\langle b_{\mathrm{f}}; b^+_{\mathrm{g}}\right\rangle\right\rangle$$

в)

$$W = \left(\mathbf{B}_1 \cdot \delta\dot{\mathbf{M}}\right) = N\frac{b^2\omega}{2i}\left(\chi_+ - \chi_-\right) = Nb^2\omega\chi''$$

г) Используя условия расцепления (13.12.1) п (13.14.7), находим, что уравнение движения для $\left\langle\left\langle b_{\mathfrak{g}}; b^+_{\mathbf{p}}\right\rangle\right\rangle$содержит функцию Грина $\left\langle\left\langle b^+_p; b^+_f\right\rangle\right\rangle$. Запишем, однако, уравнения двпжения для $\left\langle\left\langle b^+_{\mathrm{z}}; b^+_{\mathrm{f}}\right\rangle\right\rangle$и $\left\langle\left\langle b^+_{\mathrm{p}}; b^+_{\mathrm{f}}\right\rangle\right\rangle$; тогда, воспользовавппись соотнопениями (13.12.1) п6 (13.14.7), получим замкнутый набор

$$\begin{aligned}E\left\langle\left\langle b_{\mathbf{g}}; b^+_{\mathbf{f}}\right\rangle\right\rangle =& \frac{\sigma}{2\pi}\delta_{\mathbf{fg}} + \left[2\mu_B B - 2\sigma N N_z \mu_B^2 + 2\sigma K(0)\right]\left\langle\left\langle b_{\mathbf{g}}; b^+_{\mathbf{f}}\right\rangle\right\rangle + \\ &+ \sum_{\mathbf{p}}\left[-2\sigma I(\mathbf{g}-\mathbf{p}) + \sigma\mu_B^2\left(N_x + N_y\right)\right]\left\langle\left\langle b_{\mathbf{p}}; b^+_{\mathbf{f}}\right\rangle\right\rangle + \\ &+ \sigma\mu_B^2\left(N_x - N_y\right)\sum_{\mathbf{p}}\left\langle\left\langle b^+_{\mathbf{p}}; b^+_{\mathbf{p}}\right\rangle\right\rangle, \\ E\left\langle\left\langle b^+_{\mathbf{g}}; b^+_{\mathbf{f}}\right\rangle\right\rangle =& -\left[2\mu_B B - 2\sigma N N_z \mu_B^2 + 2\sigma K(0)\right]\left\langle\left\langle b^+_{\mathbf{g}}; b^+_{\mathbf{p}}\right\rangle\right\rangle - \\ &- \sum_{\mathbf{p}}\left[2\sigma I(\mathbf{g}-\mathbf{p}) + \sigma\mu_B^2\left(N_x + N_y\right)\right]\left\langle\left\langle b^+_{\mathbf{p}}; b_{\mathbf{f}}\right\rangle\right\rangle - \\ &- \sigma\mu_B^2\left(N_x - N_y\right)\sum_{\mathbf{p}}\left\langle\left\langle b_{\mathbf{p}}; b^+_{\mathbf{f}}\right\rangle\right\rangle.\end{aligned}$$

Снова применяя соотношения (13.12.3) и (13.12.4) и соотношения

$$\left\langle\left\langle b^+_{\mathbf{g}}; b^+_{\mathbf{f}}\right\rangle\right\rangle = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{f}-\mathbf{g})}\Gamma_{\mathbf{q}}$$

$$\delta_{\mathbf{q}0} = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{f}} e^{i(\mathbf{f}\cdot\mathbf{q})}$$

находим

$$\begin{aligned}\left(E - \bar{E}_{\mathbf{q}}\right) G_{\mathrm{q}} &= \frac{\sigma}{2\pi} + \sigma\mu_B^2\left(N_x - N_y\right) N\delta_{\mathbf{q}0}\Gamma_{\mathbf{q}} \\ \left(E + \bar{E}_{\mathbf{q}}\right)\Gamma_{\mathbf{q}} &= -\sigma\mu_B^2\left(N_x - N_y\right) N\delta_{\mathbf{q}0} G_{\mathbf{q}}\end{aligned}$$

где

$$\bar{E}_{\mathbf{q}} = E_{\mathbf{q}} + N\sigma\mu_B^2 \left[(N_x + N_y)\,\delta_{\mathbf{q}0} - 2N_z \right]$$

Как мы видим, для $\mathbf{q} \neq 0$ величина $\bar{E}_{\mathbf{q}}$ отличается от $E_{\mathbf{q}}$ тем, что B заменяется на $B - N_z\,(N\sigma\mu_B)$, т. е. на величину ноля с учетом размагничивающего фактора.

Решая уравнения для $\Gamma_{\mathbf{q}}$ п $G_{\mathbf{q}}$, находим $\mathbf{q} \neq 0$:

$$\Gamma_{\mathbf{q}} = 0, \quad G_{\mathbf{q}} = \frac{\sigma}{2\pi\left(E - \bar{E}_{\mathbf{q}}\right)} (\text{ как и в задаче 13.12})$$

$$\mathbf{q} = 0$$

$$G_0 = \frac{\sigma}{2\pi} \frac{E + \vec{E}_0}{E^2 - E_r^2}$$

где

$$E_r^2 = 4\mu_B^2 \left[B + N\sigma\mu_B\,(N_x - N_z) \right] \left[B + N\sigma\mu_B\,(N_y - N_z) \right]$$

Для восприимчивости χ_+теперь получаем

$$\chi_+ = -4\pi\mu_B^2 \sum_{\mathbf{f}} \left\langle \left\langle b_{\mathbf{g}}; b_{\mathbf{f}}^+ \right\rangle \right\rangle = -\frac{4\pi\mu_B^2}{N} \sum_{\mathbf{f}} \sum_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{f}-\mathbf{g}\cdot\mathbf{q})} =$$

$$= \lim_{\varepsilon \to \bullet +} \left[-\frac{4\pi\mu_B^2}{N} \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \frac{\sigma}{2\pi} \frac{1}{\hbar(\omega + i\varepsilon) - \bar{E}_{\mathbf{q}}} \sum_{\mathbf{f}} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{f}-\mathbf{g})} - \right.$$

$$\left. \cdot - \frac{4\pi\mu_B^2}{N} \sum_{\mathbf{f}} \frac{\sigma}{2\pi} \frac{\hbar(\omega + i\varepsilon) - \bar{E}_0}{\hbar^2(\omega + i\varepsilon)^2 - E_r^2} \right] =$$

$$= \lim_{\varepsilon \to 0+} \left\{ -\frac{\sigma\mu_B^3}{E_r} \left[\hbar(\omega + i\varepsilon) - \bar{E}_0 \right] \left[\frac{1}{\hbar(\omega + i\varepsilon) - E_r} - \frac{1}{\hbar(\omega + i\varepsilon) + E_{\mathrm{r}}} \right] \right\}$$

Поскольку ω и E_r положительны, так что $\delta\left(\hbar\omega + E_r\right) = 0$, получаем для χ " выражение

$$\chi'' = \frac{2\pi\mu_B^2 \left(\hbar\omega + \bar{E}_0 \right)}{E_r} \delta\left(\hbar\omega - E_r\right)$$

которое показывает, что поглощение имеет место только для $\omega = E_r/\hbar$, причем ширина линии в данном приближении равна нулю.

Цитированная литература

1.Бони-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод фуункций Грина в статистической мехавике, М., 1961.
2.ter Haar D., в кните: Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems, ed. D. ter Haar, Edinburgh, 1961.
3*. ооголюбов Н. Н., Тябликов С. В., ДАН СССР, 126, 53 (1959).
4*. Боголюбов H. Н., Квазисредние в задачах статистической механини, ОИ ЯИ, R – 1451, Дубна, 1963; см. также Избранные труды в трех томах, т. 3, Киев, 1971.
5*. Тявликов С. В., Методы квавтовой теории магнетизма, М., 1965.
6*. Боголюбов Н. Н. (мі.), Метод исследования модельных гамвльтонианов, М., 1974.

13.26 Problems on Plasma

14.1.

Плазма представляет собой газообразную среду, состоящую из положительно и отрицательно заряженных частиц. Будем рассматривать следующую модель плазмы: газ из отрицательно заряженных частиц с зарядом -е движется на фоне нейтрализующего положительного заряда, распределенного с однородной плотностью n_0. Пусть средняя плотность отрицательно заряженных частиц равна n_0. Рассмотрим теперь дополнительный бесконечно малый точечный заряд q, который для простоты будем считать расположенным в начале кординат. Пусть этот заряд порождает малое сферически симметричное изменение $\varphi(r)$ электростатического потенциала. Показать, что

$$\varphi(r) = \frac{q}{r} e^{-xr} \tag{14.1.1}$$

где

$$\chi^2 = 4\pi n_0 \beta e^2, \quad \beta = \frac{1}{kT} \tag{14.1.2}$$

Выяснить, при каких условиях справедливы приведенные соображения, и показать, что одно из этих условий имет вид

$$r_D \gg d \tag{14.1.3}$$

радиус Дебая r_D определяется соотношением

$$r_D = \chi^{-1} \tag{14.1.4}$$

причем

$$d \sim n^{-1/3} \tag{14.1.5}$$

где n —потность числа частиц, т. е. d представляет собой величину порядка расстояния мжду частидами. Плазма, удовлетворяющая условию (14.1.3), называется горячей разреженной плазмой; пменно тот случай будет рассматриваться в дальнейшем. Соответствующая теория называется теорией Дебал пли приближением Дебая.

Из выражения (14.1.1) мы видим, что потендшал φ заметно меняется в пределах так называемой сфееры Дебая, имеющей радиус r_D.

Solution

Электростатический потенциал $\varphi(\mathbf{r})$ должен удовлетворять уравнению Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = 4\pi e n(\mathbf{r}) - 4\pi e n_0 - 4\pi q \delta(\mathbf{r}) \tag{14.1.6}$$

В состоянии термодинамического равновесия величина n (r) связана с $\varphi(\mathbf{r})$ формулой Больцмана

$$n(\mathbf{r}) = Ae^{\mathrm{Bee}} \tag{14.1.7}$$

где постоянная A должна определяться из условия

$$\int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = n_0 v \tag{14.1.8}$$

В термодинамическом пределе, когда объем системы $v \to \infty$, потенциал φ стремится на бесконечности к постоянному значению $\varphi(\infty)$, которое мы выберем равным нулю, так что $A = n_0$.

Подставляя формулу Больцмана (14.1.7) в уравнение Пуассона (14.1.6) и используя предположение, что $\beta\varphi \ll 1$, чтобы в разложении экспонент можно было сохранить только линейный по φ член, получаем

$$\nabla^2 \varphi - x^2 \varphi = -4\pi q \delta(\mathbf{r}) \tag{14.1.9}$$

где x определяется соотношением (14.1.2).

Решением уравнения (14.1.9), удовлетворяющим требованию сферической симметрии, является выражение (14.1.1). Заметим, что этот потенциал является экранированным с радиусом экранировкщ r_D. Плотность $n(\mathbf{r})$ представляет собой среднее число отрицательно заряженных частиц в элементе объема, отнесенное к объему этого элемента. Эта величина имеет физический смысл лишь в том случае, когда элемент объема можно выбрать достаточно большим, чтобы в нем содержалось много частиц. Последнее в свою очередь означает, что если d - среднее расстояние между частицами, т. е. для d сшраведливо соотношение (14.1.5), то первое условие применимости развиваемой теории имеет вид

$$d|\nabla n| \ll n \tag{14.1.10}$$

или

$$|\nabla n| \ll n^{4/3} \tag{14.1.11}$$

Так как мы должны рассматривать величину $n(\mathbf{r})$ только как среднее по достаточно большому объему, эта величина оказывается определенной «грубо». То же самое справедливо для потенциала $\varphi(\mathbf{r})$, и мы должны также потребовать, чтобы этот потенциал
медленно изменялся на расстоянии d. Это означает, что радиус Дебая r_D должен быть большим по сравнению с d, так что второе условие имеет вид (14.1.3). Используя (14.1.4) и (14.1.2), получаем условие

$$n_0 \beta e^2 d^2 \ll \mathbb{1} \tag{14.1.12}$$

0

- Общие ссылки см., например, в работе [I].
- D. ter Haar, Department of Theoretical Physics, University of Oxford, Oxford.

или с учетом (14.1.5)

$$kT \gg \frac{e^2}{d}$$

или, наконец,

$$kT \gg e^2 n_0^{1/3} \tag{14.1.13}$$

Последнее соотношение показывает, что средняя кинетическая энергия частицы должна быть большой по сравнению со средней потенциальной энергией. Системы, в которых выполняется это условие, называются горячей разреженной плазмой.

14.2. Доказать, что плотность числа отрицательно заряженных частиц в присутствии дополнительного исчезающе малого точечного заряда определяется выражением

$$n(\mathbf{r}) = n_0 + \frac{qx^2}{4\pi e}\varphi(\mathbf{r}) \tag{14.2.1}$$

Solution

Выражение (14.2.1) следует из формулы Больцмана (14.1.7) в предположении, что $\beta\varphi \ll 1$.

14.3. Пользуясь теорией Дебая, найти полное число $n_{\text{взб избы-}}$ точных отрицательно заряженных частиц внутри сферы Дебая.

Solution

$$n_{\text{из 5}} = \int [n(\mathbf{r}) - n_0]\, d^3\mathbf{r} = \frac{qx^2}{e} \int\limits_0^{+\infty} e^{-\gamma r r} r dr = \frac{q}{e} \tag{14.3.1}$$

14.4. На основе теории Дебая найти энергию $E_{\text{вз}}$ взаимодействия между зарядом q и зарядом в сфере Дебая.

Solution

$$E_{\text{ВЗ}} = \int \frac{qe\,[n(\mathbf{r}) - n_0]}{r} d^3\mathbf{r} = q^2 x \tag{14.4.1}$$

14.5. На основе теории Дебая найти энергию E_D распределенного отрицательного заряда внутри сферы Дебая.

Решение

$$E_D = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2\,[n(\mathbf{r}) - n_0]\,[n(\mathbf{r}') - n_0]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{14.5.1}$$

Используя разложение по функциям Лежандра $P_n(\mu)$, где μ - носинус угла между $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$, имеем

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \begin{cases} \frac{1}{r} \sum\limits_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r'}{r}\right)^n P_n(\mu), & r' < r \\ \frac{1}{r'} \sum\limits_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{|r'}\right)^n P_n(\mu), & r' > r \end{cases} \tag{14.5.2}$$

ТаК чтО

$$E_D = \frac{1}{2} q^2 x^4 \int\limits_0^{\infty} dr_i' e^{-xr} \int\limits_0^{r} r' dr' e^{-\varkappa r'} + \int\limits_0^{\infty} r dr e^{-\varkappa r} \int\limits_r^{\infty} dr' e^{-\varkappa r'} = \frac{1}{4} q^2 x \tag{14.5.3}$$

14.6. Используя теорию Дебая, оценить среднее число n_D отридательных зарядов в сфере Дебая.

Решение

$$n_D \approx \frac{4}{3}\pi n_0 r_D^3 = \frac{1}{3\sqrt{4\pi}} \left(\frac{kT}{e^2 n^{1/3}}\right)^{3/2}$$

Из соотношений (14.1.13) следует, что величина n_D вначительно больше единицы во всех случаях, когда применима теория Дебая.

14.7. Оенить в теории Дебая отношение энергии, найденной в предыдущих задачах, к флуктуации энергии в сфере Дебая.

Solution

Из задач 14.4 п 14.5 следует, что энергия, которую можно приписать каждой частице, является величиной порядке e^2x, т. е. такаго же порядка, как и E_D. Полная электростатическая эпергия в сфере Дебая является поэтому величиной порядка n_De^2x, а флуктуации имеют порядок $\sqrt{n_D}e^2x$. Таким образом, искомое отношение имеет порядок $\sqrt{n_D}$, т. е., как показано в задаче 14.6, является большим числом.

14.8. Для горячей разреженной плазмы найти выражение для дебаевской длины в смеси ионизованных газов.

Solution

Испольвуя рассуждения, аналогичные тем, с помощью которых было получено выражение (14.1.2), находим

$$x^2 = \frac{4\pi}{kT}\sum_j e_j^2 n_j \tag{14.8.1}$$

где суммирование производится по всем сортам ионов, заряды и шлотности которых равны соответственно e_j и n_j.

14.9. Как показано в задаче 9.16, применяя теорему о вириале, уравнение состояния можно записать в виде

$$pv = NkT + \frac{1}{3}\langle W\rangle_{t\text{ср}} \tag{14.9.1}$$

где W - вириал межмолекулярных сил, т. е.

$$W = \sum_i (\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i) \tag{14.9.2}$$

здесь суммирование ведется по всем частицам в системе; $\mathbf{r}_i$ радиус-вектор i-й частицы и $\mathbf{F}_i$ - сила, действуюпдая на i-го частицу из-за межмолекулярных взаимодействий. Наконец, $\langle ...\rangle_t$ ср обозначает усреднение по времени и по всем частицам в системе.

Используя уравнение (14.9.1), вывести следующее уравнение состояния плазмы:

$$p = n_0kT\left(1 - \frac{1}{18n_D}\right) \tag{14.9.3}$$

где n_D - величина, определенная в задаче 14.6.

Solution

Для плазмы вычисление величины $\langle W\rangle_t$ ср упрощается тем, что все силы являются кулоновскими. Имеем для W

$$W = \sum_i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^c) = -\sum_i (\mathbf{r}_i \cdot \nabla_i U) \tag{14.9.4}$$

где верхний индекс C указывает, что мы имеем дело с кулоновскими силами, и где U - полная электростатическая потенциальная энергия. Так как U является однородной функцией степени -1, имеем из соотношения (14.9.4)

$$W = U \tag{14.9.5}$$

Чтобы получить среднее по времени от U, запишем эту величину в виде

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e_ie_j}{r_{ij}} = \frac{1}{2}\sum_i e_i\varphi_i' \tag{14.9.6}$$

где e_i - заряд i-й 'частицы, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ и φ_i' - потенциал в точке $\mathbf{r}_i$, создаваемый другими понами, так что мы можем написать

$$\varphi_i'(\mathbf{r}_i) = \left[\frac{\varphi_i(\mathbf{r}) - e_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}\right]_{r=r_i} \tag{14.9.7}$$

Эта величина представляет собой полный потендиал, действующий в точке $\mathbf{r}_i$, без учета собственного потенциала i-го пона. Для $\varphi_i(r)$ можно взять потенциал Дебая (14.1.1); производя усреднение

[ср. выражение (14.4.1)], находим

$$\langle W\rangle_{t\text{ср}} = \langle U\rangle_{t\text{ср}} = \frac{1}{2}\sum_i e_i \langle\varphi_i'\rangle_{t\text{ср}} = \frac{1}{2}N\langle\varphi'\rangle_{\text{ср}} = -\frac{1}{2}Ne^2x \tag{14.9.8}$$

Из уравнений (14.9.1) и (14.1.2) мы, таким образом, получаем следующее уравнение состояния:

$$p = n_0kT\left(1 - \frac{1}{18n_D}\right) \tag{14.9.9}$$

где число Дебая n_D ошределено в решении задачи 14.6. Заметим, что всегда, когда применима теория Дебая, отклонение от уравнения состояния идеального газа мало.
14.10. Записать давление плазмы p в следующем виде:

$$p = p_{z=0} + p^{\varepsilon} \tag{14.10.1}$$

где первый член в правой части относится к пдеальному газу (мы предполагаем, что взаимодействия являются только кулоновскими), а второй члены отвечает электростатическому взаимодействию. Доказать, что

$$p^e = \frac{\langle U^e\rangle}{3v} \tag{14.10.2}$$

где U^e - полная электростатическая потенциальная энергия. Для этого рассмотреть конфигурационную статистическую сумму, ввести новые переменные $\mathbf{r}_i' = \mathbf{r}_i/L$ (где L^3 - объем, занимаемый системой) и использовать тот факт, что U^e - однородная функция.

Solution

Имеем следующие соотношения:

$$Q = \int d^3\mathbf{r}_1 ... d^3\mathbf{r}_N \exp\left(-\beta U^e\right) \tag{14.10.3}$$

где интегрирование производится по объему v системы,

$$U^e = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e_ie_j}{r_{ij}} \tag{14.10.4}$$

и

$$\beta p = \frac{\partial \ln Q}{\partial v}. \tag{14.10.5}$$

Полагая $v = L^3\mathbf{r}_i' = \mathbf{r}_i/L$ и используя то обстоятельство; что

$$U^e(\mathbf{r}_i) = U^e(\mathbf{r}_i'L) = \frac{1}{L}U^c(\mathbf{r}_i') \tag{14.10.6}$$

имеем

$$\beta p = \frac{1}{Q}\frac{1}{3L^2}\frac{\partial}{\partial L}L^{3N}\int' d^3\mathbf{r}_1' ... d^3\mathbf{r}_N' \exp\left[-\frac{\beta U^e(\mathbf{r}_i')}{L}\right] \tag{14.10.7}$$

где интегрирование теперь производится по единичному объему. Явная зависимость от L под знаком производной d/dL содержится
теперь лишь в множителе L^{3N} и в показателе экспоненты; неявная зависимость от L вообще отсутствует. Вычисляя производную по L п переходя к прежним координатам, получаем соотношение

$$\beta p = \frac{1}{Q}\int d^3\mathbf{r}_1 ... d^3\mathbf{r}_N \frac{1}{v}\left[N + \frac{1}{3}\beta U^e\right]\exp\left(-\beta U^e\right) \tag{14.10.8}$$

или

$$pv = NkT + \frac{1}{3}\langle U^e\rangle \tag{14.10.9}$$

14.11. Исходя из уравнения (14.10.2) п термодинамичесного уравнения состояния (см. задачу 1.9, п. «а»)

$$\left(\frac{\partial U^e}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p^e}{\partial T}\right)_v - p^e \tag{14.11.1}$$

где U^e - усредненная энергия взаимодействия (14.10.4), доказать, что для горячей разреженной плазмы

$$vT^3 = \text{ Адиабатический инвариант.} \tag{14.11.2}$$

Solution

Используя выражение (14.10.2), напишем

$$u^e = \frac{U^e}{v} \tag{14.11.3}$$

Можно представить уравнение (14.11.1) в виде

$$u^e = \frac{1}{3}T\frac{du^e}{dT} - \frac{1}{3}u^e \tag{14.11.4}$$

решение этого уравнения имеет вид

$$U^e = u^6 v = aT^4 v \tag{14.11.5}$$

Используя соотнотение Максвелла (см. задачу 1.7, п. «а»)

$$\left(\frac{\partial Se}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p^e}{\partial T}\right)_v \tag{14.11.6}$$

й соотношения (14.10.2) и (14.11.5), нолучаем

$$S^e = \frac{4U^e}{3T} = \frac{4}{3}aT^3 v \tag{14.11.7}$$

что доказывает утверждение (14.11.2).

14.12. Рассматривая заряды в плазме как величины, которые могут изменяться адиабатически (масштабное преобразование), и рассматривая полную электростатическую потенциальную энергию U^e как функцию энтропии S, величины заряда e п объема, найти общее выражение для $U^{\ominus}$ в виде

$$U^{(e)} = \frac{Ne^2}{v_1^{1/3}} f(x) \tag{14.12.1}$$

где $v_1 = v/N$ и x - безразмерный адиабатический пнвариант.

Solution

Из соотношения (14.10.4) следует, что

$$\left(\frac{\partial U^e}{\partial e}\right)_{S,v} = \frac{2U^e}{e}, \quad \left(\frac{\partial U^e}{\partial v}\right)_{S,e} = -\frac{1}{3}\frac{U^e}{v} \tag{14.12.2}$$

Применяя общий метод, использованный, например, в задаче 1.20, имеем

$$dU^e = \frac{2U^e}{e}de - \frac{U^e}{3v}dv + TdS^e \tag{14.12.3}$$

или

$$\frac{U^e v^{1/3}}{e^2} = \text{ Адиабатический инвариант.} \tag{14.12.4}$$

Соотношение (14.12.1) получается теперь непосредетвенно.

14.13. Используя результат задачи 14.11 и соотношение (14.9.8), найти сначала выражение для x, а затем вид функции $f(x)$ в приближении Дебая. [У к а з а н и е: Использовать анализ размерностей.]

Solution

Величина x может зависеть лишь от фундаментальных постоянных e и k; используя соотношение (14.11.2) и проводя анализ размерностей, находим

$$x = \frac{\beta e^2}{v_1^{1/3}} \tag{14.13.1}$$

Иногда представляет интерес записать этот адиабатический инвариант в несколько ином виде, используя соотношения (14.1.2) и (14.1.4):

$$x = \chi^2 v_1^{2/3} = \frac{\grave{v}_1^{2/3}}{r_D^2} \tag{14.13.2}$$

Адиабатическая инвариантность величины v/r_D^3 представляется физически правдоподобной, так как при одновременном медленном изменении объема всей системы и размеров дебаевского «облака» (пространственного заряда) сохраняется степень порядка и, следовательно, энтропия.

Из соотношений (14.13.1) и (14.9.8) теперь сразу же вытекает, что в приближении Дебая

$$f(x) = -\sqrt{\pi x} \tag{14.13.3}$$

ОБЩИЕ РАБОТЫ:

I*. Кудрин Л. П., Сатистичесная физина плазмы, М., 1974.

Цитированная литература

• van Kampen N. G., Felderhof B. U., Theoretical Methods in Plasma Physics, Amsterdam, 1967 .

13.27 Problems on Negative Temperatures and Inverted Population

15.0.

В настоящей главе представление об отрицательных температурах вводится посредством статистической модели спиновой системы. Обсуждаются термодинамические особенности и рассматривается возможность использования систем с отрицательными температурами и систем с нетепловой заселенностью уровней в качестве усилителей излучения. В качестве общей работы, в которой освещаются вопросы, затронутые в настоящей главе, особенно в первых нескольних задачах, можно рекомендовать классическую работу Рамсея [1].

15.1.

Рассмотрим систему из n одннаковых слабо взаимодействующих спинов. Каждый из спинов занимает один из $2s + 1$ равноудаленных невырожденных энергетически уровней с энергией $mW(m = -s, -s + 1, ..., +s)$; средняя энергия каждого спина равна u_0. Найти расцределение, дающее максимум энтропии, а также соотнопение между u_0 и температурным параметром β. Вычислить статистическую сумму системы и тешлоемкость как функцию β для положительных и отрицательных значений β. [Использовать соотношение $\beta = 1/kT$ как определение температуры при отрицательных значениях β.] Найти упрощенные выражения для случая $s = 1/2$.

Solution

Как и в случае идеального газа, статистическая сумма представляет собой просто произведение одинаковых сомножителей, по одному для каждого спина. Непосредственно применяя процедуру, использованную в задаче 2.2, получаем вероятность p_m заполнения уровня m любым одиночным спином

$$p_m = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta m W}$$

где

$$Z(\beta) = \sum_{m=-s}^{+s} e^{-\beta m W} = \frac{\operatorname{sh}(s + 1/2)\beta W}{\operatorname{sh}(\beta W/2)}$$

• U. M. Titulaer, Institut voor Theoretische Fysica der Rijksuniversiteit, Utrecht.

Величина β определяется из соотнопения

$$u_0 = -\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} = -W \left[\left(s + \frac{1}{2} \right) \operatorname{cth} \left(s + \frac{1}{2} \right) \beta W - \frac{1}{2} \operatorname{cth} \frac{1}{2} \beta W \right]$$

Поскольку cth x - нечетная функция, величина u_0 отрицательна для положительных β, п наоборот. Для теплоемкости путем дифференцирования сразу получаем следующее выражение:

$$C = -nk\beta^2 \frac{\partial u_0}{\partial \beta} = nk\beta^2 W^2 \left[\frac{1}{4} \operatorname{csch}^2 \frac{1}{2} \beta W - \right.$$
$$\left. - \left(s + \frac{1}{2} \right)^2 \operatorname{csch}^2 \left(s + \frac{1}{2} \right) \beta W \right]$$

Для $s = 1/2$ имеем более простые выражения

$$Z(\beta) = 2\,\mathrm{ch}\,\frac{1}{2}\beta W$$

$$u_0(\beta) = -W\,\mathrm{th}\,\frac{1}{2}\beta W$$

$$C = \frac{1}{2}nk\beta^2 W^2\,\mathrm{sch}^2\,\frac{1}{2}\beta W$$

Энтропия системы при $s = 1/2$ дается соотношением

$$S = n\left(k\dot{\beta}u_0 + k\ln Z\right) = nk\left[\beta W\,\mathrm{th}\,\frac{1}{2}\beta W + \ln\left(2\,\mathrm{ch}\,\frac{1}{2}\beta W\right)\right]$$

Для системы с $s = 1/2$ выражения имеют более простой вид, поэтому легче определить их общие свойства (знаки u_0 и β, обращение в нуль C при $\beta = 0$). С другой стороны, любая система, которая может быть описана при помощи набора вероятностей заполнения $p_{-1/2}$ и $p_{+1/2}$, может описываться также посредством некоторой обратной температуры $k\beta$. То обстоятельство, что величина $\ln p_m$ пронордиональна энергии уровня m (как это следует из условия максимума энтропии) при $s = 1/2$, не налагает никаких дополнительных ограничений (именно потому с самого начала рассматривается общий случай $s \geqslant 1/2$).

15.2. а) Исходя из общих формул для канонического ансамбля, показать, что распределения, соответствующие отридательным температурам, возможны в том и только том случае, когда плотность состояний системы как функция энергии убывает достаточно быстро. Определить количественно понятие «достаточно быстро».

б) Показать, что это условие нарупается, если энергия системы включает кинетическую энергию частиды или энергию данной моды поля излучения. (Можно использовать результаты задач 3.13, п. «в» и 3.14, п. «в».) Для спиновой системы отсюда следует, что понятие отрицательных температур имеет смысл только в том
случае, когда можно пренебречь связью спинов с кпнетическими степенями свободы в «решетке» и с полем излучения. Практически это означает, что время, в течение которого достигается равновесие внутри системы спинов, должно быть значительно меньше времени установлепия равновесия спиновой системы с решеткой или с полем излучения.

в) Рассмотреть систему, для которой плотность возможных состояний возрастает экспоненциально: $p(E) \sim e^{\alpha E}, \alpha > 0$; показать, что в этом случае допустимы только состояния с температурами $T < 1/k\alpha$.

[Экспоненциально возрастанпдая плотность состояний была постулирована в работе [2] в статистической модели сильных взаимодействий при высоких энергиях. В этой работе обсуждались также возможные следствия существования максимальной температуры.]

Solution

а) Пусть $\rho(E)dE$ обозначает число состояний, энергия которых заключена между E п $E+dE$. Среднее значение энергии (в каноническом ансамбле) задается выражением

$$U_0 = \frac{\int e^{-\beta E}E_\rho(E)dE}{\int e^{-\beta E}\rho(E)dE}$$

Если величина $\rho(E)$ не убывает по крайней мере экспоненциально, это выражение расходится для любого отрицательного значения β. Даже полная вероятность того, что система находится в произвольном состоянии с нергией, не превосходящей любого заданного значения E_0, будет исчезающе малой. Такое распределение неприемлемо с физической точки зрения.

б) Как было показано в задаче 3.1 для кинетической энергии частиц, число состояний со скоростями, дежащими в области между V и $V + dV$, продорционально V^2dV. Это значение соответствует величине $E^{1/2}dE$, не убывающей экспоненциально. В квантовомеханическом случае аналогичный результат был получен в задаче 3.13, п. «в». Для данной «моды» поля излучения величина $\rho(E)$ является постоянной; для поля фотонов в целом $\rho(E) \sim E^2$ (см. задачу 3.14, п. «в»). Наконец, если система состоит из двух частей, так что $E = E^{(1)} + E^{(2)}$, то

$$\rho(E) = \int_0^E dE'\rho^{(1)}\left(E'\right)\rho^{(2)}\left(E - E'\right)$$

В этой формуле $\rho^{(1)}(E)$ и $\rho^{(2)}(E)$ - плотности состояний для подсистем. Ясно, что $\rho(E)$ будет убывать экспоненциально только в том случае, если и $\rho^{(1)}$, и $\rho^{(2)}$ убывают по крайней мере экспоневциально.

в) Как показывает сравнение с результатом п. «а», если $\rho(E) \sim e^{\alpha}E$, то значения $\beta \leqslant \alpha$ неприемлемы. Потому температуры, превосходящие $T_0 = 1/k\alpha$, невозможны в рассматриваемой модели.

15.3. Предположим, что фиксированное расстояние между соседними уровнями W в системе из n спинов, равных $^{1/2}$, пропорционально внешнему магнитному полю: $W = \mu H$. Вычислить количество

теплоты и работу, воторые необходимо сообщить системе, если мы хотим поддерживать ее при постоянной температуре T_1 в процессе изменения магнитного поля от H_1 до H_2. Найти таюже работу, необходимую для адиабатического увеличения поля, и соотношение между температурой и полем при таком процессе. Каков результирующий эффект проведения цикла Карно между двумя отрицательными температурами?
Поглощенное системой тепло определяется соотношением $Q = TdS$ как для положительных, так ш для отрицательных температур.]

Solution

Из формул, выведенных в задаче 15.1, для увеличения U и S при изотермическом намагничивании находим

$$(\Delta U)_{T_1} = n\mu \left(H_2 \operatorname{th} x_2 - H_1 \operatorname{th} x_1\right)$$
$$(\Delta S)_{T_1} = k\beta_1 (\Delta U)_{T_1} + nk \left[\ln Z\left(x_2\right) - \ln Z\left(x_1\right)\right]$$
$$x_{1,2} = \frac{1}{2}\mu\beta_1 H_{1,2}$$

Количество тешла, сообщенное системе, равно $T_1(\Delta S)_{T_1}$. Работа, совершенная над системой, описывается выражением

$$(\Delta A)_{T_1} = -nkT_1 \left[\ln Z\left(x_2\right) - \ln Z\left(x_1\right)\right]$$

Соотношение между T и H вдоль адиабаты следует из того, что эптропия S зависит только от величины $x = 1/2\beta\mu H$. Поэтому величина x должна быть постоянна вдоль адиабаты, так что Н п T пропорциональны друг другу. Работа, совершенная над системой при адиабатическом увеличении поля H, равна

$$(\Delta A)_{S_1} = n\mu \left(H_2 - H_1\right) \text{ th } x = n\mu H_1 \frac{T_2 - T_1}{T_1} \text{ th } x$$

Рассмотрим теперь цикл Карно:

$$\begin{array}{l} (H_2, T_1) \xrightarrow{\text{адпабата}} \left(H_3 = \dfrac{T_2}{T_1} H_2, T_2\right) \quad x_2 = \dfrac{1}{2}\beta_1\mu H_2, \\ \text{изотерма } \downarrow \text{ изотерма} \\ (H_1, T_1) \overset{\text{адиабата}}{\longleftarrow} \left(H_4 = \dfrac{T_2}{T_1} H_1, T_2\right) \quad x_1 = \dfrac{1}{2}\beta_1\mu H_1. \end{array}$$

Складывая работу, совершенную над системой на четырех участках цикла, получаем окончательно

$$(\Delta A)_{\text{полн}} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}(\Delta Q)_{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}(\Delta Q)_{T_2}$$

Как для положительных, так и для отрицательных температур T_1 и T_2 возможны два результата:
• Система поглощает из термостата при температуре T_1 количество тепла ΔQ; часть этого количества, равная $(1 - T_2T_1)$, превращается в работу, оставпаяся часть переходит в термостат с температурой $|T_2| < |T_1|$.
• Над системой совершается работа; при этом тепло переходит из резервуара с менышим значением $|T|$ в резервуар с бльшим значением $|T|$.

Значение этих результатов и их связь с различными формулировками второго закона термодинамики обсуждается в следующей задаче.

Заметим, что мы не рассмотрели циклов Карно между положительными и отрицательными значениями T. В пашей моделі такие процессы были бы возможны, если бы адиабаты пересекались при $H = 0, T = 0$. Однако в этой области наша модель уже не является термодинамически корректной. В реальных спиновых системах взаимодействие между спинами уже не будет пренебрежимо малым, так что вблизи точки $H = 0, T = 0$ будет устанавливаться какойлибо тип магнитного упорядочения. Аналогичное явление наблюдается в случае классического идеального газа (задача 1.26).
15.4. а) Две системы, состоящие соответственно из n_1 и n_2 спинов $s = 1/2$, первоначально находятся при различной температуре, а затем начинают обмениваться энергией. Определить окончательную равновесную температуру и направление перехода тепла. [Можно счигать, что расстояние между соседними уровнями одинаково для обеих систем.]
б) Объединить результат п. «а» с результатами предыдущей задчи и проверить, остаются ли справедливыми формулпровки второго закона термодинамики по Кельвину и Клаузиусу, если допустить существование отрицательных абсолютных температур. Если формулировки не сохраняются, предложить их модификации. Назовем температуру T_1 «более горячей», чем T_2, если в системе при температуре T_1 содержится больше энергии, чем при температуре T_2. В соответствии с этим соглашением отридательные темшературы оказываются выше положительных температур и температура - 0 является самой «горячей», какую только можно себе представить. Как и температуру +0, температуру -0 нельзя достичь конечным числом !шагов.

Solution

а) Полное количество энергии в системе равно $n_1 u(\beta_1) + n_2 u(\beta_2)$. В равновесии все спины находятся при одной и той же температуре; эта конечная температура соответствует значениям

$$u(\beta_f) = \frac{n_1 u(\beta_1) + n_2 u(\beta_2)}{n_1 + n_2}$$

$$\beta_f = -\frac{2}{W} \operatorname{arth}\left(-\frac{n_1 \operatorname{th} 1/2\beta_1 W + n_2 \operatorname{th} 1/2\beta_2 W}{n_1 + n_2}\right).$$

Так как $u(\beta)$ - монотонно убывающая функция, равновесие может быть достигнуто, только если энергия переходит в направлении от низших значений β к высшим. Если принять определение более «горячих» и более «холодных» температур, предложенное в условии задачи, то естественным направлением потока энергии будет переход пз области более «горячих» температур в область более «холодных». Поскольку $\mathrm{d}Q = TdS$ и $(dU/dS)_{\mathrm{W}} < 0$ для $T < 0$, то, очевпдно, то же самое справедливо для естественного направления потока тепла. Предложенный выбор знака величины Q, а также соглашение о том, какие температуры следует считать более «горячими», хотя они и удобны, не исключают возможности другого выбора .

б) В соответстви с нашим определением более «горячих» температур возможные результаты цикла Карно, происходящего между отрицательпыми температурами (см. задачу 15.3), могут быть интерпретированы иначе:

• когда тепло превращается в работу, происходит переход тепла от «холодного» резервуара к «горячему»;

• когда работа преобразуется в тепло, некоторое количество тепла переходит из «горячего» резервуара в «холодный».

Наряду с этим существует вероятность естественного перехода тепла от «горячего» резервуара к «холодному». Сопоставляя эти результаты, мы видим, что формулировка Кельвина может нарупаться. Ее следует заменить следующим модифицированным утверждением:

Невозможно создать тепловую машину, которал, действул циклически, не будет производить других эффектов, кроме

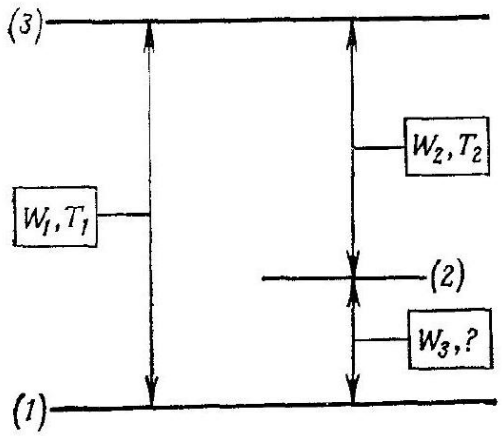
• полного превращения в механическую работу тепла, полученного от термостата при положительной температуре,

• полной отдачи в термостат с отрицательной температурой количества тепла, равного работе, совершаемой тепловой машиной.

Формулировка Клаузиуса второго закона термодинамики остается неизменной.

13.27.1 Problems about Dynamical Polarization

Наиболее простой способ приведения спиновой системы из состояния с положительной темшературой в состояние с отрицательной температурой состоит во внезашном изменении направления магнитного поля на противоположное. Спины не успевают следовать за этим изменением п остаются поляризованными в направлении, противоположном направлению поля. Так как этот метод является существенно неквазистатическим и необратимым, он не годится для получения очень «горячих» отрицательных темгератур. Другой возможный



Фиг. 15.5.1. метод динамической ноляризации, описанный в приведенных ниже задачах, аналогичен методам оптической накачки.

0

• Другие возможные варианты, а также вытекающие из них следствия обсуждаются в работе [3].

15.5. Рассмотрим примесь в магнитном кристалле с тремя уровнями энергии. Переходы между уровнями могут происходить за счет разных механизмов. Механизмы, индудирующие переходы между уровнями 1 п 3 п уровнями 2 и 3, представлены на фит. 15.5.1 как тепловые резервуары с температурами T_1 и T_2. Переход между уровнями 1 и 2 может происходить посредством обмена энергией со спиновой системой. Найти температуру спиновой системы, при которой больше не существует результирующего потока тепла как между резервуарами, так и между резервуарами и спиновой системой.

Solution

Система уровней 1 и 3 находится в равновесии с тепловым резервуаром при температуре T_1, если вероятности заполнения двух уровней удовлетворяют соотношению

$$p_3 = p_1 \exp(-\beta_1 W_1)$$

Аналогично находим

$$p_2 = p_3 \exp(+\boldsymbol{\beta}_2 W_2) = p_1 \exp(-\boldsymbol{\beta}_1 W_1 + \boldsymbol{\beta}_2 W_2)$$

Равновесие возможно тольно в том случае, если температура системы спинов удовлетворяет соотношению

$$\beta_3 (W_1 - W_2) = \beta_1 W_1 - \beta_2 W_2$$

та равновесная температура будет отрицательной, если величина β_1 достаточно мала по сравнению с β_2; соответственно для темпе ратур T_1 и T_2 должно выполняться соотношение

$$T_1 > T_2 \frac{W_1}{W_2}$$

Использованная в этой задаче модель была введена в связи с рассмотрением термодинамики лазерного действия, которое будет проводиться в следующих задачах.
15.6. Поток из N фотонов падает на образец, содержащий n двухуровневых систем при температуре T. Частота v фотонов является резонансной для заданного расщепления уровней ($h\nu = W$); вероятность того, что система в низшем энергетическом состоянии в результате поглощения одного фотона переходит в верхнее состояние, равна A. Используя задачу 3.20, вычислить ослабление или усиление потока фотонов. Пренебречь спонтанным излучением системы и эффектами, связанными с конечными размерами образца.

[Ослабление иля усиление резонансного излучения является чувствительным индикатором температуры сшиновой системы. Возможность существования отрицательных спиновых темпе ратур в образце и их релаксация к положительным темнературам были впервые продемонстрированы в работе Парселла и Паунда [5].]

Solution

В соответствии с задачей 3.20 вероятность поглощения фотона системой в основном состоянии равна вероятности вынужденного испускания фотона той же системой в возбужденном состоянии. Результирующее увеличение (или уменьшение) числа фотонов поэтому равно

$$\Delta N = NnA\left(-p_{-1/2} + p_{+1/2}\right)$$

В этой формуле величины $p_{-1/2}$ и $p_{+1/2}$ являются вероятностями того, что двухуровневая система находится соответственно в нижнем или верхнем состоянии. Сравнение с результатами задачи 15.1 дает

$$\frac{\Delta N}{N} = -nA \operatorname{th} \frac{1}{2}\beta W$$

Если темнература двухуровневой системы отрицательна, то поток фотонов усиливается системой. В этом заключается принцип мазерного или лазерного усиления. Спонтанным излучением допустимо пренебрегать в том случае, когда число фотонов соответствующих типов колебаний (мод) велико по сравнению с единицей. Это условие обычно вышолняется в области радиочастот и сверхвысоких частот; в оптическом диапазоне часто бывает необходимо учитывать эффекты спонтанного излучения.
См. статью Эгрена в сборнике [4].
15.7. В задаче 15.6 мы видели, что энергия двухуровневой системы при отридательной температуре может освобождаться путем генерации вынужденного излучения. Этот способ может быть использован для получения когерентного электромагнитного излучения. Система, рассмотренная в задаче 15.5, может быть использована таким образом, что тепло от резервуара с температурой T_1 частично превращается в когерентное ивлучение. Показать, что к. п. д. такого перехода энергии не может превосходить к. п. д. цикла Карно, происходящего между температурами T_1 и T_2.

Solution

Часть полной энергии, полученной из резервуара при темнературе T_1, должна перейти в резервуар при температуре T_2; ее доля равна W_2/W_1. Вынужденное излучение может превышать поглощенное излучение только в том случае, если по крайней мере равновесная температурa спиновой системы отрицательна. В соответствии с задачей 15.5 это означает, что $W_2/W_1 > T_2/T_1$. Следовательно, к. п. д. рассматриваемого !перехода удовлетворяет соотношению

$$\eta \leqslant \frac{W_3}{W_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

13.27.2 Problems about Laser Action Model

15.8. Обобщая модель, введенную в задаче 15.5, можно получить простую модель лазера. Для этого предположим, что образец, содержащий n трехуровневых систем, заключен в резонатор, потери в котором учитываются с помощью конечного времени жизни τ_c фотонов резонансной моды.
а) Найти степень инверсии $(p_2 - p_1)$, при которой увеличение числа фотонов за счет вынужденного излучения компенсирует потери в резонаторе. Заметим, что искомое выражение содержит скорость вынужденного излучения B_{21}, но не содержит число фотонов N.
б) Рассмотрим уравнения для трехуровневых систем. Пусть температура T_1 настолько велика, что скорости переходов вверх п вниз между уровнями 1 и 3, вызываемых накачкой, равны $A_{13} = A_{31} = P$. Пусть резервуар T_2 и системы, вызывающие переходы между уровнями 1 и 2 (помимо излучения), столь «холодны», что можно пренебречь переходами вверх. Получить уравнения для изменения вероятности заполнения трех уровней при заданных значениях $P, A_{32}, A_{21}, B_{21}$ и заданном числе N

фотонов в резонансной моде. Принимая скорости изменения равными нулю, можно получить степень инверсии в стационарном состоянии. Упростить это выражение, предполагая, что A_{32} значительно больше других скоростей перехода.
в) Сравнивая результаты п. «а» и «б», можно найти число фотонов N в резонаторе. При какшх значениях скорости накачки P возможно лазерное действие? Выразить мощность лазера через $P - P_{\text{пр}}$.

Solution

а) Скорость изменения числа фотонов определяется с помощью уравнения, полученного в задаче 15.6, при добавлении члена, учштывающего потери:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_{\text{c}}} + nB_{21}\left(p_2 - p_{\text{t}}\right)N$$

Для стациопарного состояния должно выполняться соотношение

$$\Delta n_{\text{Кр}} = n\left(p_2 - p_1\right)_{\text{гр}} = \frac{1}{B_{21}\tau_c}$$

б) Уравнения для изменения вероятностей заполнений имеют вид

$$\begin{aligned}
\frac{dp_1}{dt} &= A_{21}p_2 + NB_{21}\left(p_2 - p_1\right) - P\left(p_1 - p_3\right) \\
\frac{dp_2}{dt} &= -A_{21}p_2 + NB_{21}\left(p_1 - p_2\right) + A_{32}p_3 \\
\frac{dp_3}{dt} &= P\left(p_1 - p_3\right) - A_{32}p_3
\end{aligned}$$

Полагая левые части (равными нулю и используя соотношение $p_1 + p_2 + p_3 = 1$, получаем для стационарного значения степени инверсии

$$\left(p_2 - p_1\right)_{\text{сТ}} = \frac{P\left(A_{32} - A_{21}\right) - A_{21}A_{32}}{\left(P + A_{32}\right)\left(2NB_{21} + A_{21}\right) + P\left(2NB_{21} + A_{32} + A_{21}\right)}$$

Если предположить, что A_{32} гораздо больпе других скоростей переходов, это выражение принимает вид

$$\left(p_2 - p_1\right)_{\text{СТ}} = \frac{P - A_{21}}{2NB_{21} + A_{21} + P}$$

в) Стационарный режим возможен только в том случае, когда степень инверсии равна критической степни инверсии, вычисленной в п. «а»:

[0] См. работу [6].

$$\frac{1}{nB_{21}\tau_c} = \frac{P - A_{21}}{2NB_{21} + A_{21} + P}$$

или

$$N = \frac{n\tau_c}{2}(P - A_{21}) - \frac{1}{2B_{21}}(P + A_{21})$$

Критическая скорость накачки равна (положить $N = 0$)

$$P_{\text{кр}} = A_{21}\frac{1 + 1/nB_{21}\tau_c}{1 - 1/nB_{21}\tau_c}$$

Выходная мощность лазера равна N/τ_c. Это выражение можно переписать в виде

$$\frac{N}{\tau_c} = \frac{1}{2}(n - \Delta n_{\text{кр}})(P - P_{\text{кр}})$$

Заметим, что величина $1/2\,(n - \Delta n_{\text{кр}}\,)$ точно равна числу систем, находящихся на уровне 1, когда достигнута критическая инверсия. Величина np_1P равна числу переходов на уровень 3, индуцированных накачкой за счет термостата. Постоянное число возбужденных систем, очевидно, необходимо для того, чтобы покрыть потери за счет спонтанных переходов; остальные системы порождают фотоны, покидающие полость резонатора. Модифицированное и уточненное описание рассмотренной модели лазера можно найти в соответствующих руководствах

Цитированная литература

• Ramsey N. F., Phys. Rev., 103, 20 (1956).
• Hagedorn R., Nuovo Cimento Suppl., III, 147 (1965).
• Landsberg P. T., Thermodynamics with Quantum Statistical Illustrations, New York, 1961.
• Aigrain P., в книге Quantum Optics and Electronics, ed. C. DeWitt, A. Blandin, C. Cohen-Tannoudji, New York, 1965, p. 527.
• Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., 81, 279 (1961).
• Scovil H. E. D., Schulz-DuBois E. O., Phys. Rev. Lett., 2, 262 (1959).
• Yariv A., Quantum Electronics, New York, 1967, ch. 15.

См., нагример, [7].

13.28 Theory of Recombination Rate in Semiconductors

16.1. а) Для невзаимодействующих, или «одноэлектронных», состояний с энергией E записать выражение для вероятности заполнения такого состояния. Можно использовать сведения по статистике Ферми - Дирака (см. задачу 3.12). В задачах настоящей главы мы будем выражать вероятности заполнения через электрохимический потенциал, или энергию Ферми E_F для равновесных случаев.
б) Считая, что зона разрешенных электронных состояний простирается вверх от значения энергии E_c и характеризуется плотностью состояний $g(E) = A\,(E - E_c)^{1/2}$, выразить в интегральной форме условие для E_F, если n_0 электронов находятся в равновесии и заполняют зону при температуре T. Как можно упростить это условие в случае очень малых значений n_0?
в) Рассмотренный нами пример зоны принято называть зоной проводимости полупроводника: в ней содержится несколько электронов в низших энергетических состояниях и имеется большое число вакантных состояний. При нарушении теплового равновесия плотность электронов проводимости n может отличаться от n_0. При таких условиях в качестве нормирующего параметра для плотности электронов проводимости следует использовать квазифермиевский уровень F_n. Можно полагать, что при энергии, значительно меньшей E_c, в полупроводнике существует почти полностью заполненная зона разрешенных электронных состояний, энергии которых не превосходят значения E_v, так называемая валентная зона. Выразить полное число дырок p_0 в валентной зоне в равновесном случае через энергию Ферми E_F, а число дырок p в неравновесном случае через дырочный квазифермиевский уровень F_p. Найти характер отклонения F_n и F_p от E_F при увеличении чисел заполнения свободных электронов и дырок.
г) Показать, что в том случае, когда уровень Ферми лежит внутри запрещенной зоны, т. е. между верхней границей (потолком) валентной зоны и нижней границей (дном) зоны проводимости, произведение n_0p_0 в равновесных условиях зависит от температуры, но не от n_0 или p_0. Почему число $n_i = (n_0p_0)^{1/2}$ называется собственной плотностью пар? Найти связь между разностью энергий $F_n - F_p$ в неравновесном случае и произведением np (закон действующих масс).

0

• J. S. Blakemore, Department of Physics, Florida Atlantic University, Boca Raton, Florida.

Solution

а) В соответствии с принципом Паули два электрона в системе не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии. (Два электрона с противоположньми спинами могут обладать одной и той же трансляционной волновой функцией; мы считаем, что в этом случае электроны находятся в двух различных квантовых состояниях.) Заполнение «одноэлектронных» состояний подчиняется принцину Паули и описывается статистиной Ферми Дирака. Электрон, занимающий «одноэлектронное» состояние, является в динамическом отношении независимой частицей и не взаимодействует с другими электронами в «одноэлектровных» состояниях; однако на свойства «одноэлектронных» состояний (например, их энергию) влияет усредненное поведение всех электронов системы.

Как указывалось в гл. 3, усредненная по времени вероятность того, что электрон находится в состоянии с энергией E, имеет вид

$$f(E) = \frac{1}{1 + \alpha \exp(E\beta)} \tag{16.1.1}$$

Из этого выражения следует, что одноэлектронные числа заполнения имеют максимум для состояний с низкой энергией. Совпадение со статистикой Больцмана в пределе высоких энергий п малых чисел заполнения позволяет отождествить параметр β с величиной $1/kT$. Параметр $\propto$ в (16.1.1) играет роль нормирующей функции. Действительно, если в интервале энергий $(E, E+dE)$ имеется $g(E)dE$ различных одноэлектронных состояний, то в равновесии при температуре T всегда можно найти одно (и только одно) значение параметра α, такое, что величина

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} g(E) f(E) dE \tag{16.1.2}$$

равна полному числу электронов в системе.

Идею нормировки практически удобнее реализовать с помощью параметра, имеющего размерность энергии. Этим параметром является электрохимический потениал, или энергия Ферми:

$$E_F = -kT \ln \alpha \tag{16.1.3}$$

Выражая α в "(16.1.1) через E_F, можно записать равновесную вероятность заполнения в виде

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[(E - E_F)/kT\right]} \tag{16.1.4}$$

Нетрудно заметить, что вероятность заполнения для состояния с энергией E_F равна 50%. Среди состояний, лежащих значительно выше E_F, редко встречаются состояния, заполненные элегтронами. Напротив, почти все состояния, лежащие значительно ниже E_F, заполнены; лишь незначительная их часть свободна.

б) Пусть зона разрешенных состояний начинается с минимального значения энергии E_c, причем $g(E) = A\left(E - E_c\right)^{1/2}$ для энергий, превышающих E_c; тогда ясно, что в тепловом равновесии распределение электронов, общее число которых равно n_0, по состояниям с различными значениями энергии должно удовлетворять равенству

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} \frac{A\left(E - E_c\right)^{1/2}}{1 + \exp\left[(E - E_F)/kT\right]} dE \tag{16.1.5}$$

Это означает, что мы подставляем распределение (16.1.4) в (16.1.2). Выражение (16.1.5) служит определением соответствующей энергип Ферми для любых значений n_0 и температуры.

Ести число n_0 очень мало, то, очевидно, в выражении (16.1.5) величина E_F должна быть значительно меньше, чем E_c. В этом асимптотическом случае

$$\begin{aligned} n_0 &= A(kT)^{1/2} \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right) \int_0^{\infty} Y^{1/2} \exp(Y) dY = \\ &= A(kT)^{3/2} \left(\frac{1}{4}\pi\right)^{1/2} \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right) = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right) \end{aligned} \tag{16.1.6}$$

Следует заметить, что величина n_0, определяемая выраженнем (16.1.6), выглядит так же, как и в том случае, если бы вместо зоны имелось N_c состояний (каждое с энергией E_c). Условия пршменимости уравнения (16.1.6) выполняются при $n_0 \ll N_c$. Это неравенство зависит от температуры; из него следует, что величпна E_F должна быть меньше E_c на несколько kT.

в) Рассмотрим теперь неравновесный случай, когда число электронов в зоне проводимости есть $n \neq n_0$. Очевидно, что для описания связи между величиной n и температурой кристалла может быть использован нормирующий параметр F_n с размерностью энергии. Тогда вместо (16.15) имеем

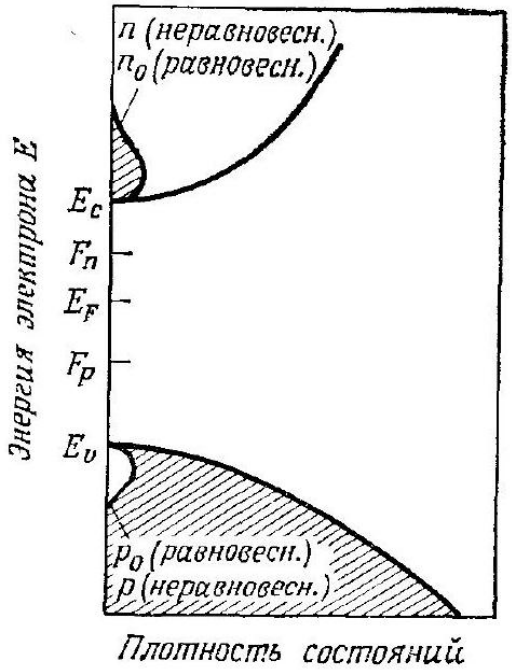
$$n = \int_{E_c}^{\infty} \frac{g(E)}{1 + \exp\left[(E - F_n)/kT\right]} dE \tag{16.1.7}$$

причем выражение (16.1.7) не накладывает кахих-либо видимых ограничений на значение n. В неравновесных случаях величина F_n является квазифермиевским уровнем, а в равновесном случае совпадает с E_F.

Если полная неравновесная степень заполнения n достаточно мала (так что F_n меньше, чем E_c), то можно написать в полной аналогии с (16.1.6)

$$n = N_c \exp\left(\frac{F_n - E_c}{kT}\right) \quad (n \ll N_c) \tag{16.1.8}$$

Следует отметить, что при неравновесном распределении электронов по состояниям зоны их распределение по скоростям не будет соответствовать тепловому распределению ни при какой реальной



Фиг. 16.1.1. Идеализированное изображение (почти заполненной) валентной зоны и (почти пустой) зовы проводимости для полупроводника с запрещенной зоной, лежащей между значениями энергии E_c п E_v. Равновесная энергия Ферми $\boldsymbol{E_F}$ соответствует плотностям n_0, p_0 свободных электронов и дырок при температуре . Для любых неравновесных плотностей свободных носителей n, p, превышающих равновесное значение, нвазифермиевсний уровень не совпадает с E_F и лежит в области $F_n > E_F > F_p$. По оси абсцисс отложена плотность состояний $g(E)$ и плотность заполненных состояний (заштрихована).

температуре. Однако выражения (16.1.7) и (16.1.8) определяют только полную плотность электронов проводимости при данной температуре кристалла T и при данной плотности состояний. В действительности мы обычно считаем, что избыточные электроны, введенные в зону проводимости, будут термализоваться, т. е. переходить в состояние равновесия по скоростям, за время порядка 10^{-11} с или меньше, хотя во многих полупроводниках время, необходимое для возвращения избыточных электронов проводимости в состояния нижних зон. значительно больше.

Обычно при нарушении равновесия в полупроводнике имеет место неравенство $n > n_0$. (16.1.7) или (16.1.8) следует, что F_n в этом случае превышает равновесное значение E_F, как показано на фиг. 16.1.1.

На фиг. 16.1.1 изображена также валентная зона, состояния которой лежат ниже равновесной энергии Ферми. В равновесном случае такая зона почти заполнена электронами, т. е. характеризуется относительно небольшой плотностью p_0 «свободных дырок». Из предыдущих рассуждений ясно, что p_0, E_F и T связаны усло вием

$$p_0 = \int_{-\infty}^{E_v} \frac{g(E)}{1 + \exp\left[(E_F - E)/kT\right]} dE \tag{16.1.9}$$

поскольку множитель при $g(E)dE$, очевидно, представляет собой вероятность состояния, не занятого электроном. Если энергия Ферми значительно выше E_v (так что даже среди наивысших состояний зоны мало свободных состояний, т. е. дырок), то по аналогии с выражением для электронов (16.1.6) можно написать

$$p_0 = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right) \quad (p_0 \ll N_v) \tag{16.1.10}$$

В этом пределе выражение для плотности свободных дырок выглядит так же, как если бы валентная зона была заменена N_v состояниями, каждое из которых обладает энергией E_v.

Очевидно, если в неравновесном случае валентная зона содержит $p \neq p_0$ свободных дырок, то плотность p можно выразить через квазифермиевский уровень дырок F_p посредством соотношений

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} \frac{g(E)}{1 + \exp\left[(F_p - E)/kT\right]} dE(\text{ пропзвольные значения } p)$$

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - F_p}{kT}\right) \quad (\text{малые значения } p) \tag{16.1.11}$$

которые легко получить по аналогии с выражениями (16.1.9) и (16.1.10). В равновесном случае величина F_p совшадает с E_F, но при $p > p_0$ не превышает E_F (это показано на фиг. 16.1.1).

г) В условиях равновесия можно с помощью выражений (16.1.6) и (16.1.10) написать произведение

$$n_0 p_0 = N_c N_v \exp\left(\frac{E_v - E_c}{kT}\right) \quad (n_0 \ll N_c, \quad p_0 \ll N_v) \tag{16.1.12}$$

которое зависит только от ширины запрещенной зоны, разделяющей валентную зону и зону проводимости, от поведения плотности состояний вблизи экстремумов этих зон и от температуры. Произведение $n_0 p_0$ не зависит явно от значений n_0 ли p_0, если выполняются указанные неравенства (при этом требуется, чтобы энергия Ферми значительно превосходила E_v, но все же оставалась значительно меньше E_c).

У полупроводника с собственной проводимогтью плотности свободных электронов и свободных дырок раввы; такая ситуация, очевидно, реализуется в том случае, когда основной причиной возникновения свободных дырок и свободных электронов является
зереход возбужденных электронов из валентной зоны в зону проводимости. Свойства полупроводника с собственной проводимостью не зависят от таких факторов, как, например, присутствие посторонних включений или дефектов решетки, которые могут в менее чистых образцах привести к существованию локализованных состояний, «доставляющих» либо свободные дырки, либо свободные электроны). Поэтому в полупроводниках с собственной проводимостью плотности свободных дырок и свободных электронов равны величине

$$n_i = (n_0 p_0)^{1/2} = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(\frac{E_v - E_c}{2kT}\right) \tag{16.1.13}$$

Для любото полупроводиика (незавпсимо от природы проводимости в нем), в котором в результате некоторого отклонения от равновесия возникло избыточное число лектронов и дырок, пропзведение np может быть записано в виде ·

$np = N_c N_v \exp\left(\frac{F_n - E_c}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_n - F_p}{kT}\right) = n_i^2 \exp\left(\frac{F_n - F_p}{kT}\right)$,

где использованы выражения (16.1.8), (16.1.11) и (16.1.13). Велиппну n_i^2 в правой части уравнения (16.1.14) можно заменить на $n_0 p_0$, если учесть, что n и p должны быть зацисаны в интегральном виде согласно выражениям (16.1.7) и (16.1.11). Для этого плотности свободных носителей должны быть достаточно велики д:тя того, чтобы квазпфермиевский уровень лежал вблизи границы зоны. В любом случае, если F_n и F_p не выходят за пределы запрещенной зоны, имеем

$$\boldsymbol{F}_n - \boldsymbol{F}_p = kT \ln\left(\frac{np}{n_0 p_0}\right) \tag{16.1.15}$$

16.2. Рассмотрим полупроводник, в котором естественные процессы, происходящие при определенной температуре, достаточны для того, чтобы поддерживать заданную объемную плотность n_0 свободных электронов в зоне проводимости (эта зона может «принять» гораздо больпее число электронов). Данное значение плотности n_0 при тепловом равновесии возникает в результате конкуренции двух противоположных процессов: 1) генерации (со скоростью g) электронов проводимости путем возбуждения их из заполненных состояний с низкими энергиями и 2) рекомбинации (со скоростью r) свободных электронов путем обратного перехода в любое вакантное состояние с низкой энергией. □

Предноложим теперь, что тепловое равновесие нарушается и нлотность электронов проводимости изменяется до значения $n = n_0 + n_e$ (будем называть n_e избыточной плотностью электропов). Если величина n_e отлична от нуля, то величины g и r не равны друг другу и обычно отличаются от своих равновесных значений.

Такое возмущение может быть следствием индуцированной извне генерадии со скоростью g_e; кроме того, избыточные электроны могут поступать из другой области образца. Суммарный эффект, обусловленный различными факторами, может быть описан уравнением непрерывности для электронов

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial n_e}{\partial t} = g_e + g - r + \frac{1}{e}\nabla \cdot \mathbf{I}_n$$

где $\mathbf{I}_n$ - плотность тока, обусловленного потолом электронов. Говоря о рекомбннации в полупроводниках, удобно определить время жизни лектронов τ как плотность избыточных лектронов, отнесенную к скоростд $(r-g)$. Выраженное через т уравнение непрерывности для электронов пмеет вид

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = g_e - \frac{n_e}{\tau} + \frac{1}{e}\nabla \cdot \mathbf{I}_n$$

а) Указать условия, при которых уравнение непрерывности становится обыкновенным линейным дифференциальным уравнением. Каков тогда общий вид решения для любого промежутка времени, в течение которого скорость генерации избыточных носителей остается постоянной?
б) Описать рост параметра n_e, когда генерация избыточных носителей со скоростью g_e внезапно начинается в момент времени $t = T_1$ и сохраняется постоянной продолжительное время после этого. Что происходит, когда скорость g_e столь же внезапно обращается в нуль в момент времени $t = T_2$?
в) Исходя из этих результатов, показать, как изменяется n_e, если в момент времени $t = T_3$ значение g_e резко меняется от g_{e1} до g_{e2}. Изобразить зависимость n_e от времени для значений g_{e2z} больших или меньших, чем g_{e1}.
г) Рассмотреть реальный случай, когда скорость избыточной генерации g_e является произвольной функцией времени, и представить n_e в виде интеграла, в который входит скорость генерации в предшествующие моменты. Использовать это выражение для анализа отклика величины n_e на импульс генерации, имеющий вид отдельного полупериода синуса.
д) Аналогично показать, как убывает n_e в том случае, когда g_e - экснонендиально убывающая функция времени.

Solution

а) Уравнение непрерывности для электронов становится обыкновенным дифференциальным уравнением, если плотность избыточных электронов n_e является функдией времени, но не зависит

• Различный смысл понятия «время жизви избыточных носителей» детально исследуется в связи с развыми пропессами генерадии и рекомбинадии в книгах Рывкина [I] и Блекмора [II].

от пространственных координат. Такая ситуация имеет место, если мы рассматриваем область глубоко внутри большого однородного монокристалла, расположенную далеко от любых поверхностей, $p-n$-переходов или контактов. Следует также предположить, что механизм, ошределяющий скорость генерации избыточных носителей g_e, пространственно однороден; поэтому если генерация со скоростью g_e возникает за счет поглощения извне фотонов с соответствующей энергией, то эти фотоны должны слабо поглощаться твердым телом.

Так как мы предполагаем пространственную однородность и удаленность от поверхностей и контактов, ток электронов будет соленоидальным (без дивергенции), и уравнение шепрерывности преобразуется к виду

$$\frac{dn_e}{dt} = g_e - \frac{n_e}{\tau}. \tag{16.2.1}$$

Это уравнение также является линейным, если время жизни τ постоянно, т. е. если разность между естественными скоростями рекомбинации и генерации прямо пропорциональна отклонению от равновесной плотности свободных электронов. (В действительности установлено, что τ зависит от n_e для всех основных механизмов рекомбинации, хотя для некоторых режимов рекомбинации величина τ остается постоянной в достаточно широкой области значений n_e.)

Используя условия пространственной однородности и постоянства величины τ, уравнение (16.2.1) можно сразу же проинтегрировать для любого промежутка времени, в течение которого g_e сохраняет постоянное значение. Общее решение имеет вид

$$n_e = g_e\tau + C\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{16.2.2}$$

где величина C определяется из начальных условий.
б) Если до момента времени $t = T_1$ скорость генерации избыточных носителей равна нулю, а начиная с этого момента становится равной постоянной величине g_e, то величина C в уравнении (16.2.2) должна иметь такое значение, что $n_e = 0$ при $t = T_1$. Это условие вынолняется в том случае, если

$$C = -g_e\tau\exp\left(\frac{T_1}{\tau}\right)$$

тогда

$$n_e = g_e\tau\left[1 - \exp\left(\frac{T_1 - t}{\tau}\right)\right] \quad (t > T_1) \tag{16.2.3}$$

В момент времени T_2, когда генерация избыточных носителей внезапно прекращается, величина n_e достигает значения

$$n_e(T_2) = g_e\tau\left[1 - \exp\left(\frac{T_1 - T_2}{\tau}\right)\right]$$

Из уравнения (16.2.2) ясно, что в дальнейшем n_e затухает согласно выражению

$$n_e = C\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = n_e(T_2)\exp\left(\frac{T_2-t}{\tau}\right) = \\ = g_e\tau\left[\exp\left(\frac{T_2}{\tau}\right) - \exp\left(\frac{T_1}{\tau}\right)\right]\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (t > T_2) \tag{16.2.4}$$

в) В настоящей задаче мы предполагаем, что время жизни не зависит от n_e, так что уравнение непрерывности (16.2.1) является линейным. Поэтому если скорость генерации g_e равна g_{e1} в интервале $T_1 \leqslant t \leqslant T_3$ и другому значению, g_{e2}, для $T > T_3$, то величину n_e для моментов $t > T_3$ можно записать как простую сумму выражений (16.2.4) и (16.2.3). Первое из них будет описывать плотность избыточных электронов n_e, которые возникают за счет генерации до момента T_3, а второе – плотность избыточных электронов, возникающих за счет процессов генерации в последующие моменты времени. Поэтому

$$n_e = g_{e1}\tau\left[\exp\left(\frac{T_3}{\tau}\right) - \exp\left(\frac{T_1}{\tau}\right)\right]\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{1}{\mathbf{B}} \\ + g_{e2}\tau\left[1 - \exp\left(\frac{T_3-t}{\tau}\right)\right] (t > T_3) \tag{16.2.5}$$

Это выражение может быть представлено в виде суммы постоянного слагаемого и зависящего от времени слагаемого

$$n_e = g_{e2}\tau - [(g_{e2}-g_{e1})\,\tau\exp\left(\frac{T_3}{\tau}\right) + \\ + - g_{e1}\tau\exp\left(\frac{T_1}{\tau}\right)\Big]\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (t > T_3) \tag{16.2.6}$$

Кривые, описываемые этим уравнением, представлены на фиг. 16.2.1 для случаев, когда величина g_e в момент T_3 возрастает, убывает или остается неизменной.

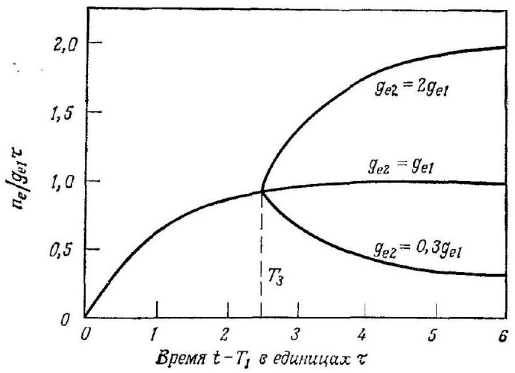
г) Рассмотрим теперь решение уравнения (16.2.1) для случая, когда g_e является произвольной функцией времени. Чтобы исследовать это решение, представим скорость генерации g_e как последовательность мгновенных актов генерации, каждый из которых может быть описан с помощью δ-функции. Точнее, мы предполагаем, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} g_e dt = N\delta(t-t_0)$$

только в этом случае уравнение (16.2.1) имеет репение

$$n_e(t) = N\exp\left(\frac{t_0-t}{\tau}\right)$$

Поскольку время жизни τ в настоящей задаче предполагается постоянным, уравнение (16.2.1) линейно п решение для $n_e(t)$ в случае больтого числа δ-образных актов генерации в разные моменты времени является просто суммой значений $n_e(t)$, вычисленных отдельно для каждого акта генерации. Поэтому, когда



Фиг. 16.2.1. Зависимость от времени плотности избыточных носителей, когда скорость их генерации, начинающейся в момевт времени T_1, изменяется в момнт времеви T_3.
Изображенные здесь нривые для моментов времени после T_3 ошисываются уравнениями (16.2.5) и (16.2.6), где $g_{e2}/g_{e1} = 2,1$ и 0,3 .
g_e является произвольной (не обязательно непрерывной) функцией времени, интегральное представление для $n_e(t)$ имеет вид

$$n_B(t) = \int_{-\infty}^{t} g_e\left(t_0\right) \exp\left(\frac{t_0 - t}{\tau}\right) dt_0 \tag{16.2.7}$$

(эта функдия может служить очень простым примером представления решения с помощью функции Грина).

Уравнение (16.2.7) можно использовать для того, чтобы определить, как величина n_e реагирует на синусоидально меняющуюся генерацию. Предшоложим; что имеется одиночный синусоидальный полупериод генерации

$$g_e\left(t_0\right) = G \sin\left(\omega t_0\right) \quad \left(0 < t_0 < \frac{\pi}{\omega}\right)$$

и что в другие моменты не происходит 'генерации избыточных носителей. Тогда из выражения (16.2.7) имеем

$$n_e(t) = G \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \int_0^t \sin\left(\omega t_0\right) \exp\left(\frac{t_0}{\tau}\right) dt_0 \quad \left(0 < t < \frac{\pi}{\omega}\right) \tag{16.2.8}$$

Это выражение описывает изменение величины n_e в течение процесса генерации. Чтобы описать поведение n_e после окончания полупериода синусоидальной генерации, мы должны выбрать величину π/ω в качестве верхнего предела интегрирования в формуле (16.2.8). Интегрируя по частям, получаем

$$\int \exp(ax) \sin x dx = \frac{\exp(ax)}{1 + a^2}(a \sin x - \cos x)$$

уравнение (16.2.8) принимает этот вид после перехода к безразмерной переменной $x = \omega t_0$. Таким образом, в течение процесса генерации

$$\begin{aligned} n_e(t) &= \frac{G}{\omega} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \int_0^{\omega t} \exp\left(\frac{x}{\omega\tau}\right) \sin x dx = \\ &= \frac{G\omega\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \left[\frac{\sin(\omega t)}{\omega\tau} - \cos(\omega t) + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \quad \left(0 < t < \frac{\pi}{\omega}\right) \end{aligned} \tag{16.2.9}$$

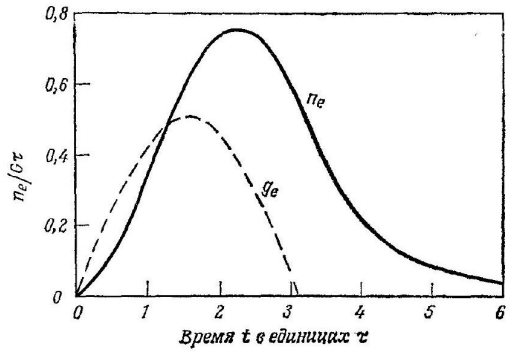
после прекращения генерации происходит монотонное убывание:

$$\begin{aligned} n_e(t) &= \frac{G}{\omega} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{x}{\omega\tau}\right) \sin x dx = \\ &= \frac{G\omega\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \left[1 + \exp\left(\frac{\pi}{\omega\tau}\right)\right] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \left(t > \frac{\pi}{\omega}\right) \end{aligned} \tag{16.2.10}$$

Отклик на изменение g_e в то время, когда генерация еще продолжается, может быть записан в более удобном виде с помощью фазового угла $\theta = \operatorname{arctg}(\omega\tau)$; тогда выражение (16.2.9) принимает вид

$$\begin{aligned} n_e(t) = G\tau \cos\theta \left[\sin(\omega t - \theta) + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \sin\theta\right] \\ \left(0 < t < \frac{\pi}{\omega}\right) \end{aligned} \tag{16.2.11}$$

Кривые на фиг. 16.2.2 иллюстрируют возрастание и спад n_e в соответствии с выражениями (16.2.9) - (16.2.11) в частном случае $\omega\tau = 1$ (при этом фазовый угол $\theta = \operatorname{arctg}(\omega\tau) = \pi/4$). На основе проведенных рассуждений нетрудно установить, что
плотность избыточных носителей, возникающих при непрерывной синусоидальной генерации, содержит постоянное и переменное (синусоидальное) слагаемые. При этом переменная составляющая плотности отстает от синусоидальной генерации по фазе на угол $\theta = \operatorname{arctg}(\omega\tau)$.
д) Интересно выяснить характер убывания величины n_e, если величина g_e сама является экспоненциально убывающей функцией времени. Предноложим, что g_e сохраняет постолнное значение G



Фиг. 16.2.2. Отклик плотности избыточных носителей па полупериод синусоидальной генерации в соответствии с выражениями (16.2.9)-(16.2.11).

для всех $t < 0$ (так что $n_e = G\tau$ при $t = 0$) и что $g_e = G\exp(-t/T)$ для всех $t > 0$. Тогда из выражения (16.2.7) находим

$$n_e(t) = G\tau \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \int_0^t G\exp\left(-\frac{t_0}{T}\right)\exp\left(\frac{t_0 - t}{\tau}\right) dt_0 \quad (t > 0)$$

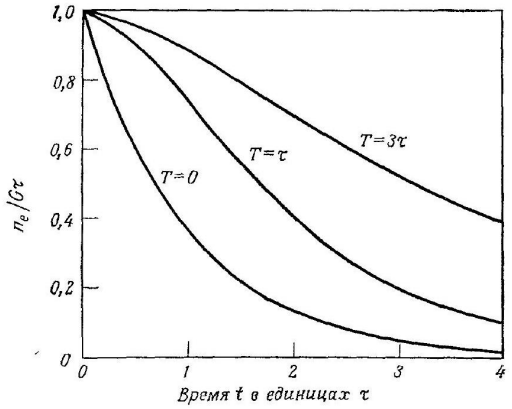
Если T и τ не совпадают, получаем после интегрирования

$$n_e(t) = G\tau\frac{T\exp(-t/T) - \tau\exp(-t/\tau)}{T - \tau} \quad (t > 0) \tag{16.2.12}$$

в частном случае $T = \tau$ результат имеет вид

$$n_e(t) = G(t + \tau)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (t > 0) \tag{16.2.13}$$

На фиг. 16.2.3 изображено убывание величины n_e, описываемое выражением (16.2.13) для частного случая $T = \tau$; для сравнения представлены также экспоненциальное убывание при $T = 0$
и гораздо более медленное убывание при $T = 3\tau$. Величину τ можно определить по скорости убывания при больших значениях t только при том условии, что $T \leqslant \tau$.



Фиг. 16.2.3. Убывание плотвости избыточных носителей при уменьшении скорости генерации избыточных носителей или ее прекращении.

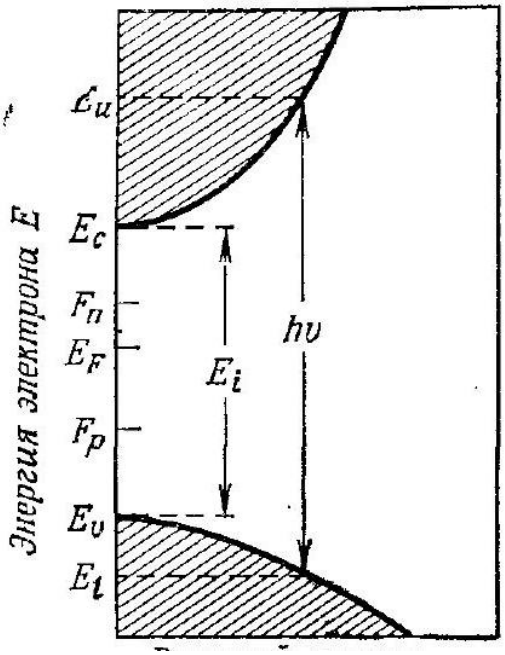
Нижняя кривая соответствует энспоненциальному уббыванию при внезапном прекращении генерации; средняя нривая - выражению (16.2.13) дляя генерации, убывающей экспоненциально с постоянной времени $T = \tau$; верхняя кривая соответствует выражению (16.2.12) для $T = 3$ т.

16.3. В настоящей задаче мы рассмотрим прямые излучательные переходы в полупроводнике, приводящие к возникновению или 'уничтожению пар лектрон - дырка. Термин прямой излучательный переход означает, что фотон может породить электрон и дырку, разность импульсов которых точно равна (пренебрежимо малому) импульсу фотона. Элентронному и дырочному состояниям, между которыми происходит прямой переход, соответствует один и тот же волновой вектор, как, например, состояниям с энергиями E_u и E_l на фиг. 16.3.1. В полупроводнике, изображенном на фиг. 16.3.1, осуществляется прямой переход между разрешенными состояниями, образующими верхнюю и нижнюю границы запрещенной зоны E_i (этим состояниям соответствует одив и тот же волновой вектор).

а) Используя соображения, связанные с законом действующих масс и принципом детального равновесия, найти скорости перехода между E_l и E_u при вынужденных и спонтанных излучательных чроцессах. Показать, что отношение скоростей вынужденной и спонтанной излучательной рекомбинации между этими состоя ниями точно равно числу $\bar{N}$ фотонов данной частоты; при этом энергия фотонов определяется равенством

$$h\nu = E_u - E_l.$$

б) Исходя из полученного результата, показать, что вынужденные переходы влияют на скорость излучательной рекомбинации между E_u и E_l; именно, показать,



волновой вектор

Фиг. 16.3.1. Схема энергетических зон полупроводника с прямым переходом, принятая в задаче 16.3 . Электрохимичесний потенциал, или уровень Ферми, при термодинамическом равновесии равен E_F, а суммарное заполнение двух зон для относительно стационарного неравновесного случая харантеризуется значениямй F_n и F_p.

3) акты генерации, что при этом скорость спонтанной рекомбинации следует умножить на фактор вида

$$1 - \bar{N}\left[\exp\left(\frac{h\nu + F_p + F_n}{kT}\right) - 1\right]$$

К какому пороговому условию для преобладания вынужденной рекомбинации приводит этот результат? (См. также относящиеся к этому соображения в задачах 3.20, 15.6 и 15.7.)

[Разумеется, действие полупроводникового лазера зависит также от устранения конк урирующих (неизлучательных) механизмов рекомбинации и от соответствия между оптической конфигу рацией и рекомбинационным пзлучением.]

Solution

а) Излучательные переходы между E_l и E_u, которые мы должны рассмотреть, можно разбить на три категории:

• спонтанные акты электронно-дырочной рекомбинации;

• акты рекомбинации, вызванные полем рекомбинационного излучения; вызванные полем рекомбинационного излучения.

Обозначим скорости этих трех процессов соответственно через $dr_{sp}, dr_{st}, dg_{st}$.

Применяя закон действующих масс, скорость спонтанного процесса рекомбинации можно записать в виде

$$dr_{sp} = Af_u\,(1 - f_l) \tag{16.3.1}$$

Параметр A содержит информацию относительно плотностей состояний с энергиями E_u и E_l и относительно возможностей лектронно-дырочной аннигиляции в том случае, когда электрон, обладающий кинетической энергией $E_u - E_c$, сталкивается с дыр кой, обладающей нинетической энергией $E_v - E_l$. В выражении (16.3.1) величина f_u обозначает вероятность того, что состояние с энергией E_u занято электроном, а $1 - f_l$ есть вероятность того, что состояние с энергией E_l занято дыркой. Если можно предположить, что нарушение термодинамического равновесия изменяет лишь степени заполнения электронных и дырочных состояний, но не влияет на характер распределения но скоростям в сосуществующих электронном и дырочном газах, то для любых значений E_u и E_l, лежащих внутри соответствующих зон,

$$f_u = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(E_u - F_n\right)/kT\right]} \tag{16.3.2}$$

II

$$1 - f_l = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(F_p - E_l\right)/kT\right]}$$

Будем обозначать через f_{u_0} и $1 - f_{\iota_0}$ значения этих величин в равновесии.

Скорость вынужденной рекомбинадии dr_{st} из состояния E_u в состояние E_l зависит от f_u и f_l так же, как и dr_{sp}, а именно

$$dr_{st} = Bf_u\left(1 - f_l\right)\bar{N} \tag{16.3.3}$$

Одинаковый характер зависимости объясняется тем, что в этом случае, как и при спонтанной рекомбинадии, существует равновесие между занятым состоянием в зоне проводимости и вакантным состоянием в валентной зоне, между которыми происходит рекомбпнационный переход. Величина $\bar{N}$ п дставляет собой тисло фотонов данной частоты v, обладающих энергией

$$hv = E_u - E_l$$

Как известно, в термодинамическом равновіесии число $\bar{N}$ определяется формулой Планка

$$\bar{N}_0 = \frac{1}{\exp(hv/kT) - 1} \tag{16.3.4}$$

Нас интересует соотношение между параметром B в выражении (16.3.3) п параметром A в выражении (16.3.1). Величина B должна входить также в выражение для скорости излучательных переходов снизу ввер x, вызванных полем рекомбпнадионного пзлучения. Так как эта последняя скорость зависит от вероятности существования заполненного состояния в валентной зоне п вакантного состояния в зоне проводимости, для перехода из E_l в E_u имеем

$$dg_{st} = Bf_l\left(1 - f_u\right)\bar{N} \tag{16.3.5}$$

Согласно прицину детального равновесия, в термодпнамическом равновесии сумма $r_{sp} + r_{st} - g_{st}$ должна быть равна нулю
не только в целом, но и для переходов между любыми отдельными группами исходных и конечных состояний. Используя (16.3.1), (16.3.3) ц (16.3.5), получаем, что в случае равновесия

$$\left[Af_{u0}\left(1 - f_{l0}\right) + Bf_{u0}\left(1 - f_{l0}\right)\bar{N}_0 - Bf_{l0}\left(1 - f_{u0}\right)\bar{N}_0\right] = 0$$

Поэтому отношение коэффициентов вынужденной и спонтанной рекомбинации равно

$$\frac{B}{A} = \frac{f_{u0}\left(1 - f_{l0}\right)}{N_0\left(f_{l0} - f_{u0}\right)}$$

Подставляя f_{u0}, f_{l0} и $\bar{N}_0$ из (16.3.2) п (16.3.4), нетрудно получить очень простой результат

$$\frac{B}{A} = 1 \tag{16.3.6}$$

Таким образом, беря отнопение правых частей выражений (16.3.3) и (16.3.1), получаем, что как при наличии равновесия, так и при его отсутствии отнопение скоростей вынужденной и снонтанной рекомбинадии между E_u и $E_u - hv$ равно в точности

$$\frac{dr_{st}}{dr_{sp}} = \bar{N}_{hv} \tag{16.3.7}$$

б) В стационарном неравновесном случае полная скорость рекомбинадии пз E_u в E_l равна

$$\begin{aligned} dr_{\text{полн}} &= dr_{sp} + dr_{st} - dg_{st} = dr_{sp}\left(1 - \frac{dg_{st} - dr_{st}}{dr_{sp}}\right) = \\ &= dr_{sp}\left[1 - \frac{\bar{N}\left(f_l - f_u\right)}{f_u\left(1 - f_l\right)}\right] \end{aligned}$$

Это следует из того, что в соответствии с принципом детального равновесия параметры A и B при равновесии должны быть равны друг другу. Подстановка значений f_u и f_l из (16.3.2) сразу же дает

$$dr_{\text{полн}} = dr_{sp}\left\{1 - \bar{N}\left[\exp\left(\frac{hv + F_p - F_n}{kT}\right) - 1\right]\right\} \tag{16.3.8}$$

При небольшом отклонении от теплового равновесия разность $F_n - F_p$ становится положительной величиной, но меньшей, чем $hv = E_u - E_l$. При этих условиях полная скорость рекомбинадии $dr_{\text{полн}}$

меньше, чем dr_{sp}. Более сильное нарушение равновесия, при котором разность $F_n - F_p$ становится точно равной hv (т. е. нарушение равновесия, при котором f_u совпадает с f_l), вызывает вынужденные переходы, происходящие вверх п вниз со скоростями, в точности равными друг другу. Для этого порогового значения разности $F_n - F_p$ величина $dr_{\text{полв}}$ совпадает с dr_{sp}.

Когда избыточные плотности свободных лектронов и дырок возрастают еще больше, величина f_u начинает даже превосхо дить f_l. В этом случае $F_n - F_p > hv$. Очевидно, это условие наиболее легко выполняется для состояний с энергией E_v и $E_c = E_v + E_i$; ему все труднее удовлетворить для состояний, сильно различающихся по энергии. Чтобы в полупроводнике возникли условия для лазерного действия, необходимо наряду с прочими условиями существование инверсной заселенности высших состояний валентной зоны и низших состояний зоны проводимости (т. е. на выспих уровнях должно находится больше электронов, чем на нпзших). При наличии инверсной заселенности полная скорость излучательного перехода $dr_{\text{полн}}$ становится значительно больше, чем dr_{sp}.

16.4. В настоящей задаче, как и в задаче 16.3, мы будем изучать прямую генерацию п прямую рекомбинацию электронно-дырочных пар при переходах между зонами. Для удобства снова будем предполагать, что излучательные переходы являются основным механизмом преобразования энергии.

Рассмотрим большой однородный полупроводниковый кристалл, в котором отсутствуют неоднородные токи, так что уравнение непрерывности для пзбыточных лектронов и p_0 дырок не зависит от пространственных координат. В равновесном состоянии в 1 см ^{3} нолупроводника содержится n_0 электронов и p_0 дырок, а в неравновесном $n_0 + n_e$ электронов и $p_0 + n_e$ дырок. Величины n_0, p_0 и n_e достаточно малы, так что величины E_F, F_n и F_p находятся внутри запрещенной зоны и лежат на расстоянии в несколько kT от ее границ (как и в случае, изображенном на фиг. 16.3.1). Показать, что излучательное время жизни τ_R избыточных носителей пропорционально величине $n_0 p_0 / (n_0 + p_0 + n_e)$. Решить уравнение для убывания числа носителей после прекращения вызванной извне генерации (использовать обозначение τ_{R0} для времени жизни в пределе слабого возмущения, когда n_e достаточно мало). Показать, что сколь угодно большое отклонение от равновесия должно затухать до значения, соответствующего слабомуl возмущению, за время τ_{R0}.

Solution

Так как по условию равновесная плотность свободных носителей и плотность избыточных носителей n_e достаточно малы, чтобы величины $E_c - F_n$ п $F_p - E_0$ по-прежнему превосходили kT, то

величина запрещенной зоны E_i, очевидно, должна быть значительно больше kT. Соответственно число фотонов одной частоты в равновесии должно быть малым по сравнению с единидей:

$$\bar{N}_0 \approx \exp\left(-\frac{hv}{kT}\right) \ll 1 \tag{16.4.1}$$

для любой анергии фотонов, участвующих в межзонных переходах. Более того, так как разность $F_n \to F_p$ должна быть существенно меньше, чем E_l, из результатов задачи 16.3 следует, что значение $\bar{N}$ в неравновесном случае, по-видимому, не должно существенно отличаться от равновесного значения N_0. В таком случае скоростью вынужденной рекомбянации dr_{st} из верхнего состояния E_u в нижнее состояние E_l можно пренебречь по сравнению со скоростью спонтанной рекомбинации dr_{sp} между теми же состояниями. Поэтому полная скорость пзлучательной рекомбинации равна

$$\begin{aligned} dr_{\text{полп}} &= dr_{sp} - dg_{st} = A f_u (1 - f_l) - A f_l (1 - f_u) \bar{N} \approx \\ &\approx A f_u (1 - f_l) - A f_l (1 - f_u) \bar{N}_0 \end{aligned} \tag{16.4.2}$$

где, как мы показали в задаче 16.3, в члены, отвечающие спонтанным и вынужденным продессам, входит один и тот же коэффидиент $\boldsymbol{A}$.

Если электронная и дырочная заселенности характеризуются квазимаксвелловским распределением даже в присутствии пзбыточных свободных носителей, то для любых состояний в зоне проводимости

$$f_u = \frac{1}{1 + \exp\left[(E_u - F_n)/kT\right]} \approx \exp\left(\frac{F_n - E_u}{kT}\right) \ll 1 \tag{16.4.3}$$

а для любых состояний в валентной зоне

$$1 - f_l = \frac{1}{1 + \exp\left[(F_p - E_l)/kT\right]} \approx \exp\left(\frac{E_l - F_p}{kT}\right) \ll 1 \tag{16.4.4}$$

0

• Существование ивверсной заселенности является необходимым, но не достаточным условием того, чтобы рекомбинационное излучевие, обусловленное переходами вниз, усиливалось бы за счет стимулирования новых переходов. Необходимо таюже, чтобы процессы безызлучательной рекомбинации были слабыми и не конкурировали с процессами излучательной рекомбинации. Чтобы для какого-либо направления фотонного пучка получить «оптическое усиление», превышающее неизбежные оптические потери, следует поместить полурроводник между зеркальными поверхностями.

• Подставляя выражения (16.4.3) п (16.4.4) в (16.4.2) п получаем для полной скорости рекомбинации

$$\begin{aligned} dr_{\text{поля}} &= A\exp\left(-\frac{hv}{kT}\right)\left[\exp\left(\frac{F_n-F_p}{kT}\right)-1\right]= \\ &= A\exp\left(-\frac{hv}{kT}\right)\left[\exp\left(\frac{F_n-E_F}{kT}\right)\exp\left(\frac{E_F-F_p}{kT}\right)-1\right]= \\ &= A\exp\left(-\frac{hv}{kT}\right)\left[\left(\frac{n_0+n_e}{n_0}\right)\left(\frac{p_0+n_e}{p_0}\right)-1\right] \end{aligned} \tag{16.4.5}$$

Заметим, что множитель, стоящий в квадратных скобках, зависит только от суммарных плотностей носителей, но не от разности энергий состояний, между которыми совершается переход. Поэтому при суммировании по всем энергиям переходов этот множитель сохраняется. Соответственно

$$r_{\text{полн}} = \sum dr_{\text{полН}} = \frac{n_e}{\tau_R} = C\left[\frac{(n_0+n_e)(\rho_0+n_e)}{n_0p_0}-1\right] \tag{16.4.6}$$

Величина C в приведенном выше выражении определяется матричным элементом перехода между зонами, плотностью состояний и т. д. Поэтому при заданных объемных плотностях свободных носителей от значения C зависит, будет ли излучательное время жизни τ_R большой или малой величиной. Преобразуя выражение (16.4.6), можно записать пзлучательное время жизни в виде

$$\tau_R = \frac{n_0p_0}{C(n_0+p_0+n_e)} \tag{16.4.7}$$

где функциональная зависимость соответствует приведенной в условиях задачи.

Так как, согласно условию, можно считать, что уравнения непрерывности для свободных электронов и свободных дырок в данной задаче не зависят от пространственных координат, уравнение непрерывности для каждого сорта свободных носителей имеет вид

$$\frac{dn_e}{dt} = g_e - \frac{n_e}{\tau_R} \tag{16.4.8}$$

если можно пренебречь безызлучательными продессами. В уравнении (16.4.8) величина g_e является скоростью генерадии, вызванной какой-либо внешней причиной (см. решение задачи 16.2). Решения уравнения (16.4.8) можно найти, запнсывая время жизни в виде

$$\tau_R = \frac{\tau_{R0}}{1+n_e/(n_0+p_0)} \tag{16.4.9}$$

где величина

$$\tau_{R0} = \frac{n_0p_0}{C(n_0+p_0)} \tag{16.4.10}$$

является временем жизни в пределе слабого возмущения, ногда n_e мало по сравнению либо с n_0, либо с p_0. Подстановка выражения (16.4.9) в уравнение (16.4.8) приводит i уравнению непрерывности

$$\frac{dn_e}{dt} = g_e - \frac{n_e}{\tau_{R0}}\left(1+\frac{n_e}{n_0+p_0}\right) \tag{16.4.11}$$

которое легко репить путем разделения переменных для моментов времени, следующих после прекращения генерации избыточных носителей. [Можно найти решение и для интервала времени, в течение которого скорость генерации изменяется, но это сопряжено с весьма сложными выкладками!]

Если значение g_e принять равным нулю для всех $t>0$, считая, что $n_e=N$ в момент времени $t=0$, то разделение переменных дает

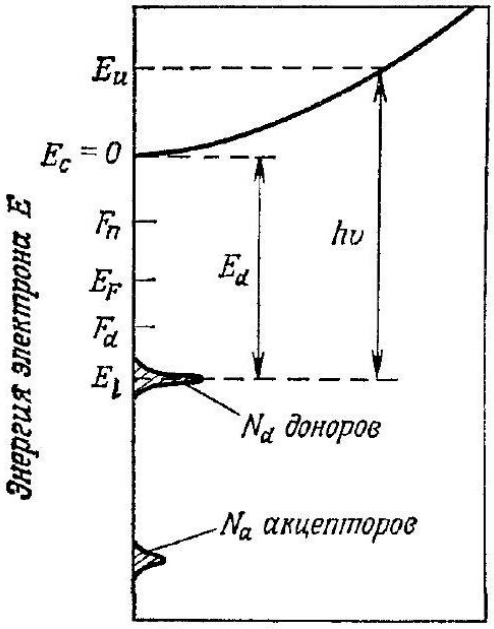
$$\int_0^t \frac{dt}{\tau_0} = \frac{t}{\tau_0} = \int_{n_e}^{N} \frac{dn_e}{n_e\left[1+n_e/(n_0+p_0)\right]} = \ln\frac{N(n_e+n_0+p_0)}{n_e(N+n_0+p_0)} \tag{16.4.12}$$

Соответственно явное выражение для n_e имеет вид

$$n_e = \frac{(n_0+p_0)N}{(N+n_0+p_0)\exp(t/\tau_0)-N} \tag{16.4.13}$$

Независимо от начальной величины N плотность n_e должна стать меньше, чем n_0+p_0, за время порядка $0,7\tau_0$ или быстрее. Последующее убывание происходит в основном по экспонендиальному закону. При $N \gg n_0+p_0$ начальное убывание n_e происходит по гинерболическому закону.

16.5. Рассмотрим полупроводник, схема энергетических зон которого изображена на фиг. 16.5.1. Полупроводник называется



Волновой вектор

Фиг. 16.5.1. Схема энергетических зон простого примесвого полупроводника, принятая в задаче 16.5 . Твердое тело содержит N_d одновалентных донорных примесей в единице объема и N_a одновалентных компенсирующих акцепторов ($N_a < N_d$). Электроны могут возбуждаться из донорных свнзанных состоянии в зону проводимости. B начестве начала отсчета энергии выбирается низшии уровень (дно) зоны проводимости, $E_c = 0$. Зона лвляется ияотропной и характеризуется скалярнои эффективно массой m_c. Энергия основного состолния донора $E_l = -E_d$, и донор может присоединить электрон при этон энергии любым из β_l способов; вовбужденными состояниями доноров в этой задаче мы пренебрегаем. При термодинамическом равновесии квазиФермиевские уровни F_n, F_d для состолний яоны проводимости и донорных состоннй соответственно совдадают с уровнем Ферми E_F.

несобственным (примесным), если основной вклад в плотность свободных электронов возникает за счет примесей (дефектов), а не за счет возбуждения из зоны проводимости. Если преобладают отридательные носители (электроны), то такой полупроводник относится к n-типу (донорные примеси). Предположим, что другими состояниями локализованных дефектов, кроме показанных на фиг. 16.5.1, можно пренебречь п что валентная зона содержит пренебрежимо малое число свободных дырок. Предположим далее,
что газ свободных электронов является невырожденным как в равновесном случае, так и при наличии избыточных электронов, плотность которых равна n_e (см. также задачу 3.13).

а) Получить соотношение между плотностью свободных электронов и квазифермиевским уровнем для зоны проводимости, обозначая через N_c величину $2\left(2\pi m_\mathrm{c} kT/h^2\right)^{3/2}$, которую можно рассматривать как плотность состояний вблизи E_c, заменяющую истинное распределение разрешенных состояний в зоне. (Это представляет собой повторение части задачи 16.1.) Выразить также плотность нейтральных донорных примесей через энергию Ферми (в равновесном случае) или квазифермиевский уровень (при отклонении от равновесия). Как указано в подписи к фиг. 16.5.1, каждый донор может присоединить один электрон с энергией $E_l = -E_d$ п стать нейтральным, причем кратность вырождения волновой функции этого локализованного электрона равна β_l. Мы пренебрегаем возбужденными состояниями доноров, т. е. возможностью того, что донор остается нейтральным, в то время как его электрон находится в возбужденном состоянии.

б) Показать, что плотность свободных электронов n_0 в случае равновесия удовлетворяет соотношению

$$\frac{n_0\left(n_0 + N_a\right)}{N_d - N_a - n_0} = \frac{N_\mathrm{c}}{\beta_l} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) = n_l$$

которое выражает закон сохранения электронов.

Solution

а) В настоящей задаче предполагается, что зона проводимости является простой п характеризуется скалярной эффективной массой m_ε. Этот параметр позволяет установить связь между плотностью состояний на единичный интервал энергии и известной плотностью квантовых состояний в пространстве обратной решетки [2]) $g(E) = 4\pi\left(2m_c/h^2\right)^{3/2} E^{1/2}$. Полное число электронов в зоне проводимости в стучае равновесия при температуре T определяется соотношением

$$n_0 = \int_0^\infty f(E)g(E)dE \tag{16.5.1}$$

Свойства вырожденного электронного газа (вапример, теплоемкость) отличантся от предсказываемых классической теорией, поскольку значенве n_0 велико и уровень Ферми лежит выше дна зоны. Наоборот, в невырожденном случае плотность электронов настолько мала, что уровень Ферми лежит ниже дна зоны. В последнем случае фермиевское распределение сводится к больцмановскому для любой энергии, соответствующей состояниям зоны.
[2]) Согласно квавтовой механике, не более двух электронов (с противоположно направленными спинами) могут находиться в объеме h^3 импульсного пространства в кристалле едивичного объема. Приведенный результат для $g(E)$ получается при преобразовании к энергетической переменной $E = p^2/2m_c$.
где $f(E)$ обознадает вероятность Ферми - Дирака заполнения невзаимодействующих состояний с энергией Е. Поэтому, когда газ свободных электронов невырожден,

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(E - E_F\right)/kT\right]} \approx \approx \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right) \tag{16.5.2}$$

Выражение (16.5.1) тогда принимает вид

$$n_0 = 4\pi \left(\frac{2m_c kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) \int_0^\infty Y^{1/2} \exp(-Y) dY = = 2\left(\frac{2\pi m_c kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) = = N_c \exp\left(\frac{E_F}{kT}\right) \tag{16.5.3}$$

так как интеграл в первой строке выражения (16.5.3) равен $(\pi/4)^{1/2}$.
В неравновесном случае выражение (16.5.3) следует видоизменить так, чтобы учесть наличие всех $n = n_0 + n_e$ свободных электронов; тогда электронная квазифермиевская энергия F_n определяется соотношением

$$n = n_0 + n_e = N_c \exp\left(\frac{F_n}{kT}\right) = = n_0 \exp\left(\frac{F_n - E_F}{kT}\right) \tag{16.5.4}$$

Следует, однако, помнить, что F_n можно подставить обратно в выражение (16.5.2), чтобы получить вероятность заполнения для определенной энергии, только в том случае, когда время рекомбинации (время жизни) очень велико по сравнению со временем, необходимым для установления теплового равновесного распределения свободных электронов.

Рассмотрпм теперь заполнение связанных донорных состояний, пользуясь понятиями уровня Ферми и квазифермиевского уровня. Если число ионизованных доноров на единицу объема равно N_{di}, то имеется $N_{dn} \equiv N_d - N_{di}$ нейтральных доноров; так как мы пренебрегаем возбужденными состояниями доноров, то каждый нейтральный донор должен находиться в одном из своих основных состояний. Заметим, что предварительно ионизованный донор может стать нейтральным при попадании электрона в любое из β_l состояний с энергией $E_l = -E_d$. Поэтому можно сказать, что число заполненных состояний с энергией E_l равно N_{dn}, тогда
как число незаполненных разрепенных состояний равно $\beta_l N_{di}$. В случае теплового равновесия при температуре T отношение числа заполненных состояний к числу возможных состояний определяется разностью между энергией E_l и электрохимическим потепдиалом:

$$N_{dn} : \beta_l N_{di} = \exp\left(\frac{E_F - E_l}{kT}\right) : 1$$

отсюда следует, что полная плотность нейтральных доноров равна

$$N_{dn} \equiv N_d - N_{di} = \frac{N_d}{1 + (1/\beta_l)\exp\left[\left(E_l - E_F\right)/kT\right]} = = \frac{N_d}{1 + (1/\beta_l)\exp\left[\left(-E_d - E_F\right)/kT\right]}. \tag{16.5.5}$$

В неравновесном случае мы можем ввести понятие «донорного квазифермиевского уровня» F_d. Эта величина представляет собой энергию, которую следует подставить вместо E_F в выражение (16.5.5), чтобы получить правильное значение плотности нейтральных доноров.

В случае несобственного полупроводника, рассматриваемого в настоящей задаче, электрон, перешедший с донорной примеси, должен либо находиться на одном из N_a компенсирующих дентров, либо быть одним из n_0 электронов в зоне проводимости. Таким образом, при равновесии имеем

$$\begin{aligned} N_{dn} &= N_d - N_a - n_0 \\ N_{di} &= N_a + n_0 \end{aligned} \tag{16.5.6}$$

При отклонении от равновесия в выражении (16.5.6) следует заменить n_0 на $n \rightleftharpoons n_0 + n_e$.
б) Для рассматриваемого невырожденного полупроводника n-типа в равновесии можно, используя выражения (16.5.3), (16.5.5) и (16.5.6), вывести простое выражение для n_0, которое не содержит явным образом величину E_F. Первое из них позволяет заменить $\exp(E_F/kT)$ величиной n_0/N_c в выражнении (16.5.5) для плотности нейтральных доноров. Так как эта плотность равна также $N_d - N_a - n_0$, имеем

$$N_d - N_a - n_0 = \frac{N_d}{1 + (N_c/n_0\beta_l)\exp(-E_d/kT)} \tag{16.5.7}$$

что легко можно преобразовать к искомому виду:

$$\frac{n_0(n_0 + N_a)}{N_d - N_a - -n_0} = \frac{N_c}{\beta_l}\exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \tag{16.5.8}$$

Воспользуемся обозначением n_l для величины $(N_c/\beta_l)\exp(-E_d/kT)$. Величину n_l часто называют постоянной закона действующих масс для взаимодействия между донорами и зоной; величина n_l нам понадобится в задаче 16.6 .
16.6. В настоящей задаче продолжается изучение плотностей свободных и локализованных электронов в несобственном полупроводнике, которому соответствует фиг. 16.5.1.
а) Исходя из условия баланса между естественной генерадией и рекомбинацией, показать, что при равновесии уравнение электронейтральности в невырожденном случае (16.5.7) является следствием закона действующих масс. Показать далее, что полная скорость тепловой генерации имеет вид

$$g = Cn_l(N_d - N_a - n)$$

независимо от того, будет ли n равновесным значением. Считать при этом, что можно пренебречь вынужденной пзлучательной рекомбинацией, а также актами рекомбинации, связанными более чем с одним состоянием зоны проводимости. Выразить величину C через микроскопические величины.
б) Показать, что для указанных условий время жизни, характеризующее плотность избыточных электронов n_e, обратно пропордионально $N_a + 2n_0 + n_l + n_e$. Рассмотреть стационарный пространственно однородный случай, когда световой поток с интенсивностью I_0 обусловливает квазподнородную генерацию избыточных носителей со скоростью g_e. Показать, что при слабой интенсивности света число n_e пропордионально I_0, что при более высокой интенсивности оно пропордионально $I_0^{1/2}$ и что в конечном счете n_e достигает насыщения независимо от интенсивности светового потока.

Solution

а) Как было показано выше, уравнение электронейтральности в невырожденном примесном полушроводнике, легированном примесью одного сорта, в обозначениях задачи 16.5 имеет вид

$$\frac{n_0(n_0 + N_a)}{N_d - N_a - n_0} = \frac{N_c}{\beta_l}\exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \equiv n_l \tag{16.6.1}$$

Результат (16.6.1) был получен в этой задаче на основе требования, что при равновесии заполнение свободных и связанных состояний определяется одним и тем же электрохимическим потендиалом. Однако соотношение (16.6.1) имеет такой вид, который следует ожидать в соответствии с законом действующих масс.

Мы знаем, что при равновесии скорости тепловой генерации и рекомбинадии должны удовлетворять приндипу детального равновесия и полностью компенсироваться. В данной задаче можно принять, что газ свободных электронов является невырожденным
(так как состояния вблизи дна зоны с большей вероятностью являются пустыми, чем заполненными); отсюда следует, что скорость рекомбинадии должна быть пропорциональна полной плотности свободных электронов n п числу $\beta_l(n + N_a)$ доступных состояний ионизованных доноров. Следовательно, эту скорость можно записать в виде

$$r = \bar{v}\bar{\sigma}\beta_l(n + N_a)n \tag{16.6.2}$$

где $\bar{v}$ обозначает тешловую скорость свободного электрона (усредненную по распределению Больцмана), $\bar{\sigma}$ - аналогичным образом усредненное сечение захвата свободного электрона незанятым

[0] В каждый момент времени может быть занято только одно состояние из β_l состояний для давного нейтрального донора. Однако для иовизовавного донора все β_l состояний являются разрешенными для рекомбинационных переходов.

донорным дентром. Выражение для r вида (16.6.2) невозможно было бы получить таким простым путем, если бы вынужденная излучательная рекомбинадия играла важную роль, но эта возможность псключена согласно условиям задачи.

С друтой стороны, скорость генерации оиределяется величиной N_{dn} - числом электронов, способных к возбуждению при данной температуре. Однако эта скорость не зависит от заполнения состояний внутри зоны при условии, что это заполнение мало для всех состояний зоны. Таким образом,

$$g = A\left(N_d - N_a - n\right) \tag{16.6.3}$$

где величина A зависит от температуры, минимальной энергии возбуждения E_d п от плотности состояний в зоне проводимости, но не зависит от N_d, N_a и n.

Так как в состоянии равновесия $g = r$, выражения (16.6.2) и (16.6.3) можно приравнять друг другу; тогда получаем выражение

$$\frac{n_0\left(n_0 + N_a\right)}{N_d - N_a - n_0} = \frac{A}{\bar{v}\sigma\beta_l}, \tag{16.6.4}$$

совпадающее по виду с (16.6.1). Очевидно, следует отождествить величину $A/\bar{v}\sigma\beta_l$ с постоянной закона действующих масс, n_l, так что скорость генерации равна

$$g = \bar{v}\bar{\sigma}\beta_l n_l\left(N_d - N_a - n\right) \tag{16.6.5}$$

независимо от вышолнения условий равновесия.

Следует отметить, что уравнение (16.6.1) могло бы быть также получено на основе закона действующих масс даже при учете продессов генерации и рекомбинации с участием двух или более

электронов, но тогда выражения (16.6.2), (16.6.3) будут содержать более высокие степени n.

б) Разность между скоростями естественной рекомбинации и генерации может быть использована в определении времени жизни избыточных электронов τ, входящего в уравнение непрерывности для избыточных электронов в пространственно однородном случае:

$$\frac{dn_e}{dt} = g_e + (g - r) = g_e - \frac{n_e}{\tau} \tag{16.6.6}$$

Здесь g_e вновь обозначает скорость генерации избыточных носителей, вызванной внешним воздействием. Если r и g задаются выражениями (16.6.2) и (16.6.5), то имеем

$$\tau = \frac{n_e}{r - g} = \frac{n_e}{v\sigma\beta_l\left[\left(n_0 + n_e\right)\left(n_0 + n_e + N_a\right) - n_l\left(N_d - N_a - n_0 - n_e\right)\right]}$$

Значительная часть членов в знаменателе этого выражения сокращается, поскольну $n_0\left(n_0 + N_a\right) = n_l\left(N_d - N_a - n_0\right)$. Поэтому в уравнении нешрерывности (16.6.6)

$$\tau = \frac{1}{v\bar{\sigma}\beta_l\left(N_a + 2n_0 + n_l + n_e\right)} \tag{16.6.7}$$

В соответствии с уравнением непрерывности в стационарном состоянии при пространственно однородной генерации должно выполняться соотношение

$$n_e\left(N_a + 2n_0 + n_l + n_e\right) = \frac{g_e}{i\bar{\sigma}\beta_l}$$

Предположим теперь, что избыточные электроны возникают со скоростью g_e (на единицу объема в единицу времени) под действием падающего потока I_0 фотонов (на единиду поверхности в единиду времени) п энергия каждого фотона не меньше E_d. Возбуждение может происходить только с нейтральных доноров, поэтому можно ожидать, что скорость генерации избыточных носителей ночти однородна по кристаллу

$$g_e = \sigma_{\text{фот}} N_{dn} I_0,$$

где $\sigma_{\text{фот}}$ - сечение фотоионизации нейтрального донора. Если не все падающие фотоны имеют одинаковую энергию, величина $\sigma_{\text{фот}}$ усредняется в соответствии с вероятностями возбуждений в различные верхние состояния $E_u = hv - E_d$. Так как $N_{dn} = N_d - N_a - n$, то связь между I_0 и n_e выражается соотношением

$$\frac{n_e\left(N_a + 2n_0 + n_l + n_e\right)}{N_d - N_a - n_0 - n_e} = I_0 \frac{\sigma_{\text{фот}}}{\bar{\bar{\sigma}}\bar{\beta}_l}. \tag{16.6.8}$$

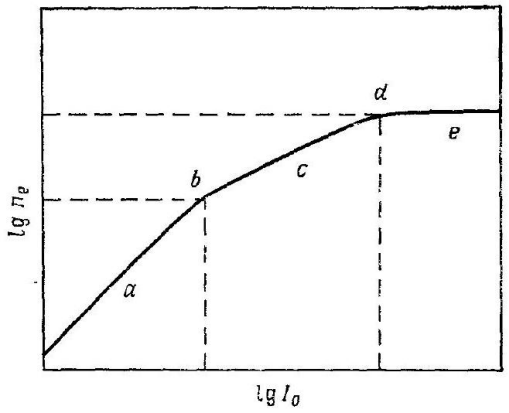
0

• Если при захвате электрона примесным центром энергия рекомбинации передается одному или более лектронам (при сохранении энергии и импульса), то в выражение для скорости рекомбинации войдут члены, зависящие от n^2, n^3 и т. д. Такими многоэлектронными процессами мы здесь превебрегаем.

Это соотношение представлено графически на фиг. 16.6.1 в логарифмических координатах. Отрезок a соответствует линейной зависимости $n_{\text{в}}$ от интенсивности света в случае слабой освещенности. Поведение кривой изменяется в точке b, в которой выполняется условие

$$\begin{aligned} n_e &\approx N_a + 2n_0 + n_l \\ I_0 &\approx \frac{2\overline{v\sigma}\beta_l \left(N_a + 2n_0 + n_l\right)^2}{\sigma_{\text{фот}} \left(N_d - 2N_a - 3n_0 - n_l\right)} \end{aligned} \tag{16.6.9}$$

Для полупроводникового кристалла с относительно слабой компенсацией ($N_a \ll N_d$) при достаточно низкой темшературе (так



Фиг. 16.6.1. Изменение n_e в зависимости от интенсивности падающего потока фотонов I_0 в соответствии с выражением (16.6.8).

что постоянная закона действующих масс n_l мала по сравнению с N_d) величина n_e может быть значительно больше $N_a + 2n_0 + n_l$, хотя и значительно меньше N_d. Одновременное выполнение этих требований необходимо для того, чтобы область на кривой, изображенной на фиг. 16.6.1, была преобладающей. В пределах этой области (если она существует) левая часть соотношения (16.6.8) приближенно равна n_e^2/N_d; следовательно, при таких условиях n_e ведет себя в основном как $I_0^{1/2}$. Верхняя граница области находится в точке d на кривой; при этом

$$\begin{aligned} I_0 &\approx N_d \bar{v}\beta_l \frac{\bar{\sigma}}{\sigma_{\Phi 0\text{or}}} \\ n_e &\to N_d - N_a - n_0 \end{aligned} \tag{16.6.10}$$

При дальнейпем увеличении потока фотонов значение $n_0 + n_e$ не может сколько-нибудь возрасти по сравнению с максимально возможным притоком электронов $N_d - N_a$ (участок е кривой).

Поведение системы, когда величина $n_0 + n_e$ сравнима с $N_d - N_a$, становится более сложным, если вынужденная рекомбинация начинает играть значительную роль.

16.7. Рассмотрим условия стацпонарности в полупроводниковом кристалле с равновесной плотностью свободных носителей n_0 и p_0. Вновь предноложим, что полупроводник пространственно однороден и что, кроме того, уровни энергии свободных носителей не вырождены ($n_0 p_0 = n_i^2$). Предполагается, что электронно-дырочная рекомбинация определяется прежде всего активностью N_r одновалентных рекомбинационных дентров. Каждый центр пмеет только два зарядовых состояния: «пустое» пли «заполненное» с одним электроном. Предположим, что дентр может быть заполнен только одним способом, так что вероятность заполнения подчиняется распределению Ферми - Дирака. Энергия локализованного состояния такова, что в равновесии отношение числа заполненных центров к числу пустых центров равно p_l/p_0. Наряду с определением величины p_l можно определить сопутствующуго величину $n_l = n_i^2/p_l$, так что отнотение числа занолненных центров к числу пустых также равно n_0/n_l. Когда энергия Ферми совпадает с энергией локализованного состояния, плотности свободных носителей, очевидно, точно равны n_l и. p_l.

Предположим, что для пустого дентра сечение захвата свободного электрона, имеющего скорость v_n, равно σ_n. В этом случае говорят, что дентр имеет коэбббичиент захвата $v_n\sigma_n$ для свободного электрона со скоростью v_n. Коэффидиент захвата для пустого дентра, усредненный по тепловому распределению скоростей электронов, удобно записать в виде $c_n \equiv \langle v_n\sigma_n\rangle$. Точно так же можно назвать величину $c_p \equiv \langle v_p\sigma_p\rangle$ коффициентом захвата заполненного дентра для свободной дырки, усредненным по скоростям всех

0

• При более строгом решении настоящей задачи следовало бы учесть ослабление потока фотонов с увеличением пробега через кристалл, что. привело бы к завлсимости g_e от глубины проникновения света.

свободных дырок.
а) Показать, что в том случае, когда процесс избыточной генерации, вызванной внепним воздействием, приводит к изменению плотностей свободных носителей до значений $n = n_0 + n_e$ и $p = p_0 + p_e$, доля занятых рекомбинационных дентров равна

$$\frac{n_0}{n_l + n_0} + \frac{p_e - n_e}{N_r}$$

б) Показать, что устойчивая избыточная генерадия со скоростью g_e приводит к таким значениям n и p, для которых

$$\dot{g}_e = \frac{N_r c_n c_p \left(np - n_i^2\right)}{c_n \left(n + n_l\right) + c_p \left(p + p_l\right)}$$

в) При условии достаточной малости N_r, когда n_e и p_e почти не различаются, показать, что время жизни йзбыточных
электронов и дырок одинаково и имеет вид

$$\tau = \frac{\tau_0 \left(n_0 + p_0\right) + \tau_\infty n_e}{n_0 + p_0 + n_e}$$

где τ_0 — время жизни для очень малых значений n_e, а τ_∞ - предельное время жизни для очень больших значений n_e.

Solution

а) В настоящей задаче энергия локализованного состояния, связанного с рекомбинационным дентром, определяется с помощью чисел n_l и p_l. Из определения ясно, что $n_l p_l = n_0 p_0 = n_i^2$. Так как отношение числа занятых центров к числу пустых центров в равновесии равно n_0/n_l, в равновесии доля всех заполненных центров огределяется выражением

$$f_{r0} = \frac{n_0/n_l}{1 + n_0/n_l}$$

илыи

$$f_{r0} = \frac{n_0}{n_0 + n_l}$$

Эта доля будет оставаться неизменной и при нарушении равновесия, если выполнено условие $n_e = p_e$. Однако при $n_e \neq p_e$ рекомбинационные центры должны принимать $p_e - n_e$ дополнительных электронных зарядов (если при этом можно пренебречь изменениями заполнения других типов локализованных состояний). Таким образом, неравновесный случай характеризуется изменением частичного заполнения рекомбинадионных дентров $\left(p_e - n_e\right)/N_r$. Результирующая доля «ванятых» рекомбинационных центров равна

$$f_r = \frac{n_0}{n_0 + n_l} + \frac{p_e - n_e}{\bar{N}_r} \tag{16.7.1}$$

б) Если предположить пространственную однородность, то уравнения непрерывности для избнточных электронов и избыточных дырок можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dn_e}{dt} &= g_e + (g - r) = g_e - \frac{n_e}{\tau_n} \\ \frac{dp_e}{dt} &= g_e + (g' - r') = g_e - \frac{p_e}{\tau_p} \end{aligned} \tag{16.7.2}$$

В этих уравнениях величина g_e - скорость генерадии, возбужденной внешним воздействием, а τ_n и τ_p - времена жизни избыточных алектронов и дырок. Так как электронно-дырочная рекомбинадия определяется заданным набором рекомбинадионных дентров, то
r - скорость захвата свободных электронов пустыми рекомбинационными центрами,
g - скорость тепловой генерации свободных электронов эанятыми центрами,
r' - скорость захвата свободных дырок центрами, занятыми электронами,
g' - скорость тепловой генерадии свободных дырок «пустыми» центрами.
Из уравнений (16.7.2) ясно, что прп тепловом равновеспи $g = r$ п $g' = r'$. Более того, величина $g - r$ должна равняться $g' - r'$ для установившегося стационарного неравновесного процесса.
Рассмотрим прежде всего тенерационно-рекомбинационные переходы между центрами и зоной проводимости. Используя коэффидиент захвата c_n, можно записать скорость захвата электронов $N_r \left(1 - f_r\right)$ имеющимися центрами:

$$r = n N_r \left(1 - f_r\right) c_n$$

С другой стороны, скорость тепловой генерации должна быть пропордиональна плотности занятых дентров:

$$g = AN_r f_r$$

Параметр тепловой активации A можно выразить через n_l и c_n, так как необходимо, чтобы в равновесии, когда f_r преобразуется в $f_{r0} = n_0/(n_9 + n_l)$ и n заменяется на n_0, выполнялось равенство $g = r$. Поатому

$$\frac{AN_r n_0}{n_0 + n_l} = \frac{n_0 N_r n_l c_n}{n_0 + n_l}$$

цли

$$A = n_l c_n$$

С учетом сказанного можно написать следующие соотношения, связывающие скорости генерации и рекомбинадии электронов с коэффидиентом заполнения f_r, который остается определить:

$$\begin{aligned} g &= n_l N_r f_r c_n \\ r &= nN_r (1 - f_r) c_n \\ r - g &= N_r c_n [n - f_r (n + n_l)] \end{aligned} \tag{16.7.3}$$

Аналогично, используя то обстоятельство, что в равновесии $r' = g'$, можно выразить скорость генерации дырок через p_l. Процесс генерации и рекомбинации дырок можно описать соотношениями

$$\begin{aligned} g' &= p_l N_r (1 - f_r) c_p \\ r' &= pN_r f_r c_p \\ r' - g' &= N_r c_p [f_r (p + p_l) - p_l] \end{aligned} \tag{16.7.4}$$

На коэффидиент заполнения f_r для установившегося неравновесного случая налагается требование, что $r - g = r' - g'$, или

$$N_r c_n [n - f_r (n + n_l)] = N_r c_p [(p + p_l) f_r - p_l]$$

откуда имеем

$$f_r = \frac{nc_n + p_l c_p}{c_n (n + n_l) + c_p (p + p_l)} \tag{16.7.5}$$

Подставляя (16.7.5) в (16.7.3), определяем зависимость $(r - g)$ от n и p:

$$\begin{aligned} r - g &= N_r c_n \left[n - \frac{(n + n_l)(nc_n + p_l c_p)}{c_n (n + n_l) + c_p (p + p_l)} \right] = \\ &= \frac{N_r c_n c_p (np - n_l p_l)}{c_n (n + n_l) + c_p (p + p_l)}. \end{aligned} \tag{16.7.6}$$

Так как мы обсуждаем стационарный случай, из уравнений (16.7.2) следует, что величина, определяемая выражением (16.7.6), должна быть отождествлена со скоростью пзбыточной генерации g_e и с n_e/τ_n п p_e/τ_p. Заменяя произведение $n_l p_l$ квадратом плотности собственных носителей, получаем

$$g_e = \frac{n_e}{\tau_n} = \frac{p_e}{\tau_p} = \frac{N_r c_n c_p \left(np - n_i^2\right)}{c_n (n + n_l) + c_p (p + p_l)} \tag{16.7.7}$$

Результат (16.7.7) впервые был получен Холлом [1] и Шокли и Ридом [2].

в) Как указано выше, соотношение (16.7.7) выражает параметры τ_n или τ_p через n_e и p_e. Применяя выражение (16.7.1) и (16.7.5), можно установить соотношение между τ_n и n_e, не содержащее p_e, или соотношение между τ_p и p_e, не содержащее n_e, но эти выражения довольно сложны .

Однако если число N_r мало, то n_e п p_e практически одинаковы независимо от того, мала или велика избыточная плотность по сравнению с тепловой (равновесной) плотностью свободных носителей. Доля f_r занятых дентров все еще является функцией отклонения от равновеспя, но если $N_r (f_r - f_{r0})$ мало по сравнению с n_e, то электроны и дырки обладают одинаковым установивпимся временем жизни. Полагая $n_e = p_e$ в (16.7.7), имеем

$$\tau_n = \tau_p = \frac{c_n (n_0 + n_l + n_e) + c_p (p_0 + p_l + n_e)}{N_r c_n c_p (n_0 + p_0 + n_e)} \tag{16.7.8}$$

Для очень малых отклонений от равновесия время жизни для глубоких уровней равно

$$\tau_0 = \frac{c_n\,(n_0 + n_l) + c_p\,(p_0 + p_l)}{N_r c_n c_p\,(n_0 + p_0)} \tag{16.7.9}$$

[1)] См., например, работу [II].
тогда как для отклонения, очень большого по сравнению с тепловыми плотностями свободных носителей, время жизни асимптотически приближается к

$$\tau_\infty = \frac{1}{N_r c_p} + \frac{1}{N_r c_n} \tag{16.7.10}$$

Итак, для любого значения n_e величины τ_0 и τ_∞ могут быть использованы для описания времени жизни носителей:

$$\tau = \frac{\tau_0\,(n_0 + p_0) + \tau_\infty n_e}{n_0 + p_0 + n_e} \tag{16.7.11}$$

что пи требовалось показать.

Общие РАБОТЫ

I. $P_{\text{ы вкин}}$ $C.M.$, Фотоэлектрические явления в полупроводниках, М., 1963.
II. Blakemore J. S., Semiconductor Statistics, Oxford, 1962. (Имеется перевод: Дж. Блекмор, Статистика электронов в полупроводниках, изд-во «Мир", 1964.)
III. Landsberg P. T., Problems in Recombination Statistics, в ниие: Festkrperprobleme, vol. 6, ed. O. Madelung, New York, 1967.
IV. Rose A., Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, New York, 1963.
V. Many A., Bray R., Lifetime of Excess Carriers in Semiconductors, в книге: Progress in Semiconductors, vol. 3, ed. A. Gibson, New York, 1958.
VI*. А исельм А. И., Введение в теорию полупроводников, М., 1962.

Цитированная литература

• Hall R. N., Phys. Rev., 87, 387 (1952).
• Shockley W., Read W. T., Phys. Rev., 87, 835 (1952).

13.29 Problems on Transport in Gases

17.1 а) В изотропном стационарном газе молекула примеси первоначально находится в точке $\mathbf{r} = 0$. После N столкновений с другими молекулами рассматриваемая молекула окажется в точке $\mathbf{r}_N = (x_N, y_N, z_N)$. Введем обозначения $\Delta x_N \equiv (x_N - x_{N-1})$ п $\Delta x_N^2 = (x_N - x_{N-1})^2$ и предположим, что для средних по большому числу возможных траекторий

• $\langle \Delta x_N^2 \rangle = \langle \Delta y_N^2 \rangle = \langle \Delta z_N^2 \rangle$ (т. е. газ является изотропным);

• величина $\langle \Delta x_N^2 \rangle$ (равная, например, $\lambda^2/3$) не зависпт от N (т. е. газ является однородным и стационарным);

• $\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle = 0$ для $i \neq j$ (т. е. последовательные свободные пробеги некоррелированы).

Показать, что средний квадрат смещения $\langle x_N^2 \rangle$ в направлении x равен $N\lambda^2/3$, откуда показать, что

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{\lambda^2 t}{3\tau}$$

если $1/\tau$ - средняя частота столкновений. Выразить словами смысл величины λ.
б) Пусть $f(x,t)$ - распределение вероятности для молекулы примеси в момент времени t [т. е. $f(x,t)dx$ - вероятность того, что в момент времени t молекула расположена между плоскостями x и $x + dx$ независимо от координат y и z]. Вычислить среднее значение и дисперсию смещения для распределения $f(x,t)$.
в) В соответствии с центральной предельной теоремой теории вероятностей распределение $f(x,t)$ асимптотически для больших t является нормальным (гауссовым) распределением с нулевым средним значением (см. задачу 2.9). Показать, что в этом случае распределение $f(x,t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

где $D = \lambda^2/6\tau$
[В этом случае говорят, что молекула примеси совершает слуцайные блуждания .]

0

• D. J. Griffiths, Department of Physics, University of Exeter, Exeter.

Solution

а) Поскольку

$$x_N = x_{N-1} + \Delta x_N$$

то

$$\left\langle x_N^2 \right\rangle = \left\langle x_{N-1}^2 \right\rangle + 2\left\langle x_{N-1}\Delta x_N \right\rangle + \left\langle \Delta x_N^2 \right\rangle$$

Далее

$$x_{N-1} = \sum_{i=1}^{N-1} \Delta x_i$$

Поэтому

$$\langle x_{N-1}\Delta x_N \rangle = \sum_{i=1}^{N-1} \langle \Delta x_i \Delta x_N \rangle = 0$$

так как нослеловательные смещения независпмы. Следовательно,

$$\left\langle x_N^2 \right\rangle = \left\langle x_{N-1}^2 \right\rangle + \frac{1}{3}\lambda^2$$

Отсюда, применяя метод математической индукции, с учетом $x_0 = 0$ имеем

$$\left\langle x_N^2 \right\rangle = \frac{1}{3}N\lambda^2.$$

За время t молекула примеси пспытывает в среднем $N = t/\tau$ столкновений. Тогда

$$\left\langle x^2(t) \right\rangle = \frac{\lambda^2 t}{3\tau}$$

$$\lambda^2 = \left\langle \Delta x_N^2 \right\rangle + \left\langle \Delta y_N^2 \right\rangle + \left\langle \Delta z_N^2 \right\rangle = \left\langle \Delta x_N^2 + \Delta y_N^2 + \Delta z_N^2 \right\rangle$$

Таким образом, λ^2 представляет собой средний квадрат смещения между столкновениями, т. е. λ является квадратным корнем из среднего квадрата свободного пробега.
б) Так как газ является изотронным и стационарным, среднее смещение равно нулю в силу симметрии. Дисперсия $\left\langle x^2(t) \right\rangle = \lambda^2 t/3\tau$ по определению.
в) Нормальное распределение для переменной x с нулевым средним значением и дисперсией σ^2 имеет вид

$$f(x) = \left(2\pi\sigma^2\right)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \text{ (см. задачу 2.9).}$$

Беря логарифм, дифферендируя и применяя для ддисперсии выражение, найденное в п. «б» ($\sigma^2 = \lambda^2 t/3\tau$), сразу же получаем пско См. [III, гл. 12].
мое уравнение, в котором

$$D = \frac{\sigma^2}{2t} = \frac{\lambda^2}{6\tau}$$

17.2. а) Однородный изотропный стационарный газ содержит небольшое количество примесных молекул, плотность числа которых $n(x,t)$ не зависит от y и z. Считая, что примесные молекулы совершают независимые случайные блуждания того же типа, как и в предыдущей задаче, вывести для больших t интегральное уравнение для $n(x,t)$, содержащее зависимость от $n(x,0)$. [Ук а з ание: $f(x,0) = \delta(x)$.]
б) Используя результат задачи 17.1, п. «в», преобразовать это интегральное уравнение в дифференциальное уравнение для $\partial n/\partial t$.
в) Показать с помощью этого уравнения, что средний поток примесных молекул в направлении x пропорционален градиенту концентрации $\partial n/\partial x$, и определить коэффициент диффузии. [Такое соотношение называется законом диффузии Фика.]
г) Каково равновесное распределение примесных молекул?

• Так называемая центральная предельная теорема в теории вероятности внервые была получена А. М. Ляпуновым. О предельных теоремах в статистической физике см. [4]. - Прим. перев.

Solution

а) При $t = 0$ функция распределения $f(x,t)$ является δ-функцией и описывает молекулу, с достоверностью локализованную в точке $x = 0$, т. е.

$$f(x,0) = \delta(x)$$

В соответствии с определением δ-функции имеем

$$n(x,0) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} n(\xi,0)\delta(x-\xi)d\xi$$

Эта формула определяет $n(x,0)$ как снабженную весом сумму δ-функций, каждая из которых соответствует одной молекуле на плоскости $\xi = x$. Поэтому

$$n(x,0) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} n(\xi,0)f(x-\xi,0)d\xi$$

Так как концентрация примесных молекул мала, движение каждой из них не зависит от других и каждая функция $f(x-\xi,t)$ независимо меняется со временем, как указывалось в задаче 17.1, т. е.

$$n(x,t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} n(\xi,0)f(x-\xi,t)d\xi$$

$28-0386$
где для больших $t \gg \tau$ распределение $f(x,t)$ становится нормальным с нулевым средним значением и дисперсией $\lambda^2 t/3\tau$. Это выражение является искомым тнтегральным уравнением.
б) Из п. «а» имеем

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} n(\xi,0)\frac{\partial f(x-\xi,t)}{\partial t}d\xi$$

пи из задачи 17.1, п. «в»

$$\frac{\partial f(x-\xi,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f(x-\xi,t)}{\partial(x-\xi)^2} = D\frac{\partial^2 f(x-\xi,t)}{\partial x^2}$$

Поэтому

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\int\limits_{-\infty}^{\infty} n(\xi,0)f(x-\xi,t)d\xi = D\frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2}$$

т. е. мы получили искомое дифференциальное уравнение.
в) Пусть поток примесных молекул на единиду поверхности в направлении x равен Φ_x. Из соображений симметрии следует, что $\Phi_y = \Phi_z = 0$. Тогда

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial \Phi_x}{\partial x}$$

так как число молекул сохраняется. Следовательно, используя результат п. «б», получаем

$$-\frac{\partial \Phi_x}{\partial x} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

Интегрируя это уравнение и замечая, что в силу симметрии системы Φ_x обращается в нуль, когда $\partial n/\partial x = 0$, имеем

$$\Phi_x = -D\frac{\partial n}{\partial x}$$

Величина D представляет собой коффициент диффузии, причем в соответствии с задачей 17.1

$$D = \frac{\lambda^2}{6\tau}$$

г) В равновесии $\Phi_x = 0$, поэтому

$$\frac{\partial n}{\partial x} = 0$$

Аналогично

$$\frac{\partial n}{\partial y} = \frac{\partial n}{\partial z} = 0$$

Поэтому равновесное распределение плотности является однородным.
17.3. а) Предполагая, что все молекулы ведут себя как жестки упругие сферы, показать, что средний свободный пробег примесной молекулы радиусом r_1 в газе, состоящем из молекул радиусом r_2 с плотностью n_2, приближенно равен

$$\frac{1}{\pi (r_1 + r_2)^2 n_2}$$

б) Показать отсюда, что коэффициент взаимной диффузии D для небольшого количества примесных молекул массой m_1 и радиусом r_1 в газе из молекул радиусом r_2 с плотностью n_2 при температуре T может быть записан в виде

$$D = \frac{\alpha}{6\pi n_2 (r_1 + r_2)^2} \left(\frac{3kT}{m_1}\right)^{1/2}$$

где α - безразмерная постоянная порядка единицы и k - постоянная Больцмана. [Использовать результат задачи 17.2, п. «в# и теорему о равномерном распределении; см. задачу 3.6, iI. «в».]
в) Окись углерода CO, этилен C_2H_4 и азот N_2 имеют молекулярный вес, равный 28 . Коэффициент взаимной диффузии для небольшого количества молекул CO в газе C_2H_4 при нормальных условиях (т. е. при температуре 0°C и давлении 760 мм рт. ст.) равен

$$D(\mathrm{CO}; \mathrm{C_2H_4}) = 0,129 \text{ см}^2 : \text{с}^{-1}$$

Аналогично при тех же условиях

$$D(\mathrm{CO}; \mathrm{N_2}) = 0,176 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

и

$$D(\mathrm{C_2H_4}; \mathrm{N_2}) = 0,129 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

Показать, что коэффициент самодиффузии для газообразного азота при нормальных условиях равен

$$D(\mathrm{N_2}; \mathrm{N_2}) = 0,176 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

г) Можно ли говорить о коэффициенте самодиффузии для газа из квантовомеханически неразличимых молекул?

Решеняе

а) Молекула примеси сталкивается со всеми молекулами, цеитры которых находятся на расстоянии не больше чем $(r_1 + r_2)$ от ее центра, т. е. со всеми молекулами, центры которых лежат внутри кругового цилиндра с поперечным сечением $\pi (r_1 + r_2)^2$ и осью, совпадающей с траекторией центра молекулы примеси. Средняя длина свободного пробега с хорошей точностью равна среднему расстоянию между молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра, т. е.

$$\frac{1}{\pi (r_1 + r_2)^2 n_2}$$

Из-за разницы в сособах усреднения среднеквадратичная длина свободного пробега λ может отличаться от этого значения на множителем порядка единицы.
б) Из задачи 17.2, п. «в» имеем

$$D = \frac{\lambda^2}{6\tau} = \frac{\lambda}{6}\frac{\lambda}{\tau}.$$

Но λ/τ есть величина порядка средней скорости молекулы, т. е.

$$\frac{\lambda}{\tau} = \alpha \left(\overline{v^2}\right)^{1/2},$$

где α - безразмерный множитель порядка единицы. Согласно теореме о равномерном распределении энергии по стешеням свободы (ср. задачу 3.6, п. «в»),

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

ноэтому

$$\frac{\lambda}{\tau} = \alpha \left(\frac{3kT}{m_1} \right)^{1/2}$$

Из этого результата и результата п. «а» следует искомое выражение для D.
в) Все три газа находятся при одинаковой темшературе и состоят из молекул одинаковой массы. Главный компонент находится в каждом из рассматриваемых случаев при одинаковом значении давления и поэтому в приближении, в котором справедливо уравнение состояния идеального газа, имеет одну и ту же плотность числа молекул. Из п. «б» следует, что ноэффициенты диффузии отличаются только эффективными радиусами молекул. Так как

$$D\,(\mathrm{CO};\mathrm{C_2H_4}) = D\,(\mathrm{C_2H_4};\mathrm{N_2})$$

имеем

$$r(\mathrm{CO}) + r\,(\mathrm{C_2H_4}) = r\,(\mathrm{C_2H_4}) + r\,(\ \mathrm{N_2})$$

т. е.

$$r(\mathrm{CO}) = r\,(\ \mathrm{N_2})$$

Соответственно для коэффициента самодиффузии азота $D\,(\ \mathrm{N_2};\mathrm{N_2})$ имеем

$$r_1 + r_2 = 2r\,(\ \mathrm{N_2}) = r\,(\ \mathrm{N_2}) + r(\mathrm{CO})$$

откуда

$$D\,(\ \mathrm{N_2};\mathrm{N_2}) = D\,(\mathrm{CO};\mathrm{N_2}) = 0,176\ \mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{c}^{-1}$$

г) С точки зрения экшперимента любая диффузия является взаимной диффузией. Термин «самодиффузия» представляет собой удобное название для взаимной дифффузии двух различных групп молекул, у которых не существует сколько-нибудь значительного различия свойств, определяющих коэффициент диффузии (такими свойствами являются масса молекулы и взаимодействие с другими молекулами любой группы). Поэтому с точки зрения эксперимента не возникает вопросов. При более глубоком подходе диффузия является необратимым процессом, связанным с возрастанием энтрошии. Перемешивание (самодиффузия) одинаковых молекул не приводит к возрастанию энтропии. Следовательно, строго говоря, нельзя говорить о коэффициенте самодиффузии. [С этим связан парадокс Гиббса .]
17.4 а) В каких пределах можно рассматривать теплопроводность как процесс случайных блуядданий?
б) Веспримесный газ имеет коэффициент теплопроводности K, массовую плотность ρ и теплоемкость на единицу массы при постоянном объеме c_v. Пользуясь аналогией между законом диффузии Фика (задача 17.2, п. «в») и уравнением теплопроводности, обобщить рассуждения в задачах 17.1 и 17.2, п показать, что

$$\frac{K}{pc_v} = \frac{\lambda_u^2}{6\tau}$$

где λ_u - эффективная среднеквадратичная длина свободного пробега для переноса тепловой энергии.
в) В каких пределах можно рассматривать явление вязкости как продесс случайных блужданий?
г) Пусть коффициешт вязкости чистого (беспримесного) газа равен ; показать при помощи рассуждений, подобных шриведенным в II. «б», что

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{\lambda_p^2}{6\tau}$$

где λ_p - эффективная среднеквадратичная длина свободного пробега для переноса импульса.
Таблица 17.4.1

Газ	Молекулярный вес	$\left(\frac{K \cdot 104}{J \cdot \mathrm{cm}^{-1} \cdot \mathrm{c}^{-1} \cdot\ \mathrm{K}^{-1}}\right)$	$\eta \cdot 104, \mathrm{r} \cdot \mathrm{CM}^{-1} \cdot \mathrm{c}^{-1}$	C_v/R
Ne	20,2	4,54	2,98	1,5
N_2	28,0	2,43	1,67	2,5
Kr	82,9	0,89	2,33	1,5

д) Исходя из вышедоказанных выражений, вычислить отношение K/η для газа и сопоставить с численными данными, приведенными в табл. 17.4.1 для трех газов при нормальных условиях.
Величина C_0 представлят собой молярную теплоемкость при постоянном объеме п R - газовая постоянная.

[0]См., например, книгу [IV]. (Изложение парадокса Гиббса в этой книге противоречит изложению в книге Гиббса [5].— Прим. ред.)

Solution

а) Теплопроводность является результатом перехода энергии от молекулы к молекуле при столкновениях. Как и число примесных молекул в случае взаимной диффузии, энергия теплового движения сохраняется при столкновении. Однако если примесные молекулы могут и не содержаться в газе, то тепловая энергия при темшературе T всегда отлична от нуля. Таким образом, можно считать, что в процессе случайных блужданий происходит распространение любого локального избытка тепловой нергии. Далее, согласно классическим представлениям, данный избыток энергии теплового движения может быть произвольным образом распределен среди молекул. Поэтому следует считать, что порции тепловой нергии, совершанщие случайные блуждания, имеют бесконечно малую величину. Эти отличия от случая диффузии не влияют на асимптотическое поведение распределений вероятности. Следовательно, и вид дифференциального уравнения, описывающего перенос, остается неизменным, при условии что «число примесных молекул» заменяется на «избыточную тепловую энернию», а λ заменяется величиной λ_u, которая представляет собой ффективную среднеквадратичную длину свободного пробега при переносе тепловой энергии. Следует ожидать, что отношение λ_u/λ имеет величину порядка единицы, а точное значение λ_u/λ зависит от эффективности передачи энергии теплового движения при столкновениях.
б) По аналогии с законом диффузии Фика имеем

$$Q_x = -D_u \frac{\partial u}{\partial x}$$

где Q_x - поток избыточной энергии теплового движения на единицу поверхности в направлении x, а u - плотность избыточной энергии теплового движения. (Для простоты предполагается, что $\partial u/\partial y = \partial u/\partial z = 0$.) Коэффициент диффузии D_u для энергии теплового движения описывается соотношением

$$D_u = \frac{\lambda_u^2}{6\tau}$$

Далее,

$$du = \rho c_v dT_i$$

откуда

$$Q_x = -D_u \rho c_v \frac{\partial T}{\partial x}$$

но в соответствии с определением K

$$Q_x = -K \frac{\partial T}{\partial x}$$

Следовательно,

$$\frac{K}{\rho c_v} = D_u = \frac{\lambda_u^2}{6\tau}$$

в) Подобно энергии теплового движения, начальная компонента имшульса также сохраняется при столкновении. Не выходя за рамки классического (неквантового) подхода, можнн считать, что этот импульс неощределенным образом распределяется среди молекул. Перенос заданной компоненты импульса, направленный только по нормали к его собственному направлению, можно рассматривать как продесс случайных блужданий. Параллельный перенос может возникнуть только в том случае, когда $\operatorname{div} \mathbf{v} \neq 0$; при этом возникают изменения плотности, а новедение системы определяется главным образом продессом распространения звуковых волн.
г) Рассмотрим перенос y-компоненты импульса в направлении x, где x и y - нормальные декартовы оси. Соотношение, аналогичное закону Фика, имеет вид

$$P_{yx} = -D_p \frac{\partial p_y}{\partial x}$$

где P_{yx} - поток y-компоненты импульса в направлении x через единицу поверхности, нормальной к оси x, и p_y - плотность y-компоненты импульса. Коэффициент диффузии для поперечного цереноса импульса D_p задается соотношением

$$D_p = \frac{1\lambda_p^2}{6\tau}$$

где λ_p - эффективная среднеквадратичная длина пробега для рассматриваемого процесса. Отношение λ_p/λ должно быть норядка единицы.

Так как

$$p_y = \boldsymbol{\rho} v_y$$

где v_y - средняя скорость молекулы в направлении y, имеем

$$P_{yx} = -D_p \rho \frac{\partial v_y}{\partial x}$$

Но, по определению η,

$$P_{yx} = -\eta \frac{\partial y_y}{\partial x}$$

откуда

$$\frac{\eta}{\rho} = D_p = \frac{\lambda_p^2}{6\tau}.$$

д) Из результатов п. «а» и «в» следует, что

$$\frac{K}{\eta} = \frac{c_v \lambda_u^2}{\lambda_p} = \frac{C_0 \lambda_u^2}{M \lambda_p^2}$$

где M - молекулярный вес газа. Отношение λ_u^2/λ_p^2 должно быть числом порядка единицы, одинаковым для всех газов с близкими столкновительными процессами переноса энергии и импульса. Из приведенных в условиях числовых данных имеем

$$\frac{KM}{\eta C_v} = \begin{cases} 2,47 & \text{для} \quad \text{Ne}, \\ 1,96 & \text{для} \quad \text{N}_2, \\ 2,54 & \text{для} \quad \text{Kr}, \end{cases}$$

т. е. для обоих одноатомных газов $\lambda_u^2/\lambda_p^2 \approx 2,5$. Для двухатомного газа более низкое значение указывает на различие передачи энергии теплового движения, связанной с внутренними (вращательными) степенями свободы, и энергии, связанной с трансляционными степенями свободы.

17.5 а) Используя результаты задач 17.3 и 17.4, п. «б», показать, что при температуре T коффициент вязкости газа из атомов, которые ведут себя, как жесткие упругие сферы радиусом r и массой m, приближенно равен

$$\frac{(3mkT)^{1/2}}{24\pi r^2}$$

б) Как зависит коффициент вязкости от давления газа?

в) Зависимость коэффициента вязкости для газообразного ^{4}He от температуры приведена в табл. 17.5.1.

Таблица 17.5 .1

Коэффициент вязкости газообразного ^{4} He как функция температуры

T, K	15,0	75,5	171	291	457	665	1090
$\eta, 10^6 \text{Г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	29,5	81,8	139	197	268	339	470

Качественно объяснить эту температурную зависимость.

г) Пусть сила взаимодействия между двумя атомами гелия преимущественно отталкивательная и ивменяется обратно пропорционально n-й стешени расстояния между ними. Используя соображения размерности, ределить n из приведенных данных.

Solution

а) Из задачи 17.4, п. «б» имеем

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{\lambda_p^2}{6\tau} \approx \frac{\lambda^2}{6\tau} = D$$

где D - коэффициент самодиффузии газа.

Из задачи 17.3, п. «в» и «д» имеем

$$D = \frac{\alpha}{6\pi n (2r)^2} \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}$$

Следовательно,

$$\eta \approx \frac{\rho}{24\pi n r^2} \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} = \frac{(3mkT)^{1/2}}{24\pi r^2}$$

б) При заданной температуре коэффициент вязкости η не зависит от плотности и, следовательно, от давления.

в) Для газа жестких сфер $\eta \sim T^{1/2}$. Из графика зависимости $\lg \eta$ от $\lg T$ для газообразного ^{4}He находим

$$\lg \eta \approx s \lg T + \text{ const}$$

где

$$s = 0,66 \pm 0,02 > 0,5$$

Атомы ^{4}He взаимодействуют посредством силы отталкивания, сильно зависящей от межатомного расстояния. По мере увеличения температуры средняя кинетическая энергия атомов возрастает, поэтому они гораздо больше сближаются при столкновениях. Следовательно, эффективный радиус жесткой сферы r уменьшается и η изменяется с температурой быстрее, чем по закону $T^{1/2}$, как это и наблюдается на оныте. (При температурах, значительно превышающих критичесnуго температуру, примерно равную 5 K, влияние дальнодействующего притяжения между атомами ^{4}He пренебрежимо мало.)
г) Средняя кинетическая энергия атома при темшературе T приближенно равна kT. Сила, действующая между двумя атомами, находящимися на расстоянии x друг от друга, равна - C/x^n, где C - константа. Потому их потенциальная нергия имеет вид $C/(n-1)x^{n-1}(n>1)$. Эффективный радиус жесткой сферы r определяется этими двумя выражениями для энергии. Единственной безразмерной комбинацией r, C и kT является C/kTr^{n-1}. Следовательно,

$$r \sim \left(\frac{1}{T}\right)^{1/(n-1)}$$

III

$$\eta \sim \frac{T^{1/2}}{r^2} \sim T^{1/2+2/(n-1)}$$

Из приведенных данных имеем

$$\frac{1}{2} + \frac{2}{n-1} = 0,66 \pm 0,02$$

откуда

$$n = 13,7 \pm 1,6$$

[Значение $n = 13$ используется для члена, описывапщего отталкивание в известном потенциале Леннарда-Джонса. Такое рассуждение, построенное на соображениях размерности, впервые было предложено Рэлеем [1].]
17.6. а) Коаффициент вязкости при 0°C дейтерия и гелия, обладающих молекулярным весом 4,0, равен соответственно $1,2 \cdot 10^{-4}$ $1,9 \cdot 10^{-4}$ г $\cdot \mathbf{cm}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Оценить отношение вторых вириальных коэффициентов B_2 для рассматриваемых веществ при этой температуре, используя для их межмолекулярного взаимодействия потенциал твердых сфер.

[Заметим, что, согласно задаче 9.9, величина B_2 пропорциональна молекулярному объему.]
б) Идеальный газ с заданным молекулярным весом при заданных темшературе и давлении можно рассматривать как предел последовательности гипотетических неидеальных газов с теми же молекулярным весом, температурой и давлением. Каково теоретическое значение коэффициента вязкости идеального газа, рассматриваемого как такой предел?
в) Коэффициент вязкости газа можно определить по скорости его течения через капиллярную трубку диаметром d под действием перепада давления. Качественно оценить результат серии таких измерений вязкости для гишотетической последовательности газов.
г) В какой области (среднего) давления газ ^{4}He ведет себя в этом эксперименте, как идеальный газ, если $d = 10^{-4}$ см?

Solution

а) Из задачи 17.5, п. «а» имеем

$$\left[\frac{r(\text{He})}{r\,(\text{D}_2)}\right]^2 = \frac{1,2 \cdot 10^{-4}}{1,9 \cdot 10^{-4}}$$

В случае жестких сфер второй вириальный коэффициент B_2 пропорционаяен молекулярному объему (ср. задачу 9.9). Следовательно, искомое отношение шриближенно равно

$$\frac{B_2(\text{He})}{B_2\,(\text{D}_2)} = \left(\frac{1,2}{1,9}\right)^{3/2} \approx 0,50$$

б) В пределе идеального газа величина B_2 (и вириальные коэффициенты высших порядков) становятся равными нулю, потому $r \to 0$. Следовательно, теоретическое значение коэффициента вязности задается соотношением (ср. задачу 17.5, п. «а»):

$$\eta = \lim_{r\to 0} \frac{(3mkT)^{1/2}}{24\pi r^2}$$

т. е. $\eta \to \infty$ прш $r \to 0$.
в) Коэффициент вязкости $\eta \to \infty$, так как $\lambda \to \infty$ при $r \to 0$ (ср. задачу 17.3, п. «а»). Для газа в трубке диаметром d понятие ноффициента вязкости пмеет смысл, только когда $\lambda \ll d$, В этом случае $\eta \sim 1/r^2$. Для $\lambda \gg d$ скорость течения определяется столкновениями молекул со стнками трубки и не зависит от r. Потому
наблюдаемая вязкость (определяемая по скорости течения) достигает конечного шредельного значения при $r \to 0$.
г) Газообразный ^{4}H′ будет вести себя подобно идеальному газу в области давлений, в которой столкновения между молекулами не играют важной роли, т. е. при $\lambda \gg d$. Из задачи 17.3, п. «а» имеем

$$\lambda \approx \frac{1}{4\pi r^2 n}$$

Согласно уравнению состояния идеального газа,

$$p = \frac{\rho RT}{M} = nkT$$

где смысл обозначения поясняется в предыдущих задачах. Следовательно, искомая область давлений определяется условием

$$p \ll \frac{kT}{4\pi r^2 d} \approx \frac{6\eta}{d}\left(\frac{kT}{3m}\right)^{1/2}$$

так как

$$\eta \approx \frac{(3mkT)^{1/2}}{24\pi r^2}$$

Для заданных значений параметров газообразного ^{4}Не это условие определяет следующую область давлений:

$$p \ll 5\cdot 10^5 \text{ дин } \cdot \text{ см}^{-2} \approx \frac{1}{2} \text{ атм.}$$

17.7. а) Два атома одинаковой массы, имеющие начальные скорости $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_1'$, испытывают упругое столкновение. Какие значения скоростей возможны после столкновения?
б) Чему равно изменение Δ скорости одного из атомов, если угол рассеяния в системе центра масс равен θ?
в) Пространственно однородный одноатомный газ с плотностью числа частид n имеет изотрошное распределение по скоростям $f(\mathbf{v})$, обладающе следующими свойствами:

$$\int f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = n$$
$$\tfrac{1}{n}\int \mathbf{v} f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \overline{\mathbf{v}} = 0$$
$$\tfrac{1}{n}\int v^2 f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \overline{v^2} = V^2$$

При столкновении двух атомов распределение по θ не зависит от их относптельной скорости, и среднее значение θ равно φ.
Вычислить в первом порядке по φ среднее значение $\langle\Delta\rangle$ величины $\mid \Delta \mid$ для столкновений атома, имеющего начальную скорость $\mathbf{u} = 0$. [Скобки (. . .) обозначают усредневие по столкновениям.]
г) Используя полученные результаты, показать, что группа атомов, шервоначально имевших нулевую скорость, начнет «диффундировать» наружу в пространстве скоростей с «коффициентом диффузии» $D_v = A^2V^2\varphi^2/\tau$, где $1/\tau$ - средняя частота столкновений для атома с нулевой скоростью и A - безразмерная постоянная. [У к а з ан и е: Использовать результат задачи 17.1.]

Solution

а) В системе центра масс атомы имеют начальные скорости $\pm\mathbf{w}_1 = \pm^{1/2}(\mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_1)$. Из сохранения полного импульса следует, что конечные скорости также должны быть равны и противоположно направлены. Из сохранения полной кинетической энергии вытекает, что модули начальных и конечных скоростей должны быть равны. Следовательно, начальные скорости равны по величине п противоположны по направлению; то же самое имеет место для конечных скоростей. Все четыре скорости лежат на сфере радиусом w_1 в пространстве скоростей; центр этой сферы соответствует скорости центра масс.
б)

$$\Delta = \mathbf{w}_2 - \mathbf{w}_1$$

где $2\mathbf{w}_2$ - относительная скорость после столкновения, т. е.

$$w_2 = w_1 = \frac{1}{2}\left|\mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_2\right|$$

и

$$\mathbf{w}_1 \cdot \mathbf{w}_2 = w_1 w_2 \cos\theta$$

Разлагая вектор Δ на компоненты, параллельную и першендикулярную $\mathbf{w}_1$, получаем

$$\Delta_{\|} = -w_1(1-\cos\theta)$$
$$\Delta_{\perp} = w_1 \sin\theta$$

в) В первом порядке по θ

$$\Delta_{\perp} = w_1\theta, \quad \Delta_{\|} = 0$$

поэтому

$$|\mathbf{\Delta}| = w_1\theta$$

и после усреднения по θ имеем

$$|\mathbf{\Delta}| = w_1\varphi$$

Вероятность того, что за единицу времени атом с нулевой скоростью сталкивается с атомом со скоростью $\mathbf{v}$, пропордиональна $\mathbf{v}f(\mathbf{v})$. Таким образом, для среднего значения $|\Delta|$ (усредненного но θ) имеем

$$\langle\Delta\rangle = \frac{\int \Delta v f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}}{\int v f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}}.$$

Так как $w_1 = v/2$, получаем

$$\langle\Delta\rangle = \frac{1}{2}\varphi\frac{\int v^2 f(\mathbf{v})d\mathbf{v}}{\int v f(\mathbf{v})d\mathbf{v}} = \frac{1}{2}\varphi\frac{\mathrm{V}^2}{\bar{v}}$$

Но

$$\bar{v} = \overline{(v^2)^{1/2}} = \frac{V}{A'},$$

где A' - безразмерная постоянная. Следовательно,

$$\langle\Delta\rangle = \frac{1}{2}A'\varphi A$$

г) Так как газ является изотропным, вектор $\mathbf{\Delta}$ имеет произвольное направление. Следовательно, атом с нулевой скоростью начинает совершать случайные блуждания в пространстве скоростей, причем средняя длина шагов равна $\langle\Delta\rangle$, а совершаются они со средней частотой $1/\tau$. Вследствие этого скорость атома отклоняется от нулевого значения, и длина шага может изменяться при увеличении числа случайных блужданий. Для исходного коэффициента диффузии в соответствии с задачей 17.1 имеем

$$D_v \overset{(\Delta)^2}{6\tau}$$

откуда

$$D_v = \frac{A^2\varphi^2 V^2}{\tau}$$

где A - новая безразмерная постоянная.

[Некоторые процессы в металлах, где подобное исследование столкновений при помощи рассмотрения случайных блужданий в пространстве скоростей особенно удобно, обсуждались недавно в работе [2].]

17.8.

а) В случае, рассмотренном в задаче 17.7, п. «в, вычислить среднее значение Δ для столкновений атомов, обладающих малой скоростью $\mathbf{u}$, с точностью до членов второго порядка по φ.

б) Показать отсюда, что группа атомов с малой скоростью и будет приобретать в процессе столкновений среднее ускорение

$$\langle \dot{\mathbf{u}} \rangle = -\frac{B^2\varphi^2}{\tau}\mathbf{u}$$

где B - безразмерная постоянная.
в) Считая, что выражения, полученные для D_v и $\langle \dot{\mathbf{u}} \rangle$, справедливы для произвольной скорости и, показать, что в общем случае существует поток атомов через единичную «поверхность» пространства скоростей (приходящийся на единицу объема реального про странства и на единицу времени), пропорциональный выражению

$$\left(A^2V^2\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + B^2\mathbf{v}f\right)$$

г) отсюда показать, что функция распределения по скоростям $f(v)$ для газа в состоянии равновесия является максвелловским распределением, полученным в задаче 3.1.
д) Исходя из полученных результатов, задать функцию f_0 и оценить значение t в следующем общем приближении для $f(\mathrm{v})$ в случае столкновений:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{t^*}$$

[Это так называемое релаксационное приближение [1]).]
е) Оценить порядок величины t^* в газе из классических жестких сфер, для которых все углы рассеяния равновероятны в системе центра масс.

Solution

а) Рассмотрим столкновение двух атомов с начальными скоростями u и v. Пусть $\mathbf{w} = (\mathbf{u} - \mathbf{v})/2$. Разложим изменение скорости Δ первого атома на векторы, параллельный и перпендикулярный w. Поскольну вектор $\Delta_\downarrow$ может с равной вероятностьн иметь любое направление в плоскости, шерпендикулярной w, то

$$\langle \mathbf{\Delta}_\perp \rangle = 0$$

Согласно решению задачи 17.7, п. «б», $\Delta_\parallel = -\mathbf{w}(1 - \cos\theta) = 1/2\mathbf{w}\theta^2$ с точностью до членов второго порядка по θ. Так как газ изотропен, вектор $\langle \Delta \rangle = \langle \Delta_{|l} \rangle$ должен быть параллельным $\mathbf{u}$; примем это направление за ось x. Тогда

$$\langle \Delta \rangle = \left\langle \Delta_{|1} \cdot \frac{u}{u} \right\rangle = -\frac{1}{4}\left\langle \theta^2 \right\rangle \langle u - v_x \rangle = -\frac{1}{4}\left\langle \theta^2 \right\rangle (u - \langle v_x \rangle)$$

Отсюда, используя соображения размерности, можно получить искомый результат; его можно также получить и посредством следующего более детального анализа:

$$\langle v_x \rangle = \frac{\int v_x |\mathbf{v} - \mathbf{u}| f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}}{\int |\mathbf{v} - \mathbf{u}| f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}}$$

Для малых u

$$|\mathbf{y} - \mathbf{u}| = v - u\frac{v_x}{v} + O\left(u^2\right).$$

Следовательно,

$$\int |\mathbf{v} - \mathbf{u}| f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = n\left[\bar{v} + O\left(u^2\right)\right] \tag{17.8.1}$$

Дальнейmее обсуждение см. в работе [III].
так как из соображений симметрии $\overline{v_x/v} = 0$. Кроме того,

$$\int v_x |\mathbf{v} - \mathbf{u}| f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \int \left[v_x v - u\frac{u_x^2}{v} + O\left(u^2\right)\right] f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} =$$
$$= n\left[-u\left(\frac{\overline{v_x^2}}{v}\right) + O\left(u^2\right)\right]$$

Так как распределение $f(v)$ изотродно, то

$$\left(\frac{\overline{v_x^2}}{v}\right) = \left(\frac{\overline{v_y^2}}{v}\right) = \left(\frac{\overline{v_z^2}}{v}\right) = \frac{1}{3}\left(\frac{\overline{v^2}}{v}\right) = \frac{1}{3}\bar{v}$$

Потому

$$\langle v_x \rangle = -\frac{nu\bar{v}}{3n\bar{v}} + O\left(u^2\right)$$

Следовательно,

$$\langle \Delta \rangle = -\frac{1}{4}\left\langle \theta^2 \right\rangle \cdot \frac{4}{3}\mathbf{u} + O\left(u^2\right) = -B^2\varphi^2\mathbf{u} + O\left(u^2\right)$$

где B^2 - безразмерная постоянная.

б)

$$\langle \dot{\mathbf{u}} \rangle = \frac{\langle \Delta \rangle}{\tau(u)}$$

где $1/\tau(u)$ - средняя частота столкновений для атома со скоростью и. Величина $1/\tau(u)$ пропорциональна потоку молекул (17.8.1). Таким образом,

$$\frac{1}{\tau(u)} = \frac{1}{\tau} + O\left(u^2\right)$$

где $\tau = \tau(0)$. Следовательно,

$$\langle \dot{\mathbf{u}} \rangle = -\frac{B^2\dot{\varphi}^2}{\tau}\mathbf{u} + O\left(u^2\right)$$

в) Диффувпонный поток атомов в пространстве скоростей задается по аналогии с законом Фика (в трех измерениях) как поток - $D_v(\partial f/\partial v)$ атомов через единичную «поверхность» пространства скоростей, приходящийся на единицу объема реального пространства и на единицу времени, где коффициент D_v вычислен в задаче 17.7, п. «г».

Дрейф, рассчитанный в п. «б», вызывает поток в пространстве скоростей, определяемый соотнопением

$$f(\mathbf{v})\langle \dot{\mathbf{v}} \rangle = -\frac{B^2\varphi^2}{\tau}\mathbf{v}f(\mathbf{v})$$

в той же системе единиц. Сумма этого выражения и диффузионного потока дает искомый результат для полного потока.

г) В равновески полный поток равен нулю для любых v. Из результатов п. «в» имеем $\partial f/\partial \mathbf{v} \| \mathbf{v}$. Это согласуется с предположением об изотропности $f(\mathbf{v})$, т. е. $f(\mathbf{v})$ является функцией только $|\ \mathrm{v}\ |$. Поэтому

$$A^2V^2\frac{\partial f}{\partial v} + B^2 v f = 0$$

Т. е.

$$\ln f = -\frac{B^2\nu^2}{2A^2V^2} + \text{ const}$$

плЛП

$$f(\mathbf{v}) = \text{ const } \cdot \exp\left(-\frac{B^2v^2}{2A^2V^2}\right)$$

Легко показать что для такого распределения $f(v)$

$$\overline{v^2} = \frac{3A^2V^2}{B^2}$$

Но $\overline{v^2} = V^2$ по определенино. Поэтому $A^2/B^2 = 1/3$. Применяя теорему о равномерном распределении энергии для установления связи V^2 с температурой T, получаем

$$f(\mathbf{v}) = \text{ const } \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

Постоянную const можно определить из условия нормировки

$$\int f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = n$$

в виде

$$n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$$

Таким образом, равновесное распределение является максвелловским распределением.
Этот результат справедлив независимо от сделанных приближений.]
д) Функция $f_0(\mathbf{v})$ является равновесной функцией расщределения, к которой при столкновениях релаксирует $f(\mathbf{v})$, т. е. максвелловской функцией распределения из п. «г». (Для движущегося газа необходимо модифицировать результат II. «г».)

Время релаксации t^* представляет собой время, необходимое для того, чтобы локальные отклонения от равновесного распределения $f_0(v)$ передались путем диффузии всему распределению по скоростям, имеющщему в пространстве скоростей протяженность порядка V. Согласно задаче 17.1, п. «б» и «в», первоначально локализованная нерегулярность распределяется за время t по области
со средним квадратом ширины порядка $2D_v t$. Следовательно,

$$2D_v t* \approx V^2$$

т. е.

$$t^* \approx \frac{\tau}{A^2\varphi^2} \approx \frac{\tau}{\varphi^2}$$

е) Для жестких сфер $\varphi \approx 1$ рад. Следовательно, условие $\varphi \ll 1$ не выполняется. По порядку величины, однако,

$$t^* \approx \tau$$

[Обычно в релаксационном приближении принимается именно это значение t^*.]
17.9. а) На атомы газа с функцией распределения по скоростям $f(v)$ действует однородная сила F. Найти вызываемый силой F результирующий поток атомов через единицу «доверхности» в пространстве скоростей на единицу объема реального пространства в единицу времени.
б) Используя результат задачи 1.7.8, г. «г», записать равновесную функцию распределения для газа при темшературе T с плотностью частиц n, движущегося с однородной средней скоростью $\overline{\mathbf{v}}(\ll c)$
в) Газ, состоящий из атомов массой m, содержит несколько ионов той же массы, каждый из которых несет заряд e. Включается слабое однородное электрическое поле E, и система приходит в устойчивое состояние, в котором нейтральный газ покоится при температуре T и в нем дрейфуют ионы. Какова функция распределения ионов по скоростям?

[У к а з а и е: Использовать результат задачи 17.8, п. «в».]
г) Вычислить среднюю скорость ионов й.
д) Вычислить подвижность ионов $\mu = \bar{u}/E$.

Solution

а) Под действием силы $\mathbf{F}$ каждый атом приобретает ускорение $\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}/m$. Следовательно, пскомый поток равен

$$\dot{\mathbf{v}} f(\mathbf{v}) = \frac{f(\mathbf{v})\mathbf{F}}{m}$$

б) Искомая функция распределения получается путем перемещения начала координат в пространстве скоростей из нуля в точку $\overline{\mathbf{v}}$, т. е.

$$f(\mathbf{v}) = \text{ const } \cdot \exp\left[-\frac{m}{2kT}(\mathbf{v}-\overline{\mathbf{v}})^2\right]$$

при этом значение нормировочной постоянной не изменяется, так как

$$\int f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \int f(\mathbf{v})d(\mathbf{v}-\overline{\mathbf{v}}) = n$$

Такое преобразование справедливо при v «. При больших значешиях скорости v начинант сказываться релятивистские эффекты.
в) В электрическом поле распределение ионов по скоростям отличается от равновесного максвелловсного распределения, данного в задаче 17.8, п. «г», из-за существования потока, найденного в II. «а». Столкновения ионов с атомами стационарного газа благоприятствуют восстановлению этого равновесного распределения, приводя к возникновению потока, вычисленного в задаче 17.8, п. «в». Следовательно, полный поток равен (с учетом того, что $B^2 = 3A^2$)

$$-\frac{A^2\varphi^2}{\tau}\left(V^2\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + 3\mathbf{v}f\right) + \frac{e\mathbf{E}f}{m}$$

В стационарном состоянии полный поток равен нулю. Следовательно,

$$V^2 \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \left(\frac{e\mathbf{E}\tau}{mA^2\varphi^2} - 3\mathbf{v} \right) f$$

Для компонент скоростей ионов, нормальных к E, это уравнение идентично уравнению задачи 17.8, п. «г», и эти компоненты равны нулю. Для компоненты скорости иона u, параллельной E, имеем

$$\frac{V^2}{3} \frac{\partial f}{\partial u} = \left(\frac{eE\tau}{3mA^2\varphi^2} - u \right) f(u)$$

Если электрическое поле мало, величина $1/3V^2$ приближенно равна своему равновесному значению kT/m (теорема о равномерном распределении энергии, задача 3.6). Следовательно,

$$\ln f = \frac{mu}{kT} \left(\frac{eE\tau}{3mA^2q^2} - \frac{u}{2} \right)$$

т. е.

$$f = \text{ const } \cdot \exp \left(-\frac{mu^2}{2kT} + \frac{eE\tau u}{3kTA^2\varphi^2} \right)$$

г) Последнее выражение можно переписать в виде

$$f = \text{ const } \cdot \exp \left[-\frac{m(u-\bar{u})^2}{2kT} \right]$$

где

$$\bar{u} = \frac{eE\tau}{3mA^2\varphi^2}$$

Следовательно, средняя скорость дрейфа ионов равна

$$\overline{\mathbf{u}} = \frac{e\mathbf{E}\tau}{3mA^2\varphi^2}$$

д)

$$\mu = \frac{e\tau}{3mA^2\varphi^2}$$

17.10. а) Газ, состоящий из атомов массой m, не подвергающийся воздействию со стороны внешней силы, имеет функцию распределения по скоростям, зависящую от координаты $\mathbf{r}$, т. е. его срдняя температура, плотность и скорость зависят от координат.

Пусть $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t_0)$ представляет собой функцию распределения по скоростям в момент времени t_0. Найти функцию рспределения в момент времени t_1, пренебрегая эффектами столкновений.

б) Какое дифференциальное уравнение описывает скорость изменения функции распределения, если столкновения не оказывают на нее воздействия?

в) Какова функция распределения $f(\mathbf{v}, \mathbf{r})$ в стационарном состоянии, если предшолагается, что благодаря столкновениям в каждой точке устанавливается локальное равновесие?

г) Показать, что эта функция распределения не является в общем случае точным стационарным решением дифференциального уравнения, найденного в п. «б». Когда она является приближенно стационарным решением?

д) Используя релаксационное приближение (задача 17.8, п. «д») и дифференциальное уравнение i. «б», получить следующее более точное приближение для скорости измененшя функции $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{f - f_0}{t^*}$$

При каких условиях это приближение является хорошим?

[Уравнение, приведенное в п. «д», является приближением для кинетического уравнения Больцмана. Уравнение в п. «б» имеет вид «бесстолкновительного" уравнения Больдмана .]

Solution

а) Если пренебречь столкновениями, то атом, который в момент времени t_0 находился в точке $\mathbf{r}$ и имел скорость $\mathbf{v}$, в момент времени t_1 будт находиться в точке $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{v}(t_1 - t_0)$, попрежнему обладая скоростьн v . Так как число атомов сохраняется, то

$$f(\mathbf{v}, \mathbf{r}', t_1)\, d\mathbf{r}' d\mathbf{v} = f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t_0)\, d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

где $d\mathbf{r}'$ - лемент объема в момент времени t_1, соответствующий элементу объема $d\mathbf{r}$, существовавшему в момент временш t_0. Так

нак скорость $\mathbf{v}$ постоянна, то $d\mathbf{r}' = d\mathbf{r}$. Потому

$$f\left(\mathbf{v}, \mathbf{r} + \mathbf{v}\left(t_1 - t_0\right), t_1\right) - f\left(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t_0\right) = 0$$

б) Пусть $t_1 \to t_0$. Тогда уравнение принимает вид

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

т. е. $\partial f/\partial t = -\mathbf{v} \cdot (\partial f/\partial \mathbf{r})$; этот член всецело обусловлен свободным двнжением атомов с заданной функцией распределения.

в) Если в каждой точке имеется локальное равновесие, распределение везде является максвелловским с соответствующими локальными значениями температуры, плотности и средней скорости. Поэтому имеем

$$f(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = f_0(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \left[\frac{m}{2\pi k T(\mathbf{r})}\right]^{3/2} \exp\left\{-\frac{m[\mathbf{v} - \overline{\mathbf{v}}(\mathbf{r})]^2}{2kT(\mathbf{r})}\right\}$$

г) В стационарном состоянии $\partial f/\partial t = 0$. Поэтому $\mathbf{v} \cdot (\partial f/\partial \mathbf{r}) = 0$ для всех $\mathbf{v}$, откуда $\partial f/\partial \mathbf{r} = 0$.

Функция, приведенная в п. «в», не удовлетворяет этому условию. Поэтому она не является стационарным решением дифференциального уравнения, но становится более точным приближением при $\partial f/\partial \mathbf{r} \to 0$, т. е. когда уменьшается пространственная неоднородность.

д) При учете влияния столкновений уравнение, полученное в II: «б», принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathbf{c}}$$

Более точное приближение по сравнению с рассмотренным в п. «б» состоит в предположении, что второй член в правой части зависит только от отклонений от локального максвелловского распределения $f_0(\mathbf{v}, \mathbf{r})$. Поэтому в релаксационном приближении

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{f - f_0}{t^*}$$

Поскольку столкновения приводят к быстрому установлению локального равновесия на расстояниях порядка λ (средняя длина свободного пробега), такое локальное приближение является хорошим, когда функция $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$ медленно менятся на расстоянии порядка λ, т. е. при $\partial f/\partial \mathbf{r} \to 0$.

17.11. а) Стационарный газ, состоящий пз атомов массой m, при постоянной температуре T ограничен стенкой в плоскости $x = 0$, которая испускает с пост оянной частотой атомы примеси с той же массой . Следовательно, существует установившийся гра-

диент концентрации $\partial n/\partial x$, где $n(x)$ - плотность чужеродных атомов на расстоянии x от стенки, везде малая по сравнению с полной плотностью частиц в газе.

Записать стационарную функцию распределения по скоростям $f_0(\mathrm{v}, x)$ для примесных атомов, предполагая, что существует локальное равновесие.

б) Вычислить поправку первого порядка к этому распределению, используя метод задачи 17.10, п. «д».

в) Из п. «б» вычислить в первом порядке среднюю скорость атомов примеси.

г) Из п. «в» вычислить коэффициент диффузии D примесных атомов в газе. Сравнить результат с полученным в задаче 17.1, п. «в». Почему этот результат является более ценным?

Solution

а)

$$f_0(\mathbf{v}, x) = n(x) \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m v^2}{2kT}\right)$$

[Заметим, что в этом приближении $\overline{\mathbf{v}} = 0$.]

б) Пусть f_ℓ - функция распределения с поправкой шервого порядка. Тогда из задачи 17.10, п. «д»

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{f_1 - f_0}{t^*}$$

0

• Дальнейшее обсуждение уравпепия Больцмапа и его анпрокскмапий имеется в нните Хуана [IV, гл. 5 i 6].

01) В действитльности одномерная вадача не имеет стационарного рещения. - Прим. ред.

так как в стационарном случае $\partial f/\partial t = 0$. В первом порядке производную $\partial f_1/\partial \mathbf{r}$ в левой части можно заменить на $\partial f_0/\partial \mathbf{r}$. Далее

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} = v_x \frac{\partial n}{\partial x} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

Поэтому в первом порядке

$$f_1 - f_0 = -\frac{t^* v_x}{n} \frac{\partial n}{\partial x} f_0$$

т. е.

$$f_1(\mathbf{v}, x) = f_0(\mathbf{v}, x) \left(1 - \frac{t^* v_x}{n} \frac{\partial n}{\partial x}\right)$$

в)

$$\bar{v}_x = \frac{1}{n} \int v_x f_1(\mathbf{v}, x) d\mathbf{v}$$

В силу симметрии f_0

$$\int v_x f_0 d\mathbf{v} = 0$$

Поэтому, используя теорему о равномерном распределении (задача 3.6), имеем

$$\bar{v}_x = -\frac{t^*}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \frac{1}{n} \int v_x^2 f_0 d\mathbf{v} = -\frac{t^*}{n} \frac{\partial n}{\partial x} \bar{v}_x^2 = -\frac{t^{*k} k}{mn} \frac{\partial n}{\partial x}$$

Легко убедиться, что $\bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$.
г) Поток молекул в направлении x на единицу площади в единицу времени равен

$$\Phi_x = n\overline{v_x} = -\frac{t^{*kT}}{m} \frac{\partial n}{\partial x}$$

или, по определению D,

$$\Phi_x = -D \frac{\partial n}{\partial x}$$

Поэтому

$$D = \frac{t^* kT}{m}.$$

С другой стороны, так как $\overline{v_x^2} = 1/3\overline{v^2}$, имеем

$$D = \frac{1}{3} t^* \overline{v^2}$$

Поскольку $t^* \approx \tau$ для атомов, рассеивающихся при столкновениях на большие углы, и $\overline{v^2} \approx (\lambda/\tau)^2$, это выражение по сути дела совпадает с предыдущим, однако последнее выражение является более ценным, так как при его выводе принимается во внимание распределение атомов по скоростям и так как t^* в общем случае является хорошо определенной величиной, тогда как величина λ может быть определена точно только для атомов, взаимодействующих, как твердые сферы.
17.12. а) Газ, состоящий из атомов массой m при температуре T, содержит небольшое количество ионов с той же массой, несущих заряд e. Подвижность ионов в газе равна μ, коэффициент взаимной диффузии D и плотность числа ионов в точке $\mathbf{r}$ равна n (г). Найти условие того, что средняя скорость ионов везде равна нулю, если на газ действует электрическое поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$.
б) Считая, что ионы подчиняются классической статистике, показать, что

$$\mu = \frac{eD}{kT}$$

где k - постоянная Больцмана.

[Это так называемое соотношение Нернста - Эйнштейна .]
в) Применяя соотношение Нернста - Эйнштейна к результатам задач 17.9, п. «д» и 17.11, п. «г», найти более точное соотношение между t^* п τ, чем оценка, полученная в задаче 17.8, п. «д».

Solution

а) Средний поток ионов, обусловленный присутствием электрического поля, равен $n\mu\mathbf{E}$. Поток, возникающий из-за диффузии,

• Дальнйпее обсуждение см. в кните Рейфа [III], а также в работе Лавдсберга [3].

равен $-D(\partial n/\partial \mathbf{r})$. Следовательно, в стационарном случае

$$n\mu\mathbf{E} - D\frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} = 0$$

б)

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}$$

где $V(\mathbf{r})$ - электростатический потенциал в точке r. Поэтому

$$\ln n = -\frac{\mu V}{D} + \text{ const}$$

и

$$-n\mu\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} - D\frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} = 0$$

Т. е.

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\mu V}{D}\right)$$

где n_0 - постоянная. Однако стационарное состояние является равновесным состоянием в заданном электрическом поле. Поэтому плотность числа ионов задается классическим (каноническим) распределением Больцмана

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\mu V}{kT}\right)$$

где eV($\mathbf{r}$) - потендиальная энергия иона в точке $\mathbf{r}$. Отсюда путем сравнения получаем соотношение Нернста - Эйнштейна.

в) Согласно задаче 17.9, п. «д»,

$$\mu = \frac{e\tau}{3mA^2\varphi^2}$$

Из задачи 17.11, п. «г» имеем

$$D = \frac{t^* kT}{m}$$

откуда

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT}\frac{\tau}{3A^2\varphi^2 t^*}$$

Таким образом,

$$t^* = \frac{\tau}{3A^2\varphi^2}$$

[Предыдущее соотношение имело вид $t^* \approx \tau/A^2\varphi^2$.]

Общие РАБОТЫ

Исчерпывающе изложение элментарной кинетической тории содержится в работе

I. Jeans J., Kinetic Theory of Gases, Cambridge, 1940.

Уравнение Больдмана исследуется в следующих работах:

II. Desloge E. A., Statistical Physics, New York, 1966.
III. Reif F., Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, New York, 1965, Ch. 12-14.
IV. Huang K., Statistical Mechanics, New York, 1963, Ch. 3-6. (Имется перевод: К. Хуанг, Статистическая механика, изд-во «Мир», 1966.) Классическое рассмотрение дано в работе

V. Chapman S., Cowling T.G., Mathematical Theory of Non-uniform Gases, Cambridge, 1939. (Имеется неревод: С. Чепжен, Т. Каулинг, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, 1960.)

Изложение новейших теорий (в частности, введение в теорию нлотных газов) содержится в работах

VI. Proc. Intern. Symposium on Transport Processes in Statistical Mechanics, ed. I. Prigogine, London, 1958.
VII. Lectures in Theoretical Physics, ed. W. E. Brittin, vol. 9C, New York, 1967 .

Принципиальные вопросы кинетической теории исследуются в работах
VIII*. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, М., 1946.
IX*. Боголюбов Н. Н., ЖЭТФ, 16, 681 (1946).
X*. Боголюбов Н. Н., Уравнения гидродинамики в статистической механике. Збірник праць Інституту математики АН УССР, т. 10, стр. 4159, 1948. См. также Избранные труды в трех томах, т. 2, Киев, 1970.
XI. Уленбек Дж., Форд Дж., Лекдии по статистической механике, изд-во «Мир», 1965.

Цитированная литература

- Rayleigh, Proc. Roy. Soc., 66, 68 (1900).
- Pippard A. B., Proc. Roy. Soc., A305, 291 (1968).
- Landsberg P. T., Proc. Roy. Soc., A213, 226 (1952).

4*.Хинчин А. Я., Математические основания квантовой статистики, М., 1951.
5*. Г'иббс. Дж., Термодинамические работы, М.—Л., 1950.

13.30 Problems on Transport in Metals

ВВОДНЫТЕЕ ЗАМЕЧАНИЯ

18.0. В задачах гл. 18 и 19 рассматривается реакция свободных электронов в твердом теле на приложенное внешнее электрическое поле, магнитное поле и градиенты температуры.

В применяемом здесь обычном приближении электроны считаются независимыми частицами, подчиняющимися статистике ФермиДирака. В приближении нулевого порядка твердое тело рассматривается как «ящик» или сосуд, внутри которого электроны движутся, как «газ»; это так называемая модель Зоммерфельда. Более реалистично влияние кристаллической решетки учитывается в приближении первого порядка, где периодический потендиал решетки рассматривается как возмущение состояния почти свободных электронов. Можно исходить из противоположного допущения, а именно считать, что электроны достаточно жестко связаны с атомными ядрами в твердом теле, но способны двигаться через решетку благодаря некоторому перекрытию орбиталей, принадлежащих близко расположенным атомам. Как то, так и другое рассмотрение приводят к одним и тем же результатам: в кристалле существуют области близко расположенных уровней энергии (энергетические зоны), разделенные запрещенными зонами (энергетическими щелями). Эти зоны соответствуют областям, для которых волновое уравнение Шредингера имеет или не имеет решения. Линия раздела между разрешенными и запрещенными уровнями носит название границы зоны. Волновые функции ψ всегда могут быть представлены как волновые функдии свободных электронов, модулированные функцией, имеющей периодичность решетки.

Исключительное значение имеет определение энергии $\mathscr{E}$ электронов в твердом теле и вида $\mathscr{E}$ как функции независимых переменных и параметров. Как и в случае свободных электронов, энергия зависит от волнового вектора $\mathbf{k}$. В дальнейшем мы всегда будем изучать весьма частный случай, а именно зоны обычной формы, для которых

$$\mathscr{C} = \mathscr{E}_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \mathscr{C}_c + \varepsilon \tag{18.0.1}$$

где $\mathscr{E}_c$ - нижняя граница зоны, а второй член представляет собой кинетическую энергию, формально совпадающую с выражением, полученным для свободных частиц; в нем m - масса частицы, $\hbar \equiv h/2\pi$ и h - постоянная Планка. Однако в данном случае в качестве m берется не масса свободного электрона, а некоторая эффективная масса, зависящая от зонной структуры твердого тела. Такой прием позволяет избавиться от рассмотрения в явном виде взаимодействия носителей заряда с решеткой.

Динамика частицы вводится следующим образом: на основе весьма общих соображений можно показать, что скорость электрона в кристалле определяется соотношением

$$\mathbf{v} = \frac{\nabla_{\mathbf{k}} \mathscr{E}(k)}{\hbar} \tag{18.0.2}$$

где ∇_k - оператор градиента относительно независимой переменной k. Производная по времени $\dot{\mathbf{k}}$ волнового вектора связана с внешней силой $\mathbf{F}$ соотношением $\dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F}/\hbar$.

Взаимодействие электронов с внешним полем учитывается в настоящем изложении путем составления и решения кинетического уравнения Больциана, в которое электрическое, магнитное и температурное поля входят явным образом в качестве параметров. В идеальной периодической решетке электрон не испытывает сопротивления при движении; однако іримеси, колебания решетки и другие виды неидеальностей создают механизм рассеяния, который также должен быть учтен в уравнении Больцмана. Стандартным приемом является введение времени релаксации τ, связанного со средней

[01] В гл. 18 пи 19 постоянная Больцмана обозначается через x, чтобы избежать путаницы с модулем волнового вектора $k = |\mathrm{k}|$.

- J. M. Honig, Department of Chemistry, Purdue University, Lafayette, Indiana.

длиной свободного пробега l соотношением $\tau = l/|\mathbf{v}|$. Можно шоказать, что этот подход применим при некоторых довольно ограниченных условиях и что результаты эквивалентны линейной неравновесной термодинамике. Для описания различных механизмов рассеяния, как поназано в последующих задачах, используются различные предположения относительно времени релаксации τ.

Как будет показано в задаче 18.11, для описания набора состояний почти целиком заполненной зоны можно с тем же успехом рассматривать оставшиеся свободные состояния зоны, которые могут быть отождествлены с фиктивными частицами, называемыми дыркажи. Дырки можно считать носителями положительного заряда, причем их кинетическая энергия, а также уровень Ферми отсчитываются от верхней границы зоны.

Поэтому для дырок имеем

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \equiv \mathscr{C}_v - \varepsilon \tag{18.0.3}$$

где $\mathscr{E}_v$ - верхняя гранида зоны. При рассмотрепии последующих задач необходимо строго различать полную энергию $\mathscr{E}$ носителя
заряда и его «кинетическую энергию» $\hbar^2 k^2/2m$, которая обозначается через ε.

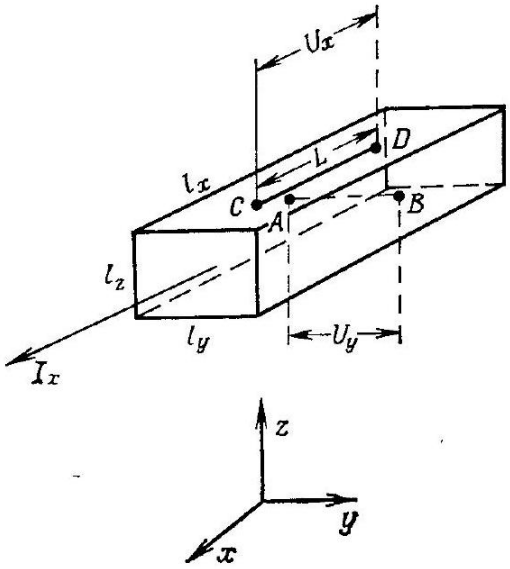
Наконец, говорят, что рассматриваемый образец относится к n - или p-типу в зависимости от того, какими носителями обеспечивается проводимость - электронами или дырками.

18.1. В настоящей задаче мы познакомимся с а) понятием электрохимического потенциала, широко применяемого в настоящей и следующейглавах, и б) с методами, обычно используемыми для описания в макроскопическом термодинамическом масштабе реакции носителей зарядов в проводнике на приложенные извне силы.

а) Электрохимический потенциал ζ электронов определяется соотношением

$$\zeta \equiv \mu_n - e\varphi_s \tag{18.1.1}$$

где μ_n - химический потенциал, - e - заряд электрона и φ_s - электростатический потенциал. Выразить химический потенциал через активность электронов в единицах, которые связаны с концентрацией электронов



Фиг. 18.1.1.

c_n соотношением $a_n = \gamma_n c_n$, где γ_n - коэффициент активности. Показать, что для однородного вещества при постоянной температуре градиент электрохимического потенциала на единицу заряда электрона совпадает с напряженностью электростатического поля.

б) Обозначим через l_λ длину образца в направлении $\lambda = x, y, z$; далее, пусть $\mathbf{V} \equiv \nabla(\zeta/e), \mathbf{U} \equiv \nabla\varphi_s$, а J_λ и C_λ - соответственно плотность тока и поток тепла в направлении λ и T - температура. На фиг. 18.1.1 показана ориентация прямоугольного параллелепипеда относительно этих декартовых осей. Расстояние между точками C и D, между которыми измеряется разность потенциалов U_x, равно L; в направлении оси z приложено магнитное поле H_z.

Введем ряд определений для однородных изотропных веществ при условии $J_y = J_z = 0$ и условии изотермичности $\nabla_y T = \nabla_z T = 0$

• Электрицеское удельное сопротивление

$$\rho = \frac{\nabla_x(\zeta/e)}{J_x} \quad \text{при} \quad \nabla_x T = 0 \tag{18.1.2}$$

Показать, что это определение приводит к обычному выражнию для ρ через сопротивление образда R_s.

2. Коэффициент Холла

$$R \equiv \frac{\nabla_y(\xi/e)}{J_x H_z} \quad \text{при} \quad \nabla_x T = 0 \tag{18.1.3}$$

Показать, как эта величина связана с разностью потендиалов вдоль оси y и с током в направлении x. Объяснить, почему желательно делать образцы как можно тоньше вдоль направления магнитного поля. Дать интерпретацию результатов.
3. Коэффициент Зеебека

$$\alpha \equiv \frac{\nabla_x(\zeta/e)}{\nabla_x T} \quad \text{при} \quad J_x \equiv 0 \tag{18.1.4}$$

Установить, можно ли выразить α через разность электростатических потенциалов; обсудить смысл соотношения (18.1.4).
4. Коэффициент Нернста

$$N \equiv \frac{\nabla_y(\zeta/e)}{H_z \nabla_x T} \quad \text{при} \quad J_x \equiv 0 \tag{18.1.5}$$

Установить, можно ли выразить N через разность электростатических нотенциалов; обсудить смысл соотношения (18.1.5).
5. Теплопроводность определяется соотношением

$$x \equiv -\frac{C_x}{\nabla_x T} \quad \text{ции} \quad J_x \equiv 0 \tag{18.1.6}$$

Интерпретировать то соотношение.

Solution

а) Согласно обычной термодинамике, имеем

$$\mu_n = \mu_n^0 + \kappa T \ln a_n \tag{18.1.7}$$

где a_n - активность электронов в исследуемой системе и μ_n^0 химический потенциал электронов при $a_n = 1$. Беря градиент потендиала (18.1.1) при постоянной температуре, находим

$$\nabla\left(\frac{\zeta}{e}\right) = \frac{rT}{e}\nabla\left(\ln a_n\right) - \nabla\varphi_s \tag{18.1.8}$$

где $\nabla\varphi_s$ - градиент электростатического потенциала.
Так как температура T постоянна и вещество однородно, то $\nabla \ln a_n \equiv 0$; тогда

$$\mathbf{V} \equiv \nabla\left(\frac{\xi}{e}\right) = -\nabla\varphi_s = -\frac{\mathbf{U}}{L} = \mathbf{E} \tag{18.1.9}$$

где $\mathbf{U}$ - разность электростатических потенциалов, L - расстояние, на котором измеряется эта величина, и $\mathbf{E}$ - электростатическое поле.
б) 1. Сохраним обозначения, введенные выше, и обозначим через I_x ток вдоль направления x. Тогда $J_x = I_x/l_y l_z$ и $l_y l_z \equiv A_x$, и определение (18.1.2) можно переписать в виде

$$\rho = \frac{V_x l_y l_z}{I_x} = -\frac{U_x l_y l_z}{I_x L} = -\frac{U_x A_x}{I_x L} \tag{18.1.10}$$

Используя закон Ома - $U_x/I_x = R_s$, находим

$$\rho = \frac{R_{\mathbf{g}} A_{\boldsymbol{x}}}{L} \tag{18.1.11}$$

таким образом, мы пришли к искомой формуле, связывающей ρ n R
2. Из определения (18.1.3) и фиг. 18.1.1 имеем в обозначениях, введенных ранее,

$$R = \frac{V_y l_y l_z}{I_x H_z} = -\frac{U_y l_z}{I_x H_z} \tag{18.1.12}$$

где l_z - толщина образца. Заметим, что в соответствии с соотношением (18.1.12) для заданного вещества с фиксированным коэффициентом Холла R разность потенциалов пропорциональна $1/l_z$. Следовательно, чем тоньше образед, тем больше $|U_y|$ и тем легче измерить U_y. Однако, когда толщина l_z становится сравнимой со средней длиной свободного пробега электронов, вовникают некоторые трудности. В соответствии с определением (18.1.3), основанным на феноменологической неравновесной термодинамике, если в образде создан ток вдоль положительного направления оси x п приложено магиитное поле в положительном направлении оси z, то в нем возникает градиент электрохимического потенциала (или разность электростатических потендиалов в случае однородного вещества) в направлении оси y. Величина этого градиента (или разности потенциалов) при заданных граничных условиях определяется коэффициентом Холла.
3. Даже для однородных веществ мы уж не можем полагать $\nabla_x(\zeta/e) = -U_x/l_x$, так как при наличии градиента температуры нельзя опускать первый член в правой части уравнения (18.1.8).

В соответствии с определением (18.1.4), основанным на феноменологической неравновесной термодинамике, наличие температурного градиепта внутри образца, находящегося в описанных выпе условиях, приводит к образованию градиента электрохимического потенциала (уровня Ферми) внутри образца, величина которого определяется коэффициентом α. Согласно уравнению (18.1.8), это обусловливает возникновение градиента активности (или концентрации) электронов внутри образда и появление электрического поля.
4. По причинам, указанным выше, мы уже не можем заменять $\nabla_y(\zeta/e)$ на $-U/l_y$

В соответствии с соотношением (18.1.5), основанным на феноменологической термодинамике необратимых процессов, при наличии температурного градиента в направлении оси x и магнитного поля, направленного по оси z, возникает градиент электрохимического потенциала в направлении оси y. По причинам, указанным в п. 3, это приводит к возникновению как электрического поля, так и неоднородного распределения активности (или плотности заряда) вдоль оси y. Величина этого эффекта в изотропных веществах харатеризуется коффидиентом Нернста N.
5. В соответствии с неравновесной термодинамикой коэффициент теплопроводности служит мерой теплового нотока в веществе, возникающего как отклик на приложенный градиент температуры. Заметим, что тепловой поток направлен в сторону, противоположную градиенту температуры.

18.2.

В задаче 18.1 мы рассмотрели феноменологическое описание реакции носителей заряда на приложенные силы. Подойдем теперь к этой проблеме с точки зрения микропродессов, происходящих в веществе.

Предполагается, что применима модель, описанная во введении, и что кинетическое уравнение Больцмана решено [2] для функдии распределения

$$f_{\mathbf{k}} = f_0 - \mathbf{v} \cdot \Psi \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tag{18.2.1}$$

где

$$f_0 \equiv \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon - \mu) i \kappa T]} \tag{18.2.2}$$

$$\Psi \equiv \frac{\tau \left[\mathbf{F} + (Ze\tau/mc)\mathbf{F} \times \mathbf{H} + (e\tau/mc)^2 \mathbf{H}(\mathbf{F} \cdot \mathbf{H}) \right]}{1 + (e\tau H/mc)^2} \tag{18.2.3}$$

и

$$\mathbf{F} \equiv Ze\nabla_{\mathbf{r}} \left(\frac{\zeta}{e} \right) - \frac{(\varepsilon - \mu)\nabla_{\mathbf{r}} T}{T} \tag{18.2.4}$$

Величина $f_{\mathbf{k}}$ представляет собой вероятность того, что в кристалле имеется электрон с волновым вектором $\mathbf{k}$. Как видно из (18.2.1), эта величина выражается через равновесную функцию распределения Ферми - Дирака (18.2.2) и, кроме того, содержит член, который представляет собой отклонение от равновесия в первом порядке. Здесь $\mathbf{v}$ - скорость носителя, ε - энергия и μ - энергия Ферми, отсчитываемая от нижней границы зоны, если мы имеем дело с электронами ($Z = -1$), или от верхней граниды зоны, если мы имеем дело с дырками ($Z = +1$); $\boldsymbol{\kappa}$ - постоянная Больцмана и T - температура. Поправочный член в уравнении (18.2.1) содержит также функцию Ψ, описываемую выражением (18.2.3), в которое в явном виде входят электрический заряд $|e|$, масса носителя m, скорость света c, внешнее магнитное поле H и время релаксации τ. Функция Ψ зависит танже от величины F, в которую в свою очередь входят пространственные градиенты приходящегося на единиду заряда электрохимического нотендиала $\nabla_{\mathrm{r}}(\zeta/e)$, и температуры $\nabla_{\mathbf{r}} T$. Именно посредством величины $\mathbf{F}$ в задачу вводятся внешние силы. Как указано во введении, сопротивление среды учитывается временем релаксации τ. Детальный теоретический анализ показывает, что в тех случаях, когда такая кондепдия применима, время релаксации характеризуется выражением $\tau = \tau_0 \varepsilon^{r-1/2}$, где τ_0 - постоянная и r - параметр рассеяния, имеющий значения 0, 1 или 2 в зависимости от того, преобладает ли рассеяние на акустических модах, оптических модах или на ионизованных примесях.

При решении задач настоящей главы следует обратить внимание на использование функции (18.2.1) для построения выражения для плотности тока и теплового потока (п. «а») и на использование определений, данных в задаче 18.1, при нолучении формул, выражающих кинетические коэффициенты через определенный набор интегралов (п. «б»). Эти интегралы затем оцениваются для частных случаев, указанных в п. «в» и «г».

Основываясь на сказанном выше:
а) Вывести феноменологические уравнения, определяющие ток и тепловой поток в кристалле под действием магнитных полей и градиентов электрохимического нотенциала и температуры. Использовать приведенную выше функцию распределения.

б) Исходя из результата п. «а», выразить через соответствующие интегралы перноса следующие кинетические коэффициенты:
• удельное сопротивление при $H = 0$;

- удельное сопротивление при $H \neq 0$;
- коэффициент Холла;
- коэффициент Зеебека при $H = 0$;
- коэффициент Зеебека при $H \neq 0$;
- коэффидиент Нернста;
- теплопроводность при $H = 0$;
- плотность носителей заряда.

в) Уточнить п. «б» следующим образом: ввести подвижность, определяемую соотношением $u \equiv e\tau/m$. Далее, определить время релаксадии выражением $\tau = \tau_0 \varepsilon^{r-1/2}$, о котором говорилось выше. Наконец, положить $H_z \to 0$ и рассмотреть функцию (18.2.2) в предельных случаях классической и сильно вырожденной статистики. Выразить полученные кинетические коэффициенты через атомные параметры и составить соответствующую таблицу. Заметим, что для сильно вырожденной статистики п для $r = 0$ результаты совпадают с найденными на основе модели Зоммерфельда.
г) Повторить расчеты, указанные в п. «в», для предельного случая $H_z \to \infty$.

Solution

а) Скорость переноса заряда через единицу поперечного сечения онисывается выражением

$$\mathbf{J} = \sum_{\mathbf{k}} Ze\mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} = \frac{Z_e}{4\pi^3} \int \mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} d^3\mathbf{k} \tag{18.2.5}$$

В правой части суммирование по дискретному набору $\mathbf{k}$ заменено интегрированием $(1/4\pi^3) \int d^3\mathbf{k}$; множитель $1/4\pi^3$ возникает в результате [1-3] подсчета состояний с дискретным квазиимпульсом $\hbar\mathbf{k}$.

Выпишем скалярное произведение из выражения (18.2.1) и перейдем от декартовых координат к сферическим в $\mathbf{k}$-пространстве; такой шаг допустим, если изучаемое вещество изотропно. Таким образом мы заменим v_x, v_y, v_z на $V_r \equiv V, V_\theta, V_\varphi$. Теперь подставим функцию (18.2.2) в уравнение (18.2.5) и используем в качестве переменных интегрирования $k_r \equiv k, \theta_k, \varphi_k$. Интегрируя по φ_k и θ_k и упрощая, получаем

$$J_\lambda = -\frac{4Ze}{3h^2} \int_0^\infty \Psi_\lambda \left(\frac{d\varepsilon}{dk}\right)^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) k^2 dk \tag{18.2.6}$$

Обратимся теперь к «ноперечному случаю», когда «силы» $\mathbf{F}$, величину которых мы можем менять, лежат в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, направленному вдоль оси z.

Записывая уравнения (18.2.3) и (18.2.4) для этого случая, подставляя (18.2.4) в (18.2.3) и вводя полученный результат вместо Ψ_λ в (18.2.6), получаем после ряда алгебраических преобразований

$$J_x = e^2 K_1 \nabla_x \left(\frac{\zeta}{e}\right) + Ze^2 H_z G_1 \nabla_y \left(\frac{\zeta}{e}\right) + \frac{Ze}{T} \left(K_1 \mu_B - K_2\right) \nabla_x T +$$
$$+ \frac{e^2 H_z}{T} \left(G_1 \mu_B - G_2\right) \nabla_y T \tag{18.2.7а}$$
$$J_y = -Ze^2 H_z G_1 \nabla_x \left(\frac{\zeta}{e}\right) + e^2 K_1 \nabla_y \left(\frac{\zeta}{e}\right) - \frac{e^2 H_z}{T} \left(G_1 \mu_B - G_2\right) \nabla_x T +$$
$$+ \frac{Ze}{T} \left(K_1 \mu_B - K_2\right) \nabla_y T \tag{18.2.7б}$$

где ζ можно отождествить с электрохимическим потенциалом (18.1.1) и где мы ввели общие интегралы переноса:

$$K_i \equiv -\frac{4}{3h^2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{i-1} \tau k^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dk} d\varepsilon \tag{18.2.8а}$$

$$G_j \equiv -\frac{4}{3h^2 mc} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{j-1} \tau^2 k^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dk} d\varepsilon \tag{18.2.8б}$$

$$\omega \equiv \frac{ZeH_z}{mc} \tag{18.2.8 в}$$

Следует заметить, что эта частная формулировка может быть применена только для веществ с зонами параболической формы, в которых эффективная масса носителя m постоянна.

Аналогичный анализ можно шровести для потока тепла $\mathbf{C}$, обусловленного движением носителей заряда:

$$\mathbf{C} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{4h^3} \int \varepsilon_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} d^3\mathbf{k} \tag{18.2.9}$$

Отсюда приходим к соотношениям

$$\begin{aligned} C_x =& ZeK_2 \nabla_x \left(\frac{\zeta}{e}\right) + e^2 H_z G_2 \nabla_y \left(\frac{\zeta}{e}\right) + \frac{K_2\mu_B - K_3}{T} \nabla_x T + \\ &+ \frac{ZeH_z}{T} \left(G_2\mu_B - G_3\right) \nabla_y T \end{aligned} \tag{18.2.10а}$$

$$\begin{aligned} C_y =& - e^2 H_z G_2 \nabla_x \left(\frac{\zeta}{e}\right) + ZeK_2 \nabla_y \left(\frac{\zeta}{e}\right) - \frac{ZeH_z}{T} \left(G_2\mu_B - G_3\right) \nabla_x T + \\ &+ \frac{K_2\mu_B - K_3}{T} \nabla_y T \end{aligned} \tag{18.2.10б}$$

Следует обратить внимание на то, что выражения (18.2.7) и (18.2.10) характеризуют перенос заряда и тепла, обусловленный приложенными извне градиентами электрохимического потенциала и температуры, и, таким образом, представляют собой феноменологические соотношения.

б) Используя граничные условия, указанные в задаче 18.1, и приведенные в ней определения, мы можем теперь найти различные кинетические коэффициенты, выразив их через интегралы K_i и G_j:

• Проводимость определяется соотношением $1/\rho \equiv \sigma = J_x/\nabla_x(\zeta/e) = J_y/\nabla_y(\zeta/e)$, где $\nabla_x T = \nabla_y T = 0$. При $H_z \equiv 0$ из выражений (18.2.7) имеем $J_\lambda = e^2 K_1 \nabla_\lambda(\zeta/e)(\lambda = x$ или $y)$, откуда

$$\frac{1}{\rho} \equiv \sigma = e^2 K_1 \tag{18.2.11}$$

• и 3) Этот расчет можнн непосредственно обобщить на случай отличных от нуля полей. Положим $\nabla_x T = \nabla_y T = 0$ в выражениях (18.2.7а) и (18.2.7б) п $J_y = 0$ в выражении (18.2.7б). Это дает возможность устранить один из двух градиентов ∇_y (/e) или $\nabla_x(\xi/e)$ в выражениях (18.2.7а) и (18.2.7б). Тогда находим

$$\sigma\left(H_z\right) = \frac{\left(e^2K_1\right)^2 + \left(e^3G_1H_z\right)^2}{e^2K_1} \tag{18.2.12а}$$

и

$$R\left(H_z\right) = \frac{\nabla_y(\zeta/e)}{H_z J_x} = \frac{Ze^3G_1}{\left(e^2K_1\right)^2 + \left(e^3G_1H_z\right)^2} \tag{18.2.12б}$$

• Коэффициент Зеебека определяется соотношениями $\alpha = \nabla_x(\zeta/e)/\nabla_x T = \nabla_y(\zeta/e)/\nabla_y T$ при $J_x = J_y = 0$. Поскольку мы опять полагаем $H_z = 0$, то любое из выражений (18.2.7а) или (18.2.7б) дает

$$\alpha = \frac{Z}{eT}\left(\frac{K_2}{K_1} - \mu_B\right) \tag{18.2.13}$$

• и 6) Приведенную выше процедуру можно непосредственно обобщить на случай ненулевых полей. Положим $J_x = J_y = \nabla_y T = 0$ в выражении (18.2.7) и исключим $\nabla_y(\zeta/e)$ ли

$\nabla_x(\zeta/e)$ из полученной пары уравнений. Тогда сразу же находим

$\alpha\left(H_z\right) = \frac{\nabla_x(\zeta/e)}{\nabla_x T} = -\frac{Ze^3(K_1\mu_B - K_2)K_1 + Ze^5H_z^2(G_1\mu_B - G_2)G_i}{T\left[(e^2K_1)^2 + (e^3G_1H_z)^2\right]}$,

$N\left(H_z\right) = \frac{\nabla_y(\zeta/e)}{\nabla_x T} = \frac{e^4(K_2G_1 - K_1G_2)}{T_i(e^2K_1)^2 + (e^3G_1H_z)^2\big]}$.

7) Чтобы определить теплопроводность в нулевом поле, положим $J_x = J_y = \nabla_y T = H_z = 0$ и найдем $x_e = -C_x/\nabla_x T$. Применяя граничные условия к выражениям (18.2.7а) и (18.2.10а),

можно исключить из них градиент $\nabla_x(\zeta/e)$ и, таким образом, выразить C_x только через $\nabla_x T$. Это приводит к выражению

$$x = x_l + x_e = x_l + \frac{K_3K_1 - K_2^2}{TK_1} \tag{18.2.16}$$

(x_l - вклад за счет репетки).

8) Плотность носителей зарядов определяется соотношением

$$n = \frac{2}{8\pi^3} \int\limits_0^\infty f_0 d^3\mathbf{k} = \frac{1}{\pi^2} \int\limits_0^\infty f_0 k^2 dk = \frac{1}{3\pi^2} \int\limits_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) k^3 d\varepsilon \tag{18.2.17}$$

последний член в правой части получается интегрированием величины f_0k^2 по частям; член $f_0k^3/3\pi^2$ обращается в нуль при подстановке пределов интегрирования.

в) Чтобы оценить величины, перечисленные в п. «б», введем подвижность $u = e\tau/m$ и воспользуемся соотношением $d\varepsilon/dk = h^2k/m$. Кроме того, воспользуемся приведенным в условиях задачи выражением для времени релаксации $\tau = \tau_0\varepsilon^{r-1/2} = \tau_0(\kappa T)^{r-1/2}xr^{-1/2}$, где $x \equiv \varepsilon/\kappa T$. Затем определим новый интеграл переноса

$$L(g) \equiv \int_0^\infty g(u, H, \varepsilon)k^3(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon \tag{18.2.18}$$

Это позволяет записать следующие выражения:

$$K_i = \frac{1}{3\pi^2 e}L\left(\frac{\varepsilon^{i-1}u}{1+u^2H^2/c^2}\right), \quad G_j = \frac{1}{3\pi^2 e^2 c}L\left(\frac{\varepsilon^{j-1}u^2}{1+u^2I^2/c^2}\right) \tag{18.2.19}$$

Перейдем теперь к пределу исчезающе малого магнитного поля. Подставляя выражения (18.2.19) в рассматриваемом пределе в выражения (18.2.11) - (18.2.17), приходим і результатам, приведенным в табл. 18.2.1.

Таблица 18.2.1
Кинетические коффициенты

$$\left(H_z \to 0; x \equiv \frac{\varepsilon}{kT}, \eta \equiv \frac{\mu}{kT}, \bar{u} \equiv \frac{L(u)}{L(1)}\right)$$

Кинетический коэффициент	Зависимость от L
n	$\frac{1}{3\pi^2}L(1)$
$\sigma(0)$	$\frac{e}{3\pi^2}L(u) = ne\frac{L(u)}{L(1)} = ne\bar{u}$
$R(0)$	$\frac{1}{\text{Zenc}}\frac{L\left(u^2\right)L(1)}{L^2(u)}$
$\alpha(0)$	$\frac{\kappa}{Ze}\left[\frac{L(xu)}{L(u)} - \eta\right]$
$N(0)$	$\frac{n\bar{u}}{ec}L(1)\frac{L(xu)L\left(u^2\right) - L(u)L\left(xu^2\right)}{L^3(u)}$
$x(0)$, вклад электронов	$\frac{\kappa^2 T}{e^2}\sigma(0)\left[\frac{L\left(x^2u\right)}{L(u)} - \frac{L^2(xu)}{L^2(u)}\right]$

Обозначение $L(xu)$ введено для того, чтобы подчеркнуть, что в выражении (18.2.18) мы положили $g = \varepsilon u/\kappa T$, прежде чем производить интегрирование по ε.

В классической статистике, когда - $\eta \gg 1$, имеем - $\partial f_0/\partial\varepsilon \approx (\kappa T)^{-1}e^n e^{-x}$, где $u = (e\tau_0/m)\,(\boldsymbol{\kappa} Tx)^{r-1/2}$, и интеграл переноса $L\left(u^n x^l\right)$ принимает вид

$$L\left(u^n x^l\right) = N_n^c \Gamma\left(l + n\left(r - \frac{1}{2}\right) + \frac{5}{2}\right) \tag{18.2.20а}$$

где $\Gamma(q)$ - гамма-функция $\left(\Gamma = \int_0^\infty e^x x^{q-1}dx\right)$ и

$$N_n^c \equiv \frac{e^\eta}{\hbar^3}(2m\kappa T)^{3/2}\left(\frac{e\tau_0}{m}\right)^n(\kappa T)^{n(r-1/2)} \tag{18.2.20б}$$

С учетом этих равенств и тождества $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$ результаты табл. 18.2.1 перходят в ревультаты, приведеннье в табл. 18.2.2.

Таблица: (???? потом скриншот сделаю оригинала таблицы!)
Кинетические коэффициенты

$$\left(H_z \to 0,\ \text{классическая статнстика},\ \bar{u} \equiv \frac{L(u)}{L(1)}\right)$$

Кинетическии коэффициент
n
$\sigma(0)$
$R(0)$
$\alpha(0)$
$N(0)$
$x(0)$, вклад электронов
Выражение

$$2\left(\frac{2\pi m\kappa T}{h^2}\right)^{3/2}e^\eta$$

$$ne\bar{u} \doteq 16\pi e^2\tau_0(2m)^{1/2}(nT)^{r+1}\frac{e^{\eta}\Gamma(r+2)}{3h^3}$$
$$\frac{1}{Zenc}\cdot\frac{3\sqrt{\pi}\Gamma(2r+3/2)}{4\Gamma^2(r+2)}$$
$$\frac{\kappa}{Ze}(r+2-\eta)$$
$$\frac{n\bar{u}}{ec}\left(\frac{1}{2}-r\right)\cdot\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\frac{\Gamma(2r+3/2)}{\Gamma^2(r+2)}$$

$\frac{\kappa^2}{e^2}T\sigma(0)(r+2)$
Кинетические гоаффициенты

$$\left(H_z\to 0,\ \text{вырожденная статистика},\ \bar{u}\equiv\frac{L(u)}{L(1)_{\tilde{Z}}}\right)$$

Кинетический ноэффициент
n
$\sigma(0)$
$R(0)$
$\alpha(0)$
$N(0)$
$x(0)$,
вклад электронов
Выражение

$$\frac{8\pi}{3h^3}(2mkT)^{3/2}\eta^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8\eta^2}\right)$$
$$\frac{16\pi e^2}{3h^3}(2m)^{1/2}(nT)^{r+1}\tau_0\eta^{r+1}\left[1+\frac{\pi^2 r(r+1)}{6\eta^2}\right]$$
$$\frac{1}{Zenc}\left[1+\frac{\pi^2}{3\eta^2}\left(r-\frac{1}{2}\right)^2\right]$$
$$\frac{\kappa}{Ze}\left[\frac{\pi^2(1+r)}{3\eta}\right]$$
$$\frac{\kappa\bar{u}}{ec}\left[\frac{\pi^2(1/2-r)}{3\eta}\right]$$
$$\frac{\kappa^2 T\sigma(0)}{e^2}\cdot\frac{\pi^2}{3}$$

Кинетически коэффициенты

$$(H_z\to\infty)$$

	Зависимость от L Кинетический коэффициент
$\sigma(\infty)$	$\frac{e}{3\pi^2}\frac{L^2(1)}{L(u^{-1})} = \sigma(0)\frac{L^2(1)}{L(u)L(u^{-1})}$
$R(\infty)$	$\frac{3\pi^2}{\text{ZecL }(1)} = \frac{1}{\text{Zenc}}$
$\alpha(\infty)$	$\frac{\kappa}{Ze}\left[\frac{L(x)}{L(1)} - \eta\right]$
$N(\infty)$	0
$x(\infty)$ вклад электронов	0*

* См. работу [1].

Таблица 18.2.5

	Кинетические коэффициенты ($H_z \to \infty$, классическая статистика)	
	Кинетический коффидиент	Выражение
	$\sigma(\infty)$	$\sigma(0)\frac{(9/16)\pi}{\Gamma(3-r)\Gamma(2+r)}$
$R(\infty)$	$\frac{1}{\text{Zenc}}$	
	$\alpha(\infty)$	$\frac{k}{Ze}\left(\frac{5}{2} - \eta\right)$
	$N(\infty)$	0
	$x(\infty)$, вклад электронов	0

Таблица 18.2.6

	Кинетические коэффициенты ($\text{H}_z \longrightarrow \infty$, вырожденная статистика)	
Кинетический коэффициент	Выражение	
	$\sigma(\infty)$	$\sigma(0)\left[\frac{1-\pi^2(r-1/2)^2}{3\eta^2}\right]$
$R(\infty)$	$\frac{1}{Zenc}$	
	$\alpha(\infty)$	$\frac{n}{2e}\frac{\pi^2}{2n}$
$N(\infty)$	0	
	$x(\infty)$, вклад лектронов	0

Для сильно вырожденных веществ, когда $\eta \gg 1$, удобно воснользоваться так называемым приближением Бете - Зоммерфельда и представить L в виде

$$L\left(u^n x^l\right) = N_n^d \eta^q \left[1 + \frac{1}{6}\pi^2 q(q-1)\eta^{-2} + ...\right] \tag{18.2.21а}$$

где

$$N_n^\alpha \equiv \frac{(2mkT)^{3/2}}{\hbar^3}\left(\frac{e\tau_0}{m}\right)^n (kT)^{n(r-1/2)} \tag{18.2.21б}$$

$$q \equiv l + n\left(r - \frac{1}{2}\right) + \frac{3}{2} \tag{18.2.21 В}$$

Индекс r, характеризующий тип рассеяния, возникает в этих выражениях из-за того, что мы снова использовали соотношение $u = (e\tau_0/m)(\kappa Tx)^{r-1/2}$. Применяя (18.2.21) к результатам, приведенным в табл. 18.2.2, получаем табл. 18.2.3.

г) В пределе очень сильного магнитного поля получаем результаты, приведенные в табл. 18.2.4, где мы применили выражения (18.2.19) для преобразования выражений (18.2.11) - (18.2.17). Используя метод, описанный в п. «в», получим значения вышеуказанных величин в пределе классической статистики. Эти результаты приведены в табл. 18.2.5, а для случая сильного вырождения - в табл. 18.2.6.

18.3.

Задачи 18.3 и 18.4 дают возможность читателю попрактиковаться в оценке определенных кинетичесних коэффидиентов, введенных в задачах 18.1 и 18.2, с использованием результатов измерений, выполненных в стандартных условиях.

а) Однородный изотропный образец, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда с размерами $l_x = 3\text{с}, l_y = 1\text{с}, l_z = 0,5$ см, поддерживается при постоянной температуре и подключен к источнику тока. Через образец в направлении оси x проходит ток 10 m . Выводы, служащие для измерения нап ряжения, расположенные на расстоянии 1,5 см друг от друга, соединены с потенциометром, указывающим разность потенциалов 73 мВ. Вычислить удельное сопротивление и проводимость образда.

б) Образец помещен в магнитное поле 25 кГс, направленно вдоль оси z. При токе 10 mA, проходящем в положительном направлении оси x, разность потендиалов в положительном направлении оси y равна

-85 мкВ. Вычислить величину ноэффициента Холла, подвижность Холла и соответствующуi плотность носителей заряда.

в) Какой проводимостью, p - или n-типа, обладает рассматриваемый образец? Объяснить ответ.

г) Описать источники экспериментальных ошибок и пути их минимизации.

Solution

а) Удельное сопротивление ρ определяется соотношением [см. (18.1.10)]:

$$\rho = \frac{R_s A}{L} = -\frac{U_x}{I_x}\frac{l_y l_z}{L} \tag{18.3.1}$$

где $A = l_y l_z$ - площадь поперечного сечения, перпендикулярного направлению тока, $-U_x$ - падение напряжения вдоль оси x между выводами для измерения напряжения, L - расстояние между этими выводами, I_x - ток и R_s - полное измеренное сопротивление части образца, имеющей размеры L, l_y, l_z. Заметим, что величина l_x не входит в расчеты. Все используемые размеры изображены на фиг. 18.1.1. Подставляя значения $L = 1,5$ cm, $l_y = 1$c, $l_z = 0,5$ cm, $l_x = 0,010$ А п $U_x = 0,073$ В, получаем

$$\rho = 2,4\text{ОМ} \cdot \text{Cm}, \quad \sigma = \rho^{-1} = 0,42\text{ОМ}^{-1} \cdot \text{ cm}^{-1} \tag{18.3.2}$$

б) Коэффициент Холла R определяется соотношением [см. (18.1.3)]

$$\nabla_y \left(\frac{\zeta}{e}\right) \equiv V_y = H_z R J_x \tag{18.3.3}$$

где $\nabla_y(\zeta/e) \cong V_y$-отнесенный к единице заряда электрона градиент электрохимического потенциала ζ, возникающий в стационарном состоянии при разомкнутой в направлении y цепи, когда вдоль оси x течет ток плотностью J_x, а вдоль оси z приложено магнитное поле H_z. Запишем теперь $V_y = -U_y/l_y$, где $-U_y$ - падение напряжения вдоль оси y (фиг. 18.1.1), и положим $J_x = I_x/l_y l_z$. Подставляя в (18.3.3) и перегруппировывая члены, получаем

$$R = \frac{l_z\,(-U_y)}{I_x H_z} \tag{18.3.4}$$

Подставляя численные значения $l_z = 0,5$ см, $U_y = -0,000085\times$ $\times 10^8$ ед. СГСМ, $I_x = 0,010 \cdot 10^{-1}$ ед. СГСМ и $H = 25000$ Гс в приведенную выше формулу и переходя в систему СИ, получаем для коэффициента Холла

$$|R| = 17\text{c}^3 \cdot \text{ Кл}^{-1} \tag{18.3.5}$$

Применяя этот результат в выражении $|R| = 1/ne$, где n - плотность носителей, и учитывая, что $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл, находим

$$n = \frac{1}{|R|e} = 3,7 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3} \tag{18.3.6}$$

Подвижность $\bar{u}$ вычисляется с помощью соотнопения $\sigma = ne\bar{u}$, $|R| = 1/$ ne, откуда
$\bar{u} = R\sigma = 17 \quad \text{cm}^3 \cdot$ Кл $^{-1} \times 0,42 \quad \text{O}^{-1} \cdot \text{ cm}^{-1} = 7,1 \quad \text{cm}^2 \cdot \text{ B}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$.

в) При положительных I_x и H_z величина U_y отрицательна; это показывает, что потендиал в точке A на фиг. 18.1.1 больше, чем в точке B, и что электрическое поле внутри образца направлено по оси y. Поэтому при стационарных условиях избыточный положительный заряд накапливается в точке A, а избыточный отрицательный заряд - в точке B. Но, согласно формуле Лоренда, сила, действующая на носитель заряда, не зависит от его знака и описывается выражением $\mathbf{F} = \mathbf{I} \times \mathbf{H}/c = I_x H_z/c = -F_y$. Если образец относится к n-типу, лектроны будут двигаться в направлении поверхности A (фиг. 18.1.1); если образец относится к p-типу, в этом направлении будут двигаться дырки. Последнее положение согласуется с результатами наблюдений, показывающими, что положительные заряды собираются на поверхности A. Таким образом, можно сделать вывод, что образец относится к p-типу.

Покажем, что этот результат согласуется с определением (18.3.3) величины R. В случае однородного образца при постоянной температуре имеем $\nabla_y(\zeta/e) = -\nabla_y \varphi_s \equiv -U_y/l_y$, где φ_s - электростатический потенциал. Так как $U_y < 0$ в условиях эксперимента, градиент $\nabla_y(\zeta/e) > 0$; более того, п H_z, и J_x положительны по определению. Поэтому соотношение (18.3.3) показывает, что $R > 0$; это согласуется с нашим заключением.

г) Помимо предположения об однородности и изотронности вещества, молчаливо подразумевается справедливость следующих предположений:

• Предполагается, что напряжение разомкнутой депи U_y вознинает только за счет холловской разности потенциалов и что отсутствуют погрешности, обусловленные неточным определением положения точек замера напряжения (они не лежат на линии равного потендиала) или связанные с наличием термо-э. д. с. Чтобы свести к минимуму ошибки, обусловленные этими причинами, удобно производить измерения U_y при двух направлениях тока и магнитных полей - положительном и отрицательном. При соответствующем усреднении результатов эти погрешности почти полностью исключаются.

• Мы считаем справедливой формулу $n = 1/|R|e$; это допустимо только в том случае, когда проводимость твердого тела создается носителями одной зоны. Более общий случай, когда проводимость обусловливается носителями нескольких зон, рассматривается в задаче 19.6. Более того, приведенная выше формула применима к однозонным моделям только в пределе сильных магнитных полей; более тщательный анализ показывает, что $n = A/|R|e$, причем отклонение коэффидиента A от единицы может достигать 20% в предельных случаях. Для вычислений, требующих большой точности, этот множитель должен быть принят во внимание.

• Рассматриваются стационарные условия.

18.4. а) Однородный изотропный образец имеет форму прямоугольного параллелепипеда длиной $l = 0,8$ см, шириной $w = 0,2$ см и толщиной $t = 0,1$ см. Медно-константановые термопары, подключенные к образцу, показывают температуру 273,1 К на одном конде и 278,4 К на другом. Когда потенциометр подключюается к медным выводам термопар, он показывает разность потендиалов $0,104$mВ. Для компенсации отрицательный контакт потенциометра должен быть присоединен к холодному конду образда. Чему равен коффициент Зеебека для образца? Каким типом проводимости, п или p, обладает образец?

б) Обсудить три источника экспериментальных ошнбок при измерениях такого рода и способы их устранения. Какие дополнительные предположения сделаны относительно этих измерений?

в) Описанный выше образец помещен в поперечное магнитное поле 30000Гс, направленное параллельно толщине образда t. Термопары регистрируют разность температур в 4 К вдоль положительного направления длины l. Потендиометр, присоединенный к проводам, укрепленным поперек образца на расстоянии w, показывает разность потенциалов $-0,036$mВ. Какова величина коэффициента Нернста для образда?

г) Кратко описать несколько источников погрешностей в рассмотренном выше эксперименте.

Solution

а) Для однородных изотропных веществ коэффициент Зеебека определяется соотношением [см. (18.1.4)]

$$\nabla_x \left(\frac{\xi}{e}\right) \equiv V_x = \alpha \nabla_x T \tag{18.4.1}$$

где в обозначениях задачи 18.1V_x - градиент электрохимического потенциала на единицу заряда, а $\nabla_x T$ - градиент температуры вдоль длины образца. Примем приближженно, что $\nabla_x T = \Delta_x T/l$ и $V_x = -U_x/l$, где $\Delta_x T$ - разность температур на концах образца и U_x - соответствующая разность потендиалов. Тогда соотношение (18.4.1) можно зашисать в виде

$$\alpha = -\frac{U_x}{\Delta_x T} \tag{18.4.2}$$

Подставляя значения $\Delta_x T = 278,4 \text{ К} - 273,1 \text{ К} = 5,3$ К и $U_x = 104$ мкВ, находим

$$\alpha = -\frac{104}{5,3} \approx -20 \text{ m}\kappa\text{В/К} \tag{18.4.3}$$

Так как холодный конец образда присоединен к отрицательной клемме потендиометра, то $\alpha < 0$ и материал образда относится к n-типу.

б) Чтобы избежать погрешностей в измерении температуры, обусловленных краевыми эффектами, следует укреплять термопары не на концах образца. Кроме того, вместо одного измерения U_x при одном значении $\Delta_x T$ следует взять набор значений U_x, соответствующих различным значениям $\Delta_x T$, и затем вычислить α по тангенсу угла наклона кривой, изображажщей эту зависимость. Этот метод позволяет обойти трудности, которые возникают, если вследствие несовершенства эксперимента U_x не обращается в нуль при $\Delta_x T = 0$. На значение α, полученное указанным выше способом, влияют и проводники, которые служат выводами; этот вопрос обсуждается более подробно в нескольких работах [4,1]. Если α_x и α_L представляют собой соответственно коффициенты Зеебека для исследуемого образда и проводников при средней температуре $275,7\kappa$, то $\alpha = \alpha_x - \alpha_L$, откуда $\alpha_x = \alpha + \alpha_L$. Для медных выводов величина $\alpha_L \approx 2$ мкВ К^{-1}; таким образом, эта поправка ни в коей мере не является пренебрежимо малой.

Другие допущения указаны в условиях задачи. Вещество образца предполагается изотропным и однородным; это позволяет использовать соотношение (18.4.1) и приближение (18.4.2). Далее, предполагается, что в двух направлениях, перпендикулярдых градиенту температуры, выполняются «изотермические» условия.

в) Коффидиент Нернста определяется соотншением [см. (18.1.5)]

$$N = \frac{\nabla_y(\zeta/e)}{H_z \nabla_x T} = -\frac{U_y/w}{H_z \Delta_x T/l} \tag{18.4.4}$$

Подставляя значения $U_y = -36$ мкВ $= -36 \cdot 10^2$ ед. СГСМ, $\Delta_x T = 4$ К, $w = 0,2$ cm, $l = 0,8$ cm, $H_z =$ 30000Гс, получаем коэффициент Нернста

$$N = 0,12 \text{ ед. СГСМ } \cdot \Gamma\text{с}^{-1} \cdot \text{ К}^{-1} = 0,12 \cdot 10^{-8} \text{ В} \cdot \Gamma\text{с}^{-1} \cdot \text{ К}^{-1} \tag{18.4.5}$$

г) Эффекты, обсужкдавшиеся в п. «б», меняются в том отношении, что в рассматриваемом случае «изотермические» условия существуют только в направлении, параллельном внешнему магнитному полю. Другой источник экспериментальных погрешностей связан с неточным расположением точек замера напряжения по ширине образца, что приводит к ошибкам в измеренных значениях напряжения. Меняя местами $\nabla_x T$ и (или) H_z, а затем беря соответствующее среднее значение, можно устранить эту погрешность.

18.5. В настоящей задаче рассматривается соотношение между электронными вкладами в теплопроводность и электропроводность металла. В соответствии с последней строкой табл. 18.2.1$x(0) = \left(\kappa^2 T/e^2\right) \mathscr{L}\sigma(0)$. Прямая пропорциональная зависимость между x и σ известна под названием закона Видемана - Франца, а входя щий в нее коэффициент называется числом Лоренца. [Введенное здесь обозначение $\mathscr{L}$ не надо смешивать с обозначением L, использованным в задаче 18.2 для интеграла переноса (18.2.18).] Число $\mathscr{L}$ равно величине, стоящей в квадратных скобках в последней строке табл. 18.2.1.

а) Определить число Лоренца $\mathscr{L}$ в нулевом приближении в случае сильно вырожденного металла (модель Зоммерфельда).

б) Вычислить электронный вклад при 300 K в полную теплопроводность металла (модель Зоммерфельда), удельное сопротивление которого при этой температуре равно $5,01 \cdot 10^{-6}$ Ом·см.

в) Показать, что величина $\mathscr{L}$, определенная в п. «б», имеет размерность Вт $\cdot \mathrm{K}^{-1} \cdot$ см $^{-1}$.

Solution

а) Для сильно вырожденного вещества число Лоренца является универсальной постоянной, опредешяемой соотношением (см. последнною строку табл. 18.2.3)

$$\mathscr{L} = \frac{k^2 \pi^2}{3e^2} \tag{18.5.1}$$

Подставляя значения фундаментальных постоянных, находим

$$\mathscr{L} = 2,45 \cdot 10^6 \text{ эрг }^2 \cdot \text{ K}^{-2} \cdot \text{ Кл }^{-2} \tag{18.5.2}$$

б) Так как

$$x_e = \mathscr{L} T \sigma = \frac{\mathscr{L} T}{\rho} \tag{18.5.3}$$

то подстановка значения (18.5.2) для $\mathscr{L}$, а также значений температуры п удельного сопротивления, указанных в условиях, дает

$$x_e = 1,46 \cdot 10^{14} \text{ эрг }^2 \cdot \text{ K}^{-1} \cdot \text{OM}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{KJ}^{-2}, \tag{18.5.4a}$$

$$= 1,46\text{BT} \cdot \text{ K}^{-1} \cdot \text{cM}^{-1}. \tag{18.5.46} \tag{18.5.46}$$

в) В выражении (18.5.4а) мы использовали единицы, получающиеся при прямой подстановке общепринятых размерностей величин κ, e, T и σ. Разделим теперь числитель и знаменатель выражения (18.5.4а) на с ^{2} (квадрат секунды). В результате получаем следующую размерность:

$$\left(\text{ эрг } \cdot \text{c}^{-1} \right)^2 \cdot \left(\text{KJ}^2 \cdot \text{c}^{-1} \right)^{-2} \cdot \text{OM}^{-1} \cdot \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ K}^{-1}$$

Так как

$$1 \text{ эрг } \cdot \text{c}^{-1} = 10^{-7} \quad \text{Дж } \cdot \text{c}^{-1} = 10^{-7} \quad \text{Вт}$$

II так как

$$1\kappa^2 \cdot c^{-2} \cdot \text{OM}^{-1} = 1 \text{ A}^2 \cdot \text{OM} = 1 \text{ Вт},$$

мы видим, что

$$1 \text{ эрг }^2 \cdot \text{ K }^{-2} \cdot \text{O}^{-1} = 10^{-14} \text{ Вт},$$

откуда получаем непосредственно размерность (18.5.4б).

18.6. Познакомимся теперь более подробно с тем, какую информацию может дать определение коффидиентов Зеебека и Нернста (см. задачу 18.1). Для простоты примем, что выполняются все условия, предполагавшиеся при составлении табл. 18.2.3.

а) Коэффициент Зеебека для сильно вырожденного металла равен - 7,1 мкВ $\cdot \kappa^{-1}$ при 77,8 K при условиях, когда преобладает рассеяние на акустических модах. Определить уровень Ферми для этого вещества.

б) Выяснить природу уровня Ферми, вычисленного в п. «а». Кратно описать основные предпосылки, принятые при численной оценке уровня Ферми.

в) Тот же металл помещен в очень сильное магнитное поле. Пренебрегая эффектами квантования и

любыми изменениями энергии Ферми под действием поля, опять определить кодффициент Зеебека и оценить степень расхождения.
г) Вычислить изотермическое напряжение, возникающее поперек образца (в направлении y), помещенного в магнитное поле напряженностью 10000Гс, направленное вдоль оси z. Температура двух концов образда по оси x поддерживается соответственно на уровне 302 и 298 K . Дрейфовая подвижность равна 12000 $\text{см}^2 \cdot \ \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; размеры образца: $l_x = 8$ мм, $l_y = 1\text{m}, l_z = 1,5\text{m}$.

Solution

а) В соответствии с моделью Зоммерфельда (задача 18.2) коэффициент Зеебека связан с уровнем Ферми μ соотношением [1,5] (см. также четвертую строку табл. 18.2.3 при $r = 0$)

$$\alpha = \pm \frac{\pi^2 \kappa^2 T}{3e\mu} \tag{18.6.1}$$

Разрешая это выражение относительно μ и подставляя численные значения $// = 86,4$ мкВ $\cdot \text{K}^{-1}, \kappa = 8,62 \cdot 10^{-5}$ эВ $\cdot, T = 77,8$ K, $\alpha = -7,1$ мкВК κ^{-1}, получаем

$$\mu = 0,27 \text{ В} \tag{18.6.2}$$

б) Величина μ, определяемая соотношением (18.6.1), есть уровень Ферми, отсчитываемый от соответствующей границы зоны $\mathscr{E}_B$. Для веществ n-типа величина $\mathscr{C}_B$ представляет собой границу зоны проводимости; для веществ p-типа она представляет собой границу валентной зоны.

Соотношение (18.6.1) применимо только в случае сильно вырожденного электронного (или дырочного) газа. Поэтому приведенная выше оценка пригодна только в том случае, когда уровень Ферми лежит внутри простой зоны обычного вида, причем проводимость обусловливается связанными с этой зоной носителями заряда. Кроме того, главным механизмом рассеяния считается рассеяние на акустических фононах, т. е. $r = 0$ в задаче 18.2, п. «в».
в) В пределе очень сильного магнитного поля и для модели, рассмотренной в п. «б», соотношение (18.6.1) должно быть видоизменено следующим образом (см. третью строку табл. 18.2.6):

$$\alpha = \pm \frac{\pi^2 \kappa^2 T}{2e\mu} \tag{18.6.3}$$

Подставляя значения, приведенные в п. «а», и $\mu = 0,27$ эВ, получаем

$$\alpha = -11 \text{ мкВ } \cdot \kappa^{-1} \tag{18.6.4}$$

Этот результат в 3/2 раза больше соответствующего результата в нулевом магнитном поле.
г) Поперечное напряжение, возникающее за счет эффекта Нернста, определяется соотношением [см. (18.1.5)]

$$\nabla_y \left(\frac{\zeta}{e} \right) = N H_z \nabla_x T \tag{18.6.5}$$

Предполагая, что вещество является однородным и изотропным, это соотношение можно привести к виду

$$-U_y = N H_z \Delta_x T \frac{l_y}{l_x} \tag{18.6.6}$$

Будем преднолагать, что мы работаем в области слабых магнитных полей, что имеет место сильное вырождение и в переносе участвуют носители только из одной зоны стандартного вида и что преобладат рассеяние на акустических фононах. Тогда поэффипиент Нернста можно записать в виде (см. пятую строку табл. 18.2.3 при $r = 0$)

$$N = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi^2}{3} \right) \left(\frac{k}{e} \right) \left(\frac{kT}{\mu} \right) \frac{\bar{u}}{c}, \tag{18.6.7}$$

где $\bar{u}$ - дрейфовая подвижность и μ - уровень Ферми, отсчитываемый от соответствующей границы зоны.

Для удобства воспользуемся системой единид СГСМ. Подставим следующие значения:

$$\kappa/\varepsilon = 86,4\kappa\text{В} \cdot \ \text{K}^{-1} = 8,64 \cdot 10^3 \text{ ед. СГСМ } \cdot \text{K}^{-1},$$
$$\bar{u}/c = 12 \cdot 10^3 \text{с}^2 \cdot \ \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 1,2 \cdot 10^{-4} \ \text{см}^2 \cdot \text{ ед. } \text{С}^{-1}\text{СМ}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$
$$\kappa T = 0,0259 \text{ эВ для } T = 300 \text{ K},$$
$$\mu = 0,27 \text{ g (предполагается, что сдвиг уровня Ферми между}$$

78 п 300 K пренебрежимо мал).
Это дает

$$N = 0,16 \text{ см}^2 \cdot \text{ К}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \tag{18.6.8}$$

Подставляя это значение, а также величины $\Delta_x T = 4$ К, $l_y/l_x = 1/8$ в (18.6.6), получаем

$$-U_y = 8,1 \cdot 10^2 \text{ ед. СГСМ } = 8,1 \cdot 10^{-6} \text{ В} = 8,1 \text{ мкВ}. \tag{18.6.9}$$

Следует заметить, что соотношение (18.6.7) имеет ограниченную применимость, так как поле можно считать слабым, только пока $\bar{u}H/c < 1$. В нашем случае $\bar{u}H/c = 1,2$, но можно считать, что выполненные вычисления позволяют получить достаточно хорошее приближение первого порядка.

18.7. Цель настоящей задачи - познакомить читателя с общей линейной термодинамикой необратимых процессов в приложении к рассмотрению токов и потоков тепла в твердом теле.

На основе довольно общих соображений можно показать, что если в твердом теле существует градиент темдературы ∇T и градиент электрохимического потенциала на единицу заряда, равный $\nabla(\zeta/e) \equiv \mathbf{V}$, то в нем возникают шотоки нтропии $\mathbf{J}_S$ и электрического заряда (плотность тока) J. В рассмотренном выше случае $T\mathbf{J}_S = \mathbf{C} + \alpha\mathbf{J}$, где, как и прежде, $\mathbf{C}$ обозначает поток тепла и α - коэффициент Зеебека для образда. Следует отметить, что в отсутствие тока величины $T\mathbf{J}_S$ и $\mathbf{C}$ совдадают.

Обычно предполагают, что $T\mathbf{J}_S$ и $\mathbf{J}$ линейно зависят от $\mathbf{V}$ и ∇T, поэтому можно использовать соотношения вида $TJ_S = A\nabla T + B\mathbf{V}, \mathbf{J} = C\nabla T + D\mathbf{V}$, где A, B, C, D - постоянные. Однако эти соотношения можно упростить, используя так называемую теорему взаимности Онсагера; в приложении к данному случаю эта теорема гласит, что если заменить ∇T на $\nabla(1/T)$ и $\mathbf{V}$ на V/T, то уравнения, описывающие реакцию именно на эти термодинамические «силы», имеют вид

$$T\mathbf{J}_S = L_{11}\nabla\frac{1}{T} + \frac{L_{12}}{T}\mathbf{V} \tag{18.7.1}$$

$$\mathbf{J} = L_{21}\nabla\frac{1}{T} + \frac{L_{22}}{T}\mathbf{V} \tag{18.7.2}$$

где коэффициенты L_{12} и L_{21} идентичны. Приведенные выше уравнения служат основой дальнейших исследований.

Используя приведенные выше уравнения:

а) показать, как различные коффициенты L_{ij} можно выразить через кинетические коэффициенты, являющиеся экспериментально наблюдаемыми величинами;

б) переписать феноменологические уравнения, содержащие различные L_{ij}, заменяя эти коэффициенты кинетическими коэффициентами.

Solution

а) При постоянной температуре в случае однородного вещества имеем $\mathbf{J} = (L_{22}/T)\,\mathbf{V} = (L_{22}/T)\,\mathbf{E}$ [см. (18.1.9)]. Эта связь между J и E представляет собой формулировку закона Ома; следова См. гл. 25 п 28. См. также работы [6, 1].

тельно,

$$\frac{L_{22}}{T} = \sigma, \quad \text{илии} \quad L_{22} = T\sigma \tag{18.7.3}$$

где σ - удельная проводимость изотропной среды.

В отсутствие результирующего тока из (18.7.2) имеем ($L_{21} = L_{12}$)

$$\mathbf{V} = -\frac{TL_{21}}{L_{22}}\nabla\frac{1}{T} = \frac{L_{21}}{L_{22}T}\nabla T \tag{18.7.4}$$

Коэффициент Зеебека α при $\mathbf{J} = 0$ определяется соотношением $\mathbf{V} = \alpha\nabla T$ [см. (18.1.4)]; сравнение с соотношениями (18.7.4) и (18.7.3) показывает, что

$$L_{21} = L_{12} = T^2\alpha\sigma! \tag{18.7.5}$$

Теплопроводность x определяется уравнением [см, (18.1.6)] $T\mathbf{J}_S = -x\nabla T = xT^2\nabla(1/T)$ с учетом дополнительного условия $\mathbf{J} = 0$. Используя последнее условие, мы можем подставить вместо V в уравнение (18.7.1) выражение (18.7.4); это дает

$$T\mathbf{J}_S = \left(L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}}\right)\nabla\frac{1}{T} = xT^2\nabla\frac{1}{T} \tag{18.7.6}$$

Используя результаты (18.7.3) и (18.7.5), находим

$$L_{11} = T^2\left(\chi + T\alpha^2\sigma\right) \tag{18.7.7}$$

б) Подставляя выражения (18.7.3), (18.7.5) и (18.7.7) в (18.7.1) и (18.7.2), получаем

$$T\mathbf{J}_S = T^2\left(\chi + T\alpha^2\sigma\right)\nabla\frac{1}{T} + T^2\alpha\sigma\frac{\mathbf{v}}{T} \tag{18.7.8}$$

$$\mathbf{J} = T^2\alpha\sigma\nabla\frac{1}{T} + T\sigma\frac{\mathbf{v}}{T} \tag{18.7.9}$$

или

$$\mathbf{J}_S = -\left(\frac{\alpha}{T} + \alpha^2\sigma\right)\nabla T + \alpha\sigma\mathbf{V} \tag{18.7.10}$$

$$|\mathbf{J} = -\alpha\sigma\nabla T + \sigma\mathbf{V} \tag{18.7.11}$$

18.8. В настоящей задаче мы рассмотрим явления передоса в твердых телах, в которых электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне одновременно принимают участие в продессах проводимости. В дальнейшем индексы $i = 1$ и $i = 2$ относятся соответственно к дыркам или электронам; кроме того, предполагаготся выполненными условия стационарности, так что величины $\mathbf{V} = \nabla(\zeta/e)$ и ∇T одинаковы для носителей зарядов в каждой из зон. Кроме того, предполагается, что можно выполнить все упрощения, с помощью которых получены результаты табл. 18.2.3 (модель Зоммерфельда).
а) Выразить полные значения σ, α, χ через плотности, ффективные массы и подвижности носителей в каждой из двух зон, считая, что число носителей в каждой зоне достаточно для того, чтобы статистика была сильно вырожденной, и предполагая, что для обоих типов носителей преобладает рассеяние на акустических модах. Использовать результаты, приведенные в табл. 18.2.3.
б) Применить рассуждения п. «а» к металлу с «зеркально-симметричными» зонами.

Solution

а) Применим уравнения (18.7.10) и (18.7.11) к каждой зове по отдельности. Обозначим эти зоны верхними и нижними индексами 1 и 2 соответственно. Тогда в обозначениях задачи 18.7 имеем

$$\mathbf{J}_S^{(i)} = -\left(\frac{x_i}{T} + \alpha_i^2\sigma_i\right)\nabla T + \alpha_i\sigma_i\mathbf{V} \quad (i = 1, 2) \tag{18.8.1}$$

$$\mathbf{J}^{(i)} = -\alpha_i\sigma_i\nabla T + \sigma_i\mathbf{V} \quad (i = 1, 2) \tag{18.8.2}$$

В силу предположения о стационарности можно считать, что градиенты от T и ζ/e имеют одинаковые значения в каждой зоне. В силу аддитивности потоков получаем

$$\mathbf{J}_\mathcal{S} = \mathbf{J}^{(1)} + \mathbf{J}_S^{(2)} = -\frac{\varkappa_1 + \varkappa_2}{T}\nabla T - \left(\alpha_1^2\sigma_1 + \alpha_2^2\sigma_2\right)\nabla T + \left(\alpha_1\sigma_1 + \alpha_2\sigma_2\right)\mathbf{V} \tag{18.8.3}$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}^{(1)} + \mathbf{J}^{(2)} = -\left(\alpha_1\sigma_1 + \alpha_2\sigma_2\right)\nabla T + \left(\sigma_1 + \sigma_2\right)\mathbf{V} \tag{18.8.4}$$

В случае $T = 0$ для однородных веществ имеем (см. задачу 18.7)

$$\mathbf{J} = \left(\sigma_1 + \sigma_2\right)\mathbf{V} = \left(\sigma_1 + \sigma_2\right)\mathbf{E} \tag{18.8.5}$$

Это выражение представляет собой закон Ома для системы с проводимостью

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \tag{18.8.6}$$

При $\mathbf{J} = 0$ соотношение (18.8.4) принимает вид

$$\mathbf{V} = \frac{\alpha_1\sigma_1 + \alpha_2\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2}\nabla T \tag{18.8.7}$$

Используя определение $\mathrm{V} = \alpha\nabla T$ и учитывая (18.8.6), находим

$$\alpha = \frac{\alpha_1\sigma_1 + \alpha_2\sigma_2}{\sigma} \tag{18.8.8}$$

Коффициент теплопроводности определяется из соотношения $T\mathbf{J}_S = -\varkappa\nabla T$ при $\mathbf{J} = 0$. Имея в виду то последнее соотношение, мы можем, используя (18.8.7), исключить V из соотноше ния (18.8.3). Это дат

$$T\mathbf{J}_S = -\left[(\varkappa_1 + x_2) + T\left(\alpha_1^2\sigma_1 + \alpha_2^2\sigma_2\right) - T\frac{\left(\alpha_1\sigma_1 + \alpha_2\sigma_2\right)^2}{\sigma}\right]\nabla T \tag{18.8.9}$$

В сочетании с выражением (18.8.8) отсюда имеем

$$x = x_1 + x_2 + T^2\left(\alpha_1^2\sigma_1 + \alpha_2^2\sigma_2 - \alpha^2\sigma\right) \tag{18.8.10}$$

Используя (18.8.6), это выражение можно представить в виде

$$x = x_1 + x_2 + T\frac{\sigma_1\sigma_2}{\sigma}\left(\alpha_1 - \alpha_2\right)^2 \tag{18.8.11}$$

В действительности полученное выражение строго корректно только для электронных вкладов в теплопроводность. Поэтому для нахождения полной теплопроводности мы должны добавить к (18.8.11) вклад за счет решетки. Для двух рассматриваемых зон напишем теперь специальные соотношения

$$\sigma_i = n_i e u_i (j = 1, 2) \tag{18.8.12}$$

где u_i - дрейфовая подвижность носителей и n_i - их плотность в зоне i. Коэффициент Зеебека для вырожденного электронного газа в зоне стандартного вида онисывается выражением (см. табл. 18.2.3)

$$\alpha_i = \frac{Z_i\pi^2 n^2 T}{3e\mu_i} \tag{18.8.13}$$

где μ_i - положение уровня Ферми относительно границы валентной зоны ($i = 1$) или границы зоны проводимости ($i = 2$), $Z_1 = 1$ и $Z_2 = -1$ и где мы положили $r = 0$.

Вместо μ_i подставим выражение, справедливое для сильно вырожденного электронного газа в зоне обычного вида (см. табл. 18.2.3; членом порядка η^{-2} препебрегаем):

$$\mu_i = \frac{h^2}{2m_i}\left(\frac{3n_i}{8\pi}\right)^{2/3} \tag{18.8.14}$$

здесь m_i - эффективная масса носителей в i-й зоне. Тогда

$$\alpha_i = \frac{2Z_i\kappa^2 T m_i}{3e\hbar^2}\left(\frac{\pi}{3n_i}\right)^{2/3} \tag{18.8.15}$$

где $\hbar \equiv h/2\pi$. Наконец, для определения электронного вклада в теплопроводность воспользуемся законом Видемана - Франца (см. задачу 18.5):

$$x_i = \frac{\kappa^2\pi^2}{3e^2}T\sigma_i = \frac{\kappa^2\pi^2 T n_i u_i}{3e} \tag{18.8.16}$$

Подставляя выражения (18.8.12), (18.8.15), (18.8.16) в (18.8.6), (18.8.8), (18.8.11) и упрощая, получаем следующие результаты:

$$\sigma = e\left(n_1u_1 + n_2u_2\right) \tag{18.8.17}$$

$$\alpha = \frac{2}{3}\frac{\kappa^2 T}{\hbar^2 e}\left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3}\left[\frac{n_1^{1/3}m_1u_1 - n_2^{1/3}m_2u_2}{n_1u_1 + n_2u_2}\right]$$

$$x = \frac{x^2T}{e}\frac{\pi^2}{3}\left(n_1u_1 + n_2u_2\right) + \frac{4}{9}\frac{\kappa^4T^3}{e\hbar^4}\left(\frac{\pi^4}{3}\right)^{4/3}\frac{\left(u_1u_2\right)\left(m_1n_2^{2/3} + m_2n_1^{2/3}\right)^2}{\left(n_1n_2\right)^{1/3}\left(n_1u_1 + n_2u_2\right)} \tag{18.8.18}$$

б) Рассмотрим теперь особо случай зеркально-симметричных зон, где $n_1 = n_2 = n', m_1 = m_2 = m', u_1 = u_2 = u'$. Выражения (18.8.17) - (18.8.19) тогда упрощаются:

$$\sigma = 2n'eu' \tag{18.8.20}$$

$$\alpha = 0 \tag{18.8.21}$$

$$\varkappa = \frac{\kappa^2 T}{e}\frac{2\pi^2}{3}n'u' + \frac{8}{9}\frac{\kappa^4T^3}{e\hbar^4}\left(\frac{\pi}{3}\right)^{4/3}\frac{\left(m'\right)^2u'}{\left(n'\right)^{1/3}} \tag{18.8.22}$$

18.9. До сих пор при рассмотрении теории переноса мы использовали спедиальные приближжения, которые позволили нам получить окончательные результаты в замкнутой аналитической форме. В задачах 18.9 - 18.11 освещается более общий подход к предмету. Ниже используется основная модель, описанная в задаче 18.2. Главное отличие от задачи 18.2 состоит в том, что мы не вычисляем интегралы переноса в различных предельных случаях.

а) Выразить электропроводность вещества с одной зоной стандартного вида через интегралы, используемые в статистике Ферми - Дирака. Считать, что в настоящем случае применимо приближение времени релаксации и что магнитное поле отсутствует.

б) Выразить коэффициенты Зеебека вещества через те же величины, что и в п. «а». Показать, что измерение этого коэффициента позволяет определить положение уровня Ферми относительно соответствующей границы зоны.

в) Кратко описать, чем настоящий подход отличается от подхода задачи 18.2.

Solution

а) Используя стандартный] анализ [7, 8, 1] и соображения, с помощью которых было получено выражение (18.2.11), можно найти для электропроводности следующее выражение:

$$\sigma = e^2 K_1^0 \tag{18.9.1}$$

где K_1^0 - интеграл переноса, определяемый выражением (18.2.8а) при $H_z = \omega = 0$. Поэтому

$$K_i^0 \equiv -\frac{4}{3h^2} \int \varepsilon^{i-1} \tau k^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dk} d\varepsilon \tag{18.9.2}$$

Как иI в задаче 18.2, введем соотношение

$$\tau = \tau_0 \varepsilon^{r-1/2} \tag{18.9.3}$$

а также выражение (18.2.2) для f_0. Тогда

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{\exp[(\varepsilon - \mu)/\kappa T]]}{\{1 + \exp[(\varepsilon - \mu)/\kappa T]\}^2 \kappa T} \tag{18.9.4}$$

Необходимо также определить зависимость величины ε от k; для зон обычного тиша функдиональное соотношение имеет вид

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{18.9.5}$$

где m - эффективная масса носителей в зоне; в изучаемом случае та величина является постоянной. Подстановка выражений (18.9.3) - (18.9.5) в формулы (18.9.1), (18.9.2) дает

$$\sigma = \frac{16\pi e^2 \sqrt{2m}}{3h^3} (kT)^{r+1} \tau_0 \int_0^\infty \frac{x^{r+1} e^{x-\eta}}{(1 + e^{x-\eta})^2} dx \tag{18.9.6}$$

где мы также произвели замену переменных $x \equiv \varepsilon/kT, \eta \equiv \equiv \mu/\kappa T$. Интеграл в правой части можно взять по частям:

$$\int_0^\infty \frac{x^{r+1} e^{x-\eta}}{(1 + e^{x-\eta})^2} dx = (r+1) \int_0^\infty \frac{x^r}{1 + e^{x-\eta}} dx \equiv (r+1) F_r(\eta) \tag{18.9.7}$$

где интеграл, обозначенный F_r, носит название инпеграла Ферми - Дирака. Численные оценки интеграла F_r имеются в литературе. С учетом соотношения (18.9.7) можно написать

$$\sigma = \frac{16\pi e^2 \sqrt{2m}}{3h^3} \tau_0 (kT)^{r+1} (r+1) F_r(\eta) \tag{18.9.8}$$

б) Коэффициент Зеебека можно выразить через интегралы пе реноса следующим образом [7, 1] [см. (18.2.13)]:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left(\frac{K_2}{rTK_1} - \eta \right) \tag{18.9.9}$$

При подстановке выражений (18.9.3)—(18.9.7) получаем

$$\alpha = \pm \frac{\kappa}{e} \left[\frac{(r+2) F_{r+1}(\eta)}{(r+1) F_r(\eta)} - \eta \right] \tag{18.9.10}$$

Соотношение (18.9.10) явно показывает, что величина зависит только от η; когда величина r задана, измерение величины $\propto$ служит для экспериментального определения значения η.
в) В данном случае $H = 0$; кроме того, интеграл переносж K_i^q (18.9.2) не был выражен через подвижность, как это было
сделано в задаче 18.2, п. «в», где были введены соответствующие интегралы $L\left(x^l u^n\right)$. В результате мы можем выразить σ и α (а также и x) исключительно через интеграл F_r, определенный соотножением (18.9.7), не содержащим u (ε). Таблицы интегралов $F_r(\eta)$ содержатся в литературе, поэтому с помощью $F_r(\eta)$ легче выполнить расчеты, чем с помощью интегралов L.
18.10. а) Используя интегралы переноса для изотропных веществ с зоной стандартного вида, показать, что проводимость при наличии слабого магнитного шоля H зависит от величины поля H^2, и установить, при каких условиях выполняется это приближение.
б) Применить вышеизложенное к случаю сильно вырожденного лектронного газа. Получить выражение для проводимости в присутствии магнитного поля и связать его с более общим рассмотрением задачи.
в) Определить магнитосопротивление в приближении п. «б».

Solution

а) Согласно обобщению [1, 8] теории, с помощью которой было получено выражение (18.9.6) [см. также (18.2.8а)], проводимость изотропного вещества в магнитном поле описывается выражением

$$\sigma = \frac{16\pi e^2\sqrt{2m}}{3h^3}(\kappa T)^{r+1}\tau_0 \int\limits_0^\infty \frac{x^{r+1}}{1+\omega^2\tau^2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)dx \tag{18.10.1}$$

где использованы обозначения задачи 18.9. Здесь $\omega \equiv \pm eH/mc$, где H - внешнее магнитное поле и - скорость света. Далее, $f_0 = 1/\left[1+\exp\left(x-\eta_B\right)\right]$ - функция распределения Ферми Дирака п $x \equiv \varepsilon/kT$ - приведенная энергия. Предполагается, что вещество имеет зону стандартного вида. При $\tau = \tau_0\varepsilon^{r-1/2}$ и для $(\omega\tau)^2 \ll 1$ можно аппроксимировать выражение (18.10.1), полагая

$$\frac{1}{1+\omega^2\tau^2} \approx 1-\omega^2\tau_0^2(\kappa T)^{2r-1}x^{2r-1}$$

п записывая для удобства

$$\sigma = C\int\limits_0^\infty h(x)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)dx \tag{18.10.2}$$

где

$$C \equiv \frac{16\pi e^2\sqrt{2m}(\kappa T)^{r+1}\tau_0}{3h^3} \tag{18.10.3}$$

I

$$h(x) \equiv x^{r+1}\left[1 \multimap \omega^2\tau_0^2(\kappa T)^{2r-1}x^{2r-1}\right] \tag{18.10.4}$$

Подстановка выражения (18.10.4) в (18.10.2) показывает, что мы можем написать

$$\sigma = C\left[\int\limits_-^\infty x^{r+1}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)dx - \left(\frac{eH\tau_0}{mc}\right)^2(\kappa T)^{2r-1}\int\limits_0^\infty x^{3r}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right)dx\right] \tag{18.10.5}$$

где первый член представляет собой проводимость в нулевом магнитном поле, а второй представляет собой поправку первого порядна в случае, когда $\omega^2\tau^2 \ll 1$. Заметим, что σ меняется пропорционально H^2.

б) Для сильно вырожденного электронного газа производная $(-\partial f_n/\partial x)$ приближается к δ-функции Дирака. Соответственно заменим выражение (18.10.2) приближением Бете - Зоммерфельда

$$\sigma = Ch\left(\eta_B\right) + \frac{C\pi^2}{6}\frac{\partial^2 h\left(\eta_B\right)}{\partial x^2} \tag{18.10.6}$$

где η_B - деленная на κT энергия Ферми, отсчитываемая от соответствующего края зоны. Подставляя в выражение (18.10.6) выражение (18.10.4), получаем

$$\begin{aligned}\sigma(H) =& C\eta_B^{r+1}\left[1-\omega^2\tau_0^2(kT)^{2r-1}\eta_B^{2r-1}\right]+\\ &+\frac{1}{6}C\pi^2\left[r(r+1)\eta_B^{r-1}-\omega^2\tau_0^2(\kappa T)^{2r-1}\cdot 3r(3r-1)\eta_B^{3r-2}\right]=\\ =& C\eta_B^{r+1}\left\{\left[1+\left(\frac{1}{6}\pi^2\right)r(r+1)\eta_B^{-2}\right]-\right.\\ &\left.-\omega^2\tau_0^2(kT)^{2r-1}\eta_B^{2r-1}\left[1+\left(\frac{1}{6}\pi^2\right)\cdot 3r(3r-1)\eta_B^{-2}\right]\right\}\cdot(18.1\end{aligned} \tag{18.10.7}$$

Заметим, что в этом выражении только множитель ω зависит от H. Выражение (18.10.7) является обобщением выражения (18.10.5) на случай сильно вырожденного электронного газа.

При $\omega = H \equiv 0$ вместо выражения (18.10.7) получаем

$$\sigma(0) = C\eta_B^{r+1}\left[1+\left(\frac{1}{6}\pi^2\right)r(r+1)\eta_B^{-2}\right] \tag{18.10.8}$$

что представляет собой обобщение выражения (18.9.8) на случай сильно вырожденного электронного газа.

в) Магнитосопротивление определяется соотношением

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} = \frac{\sigma(0) - \sigma(H)}{\sigma(\bar{H})}$$

подставляя стода (18.10.7) и (18.10.8), находим
$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} =$

$$= \frac{C\eta_B^{3r}\omega^2\tau_0^2(kT)^{2r-1}\left[1 + \frac{\pi^2}{6}\cdot 3r(3r-1)\eta_B^{-2}\right]}{C\eta_B^{r+1}\left\{\left[1 + \frac{\pi^2}{6}r(r+1)\eta_B^{-2}\right] - \omega^2\tau_0^2(kT)^{2r-1}\eta_B^{2r-1}\left[1 + \frac{\pi^2}{6}\cdot 3r(3r-1)\eta_B^{-2}\right]\right\}} \tag{18.10.9}$$

При исходном предположении второй член в знаменателе мал по сравнению с первым. Так как нам нужно сохранить только qлены порядка ω^2, мы можем опустить второй член в знаменателе и упростить выражение (18.10.9):

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \omega^2\tau_0^2(\kappa T)^{2r-1}\eta_B^{2r-1}\frac{1 + \left(\pi^2/6\right)\cdot 3r(3r-1)\eta_B^{-2}}{1 + (\pi^2/6)\, r(r+1)\eta_B^{-2}} \tag{18.10.10}$$

Выражение (18.10.10) показывает, что, пока выполняется основное предположение $\omega^2\tau^2 \ll 1$, магнитосопротивление параболически возрастает при увеличении ω или H.
18.11. Путем исследования потока энергии показать, что если * $(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ - энергия, связанная с волновым вектором этектрона $\mathbf{k}$ в точке $\mathbf{r}$, то энергия, связанная с соответствующей дыркой, равна $-\mathscr{E}(-\mathbf{k}, \mathbf{r})$.

Решепие

Задачу можнно решить путем определения скорости переноса энергии в группе электронов с волновыми векторами, лежащими в области от $\mathbf{k}$ до $\mathbf{k} + d^3\mathbf{k}$:

$$\mathbf{J}_\varepsilon(\mathbf{k}) = \mathscr{E}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\mathbf{v}_n(\mathbf{k})\frac{f_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})}{4\pi^3}d^3\mathbf{k} \tag{18.11.1}$$

Здесь $f_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})d^3\mathbf{k}/\left(4\pi^3\right)$ - плотность электронов в точке $\mathbf{r}$, волновые векторы которых лежат в области $d^3\mathbf{k}$ вблизи $\mathbf{k}$. Полная энерхия $(\mathbf{8}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ электрона может быть записана в виде

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \mathscr{E}_\mathfrak{c}(\mathbf{r}) + \varepsilon_n(\mathbf{k}) \tag{18.11.2}$$

где $\mathscr{E}_c$ - нижняя граница зоны и ε_n - энергия электрона, отсчитываемая от $\mathscr{E}_c$. Скорость этих электронов описывается обычным выражением [1, 8]:

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \hbar^{-1}\nabla_\mathbf{k}\varepsilon_n(\mathbf{k}) \tag{18.11.3}$$

Следует заметить, что $\mathscr{E}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \mathscr{E}(-\mathbf{k}, \mathbf{r}), \varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(-\mathbf{k})$ - четные функции волнового вектора, тогда как $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}_n(-\mathbf{k})$ - нечетная функция $\mathbf{k}$.
Рассмотрим теперь поток полной энергии, полученный из (18.11.1), а именно

$$\mathbf{J}_E = \frac{1}{4\pi^3\hbar}\int\limits_b \mathscr{E}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\nabla_\mathbf{k}\left[\varepsilon_n(\mathbf{k})\right] f_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})d^3\mathbf{k} \tag{18.11.4}$$

и вычтем из него величину

$$\frac{1}{4\pi^3\hbar}\int\limits_b \mathscr{E}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\nabla_\mathbf{k}\left[\varepsilon_n(\mathbf{k})\right] d^3\mathbf{k} = 0 \tag{18.11.5}$$

тоторая обращается в нуль, так как $\mathscr{E}$ является четной функцией $\mathbf{k}$, а ее производная нечетна по k. Имеем теперь

$$\mathbf{J}_E = \frac{1}{4\pi^3\hbar}\int\limits_b -\mathscr{E}(\mathbf{k}, \mathbf{r})\nabla_\mathbf{k}\left[\varepsilon_n(\mathbf{k})\right]\left[1 - f_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})\right] d^3\mathbf{k}\cdot \tag{18.11.6}$$

На этом этапе важно связать зависимость различных функций от $\mathbf{k}_s$ с их зависимостью от - k. Поэтому перепишем выражение (18.11.2) в виде

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \mathscr{E}(-\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \mathscr{E}_v(\mathbf{r}) - \varepsilon_p(-\mathbf{k}) \tag{18.11.7}$$

где $\mathscr{E}_v$ — верхняя гранида той же зоны и ε_p - энер гия электронов относительно $\mathscr{E}_v$. Сравнение с выражением (18.11.2) показывает, что

$$\varepsilon_p(\mathbf{k}) = \varepsilon_p(-\mathbf{k}) = \mathscr{E}_v(\mathbf{r}) - \mathscr{E}_c(\mathbf{r}) - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \tag{18.11.8}$$

Отсюда теперь следует, что

$$\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon_p(\mathbf{k}) = -\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon_n(\mathbf{k}) = -\nabla_{-\mathbf{k}}\varepsilon_p(-\mathbf{k}) \tag{18.11.9}$$

где стоящий справа член получается из стоящего в левой части при подстановке $\varepsilon_p(-\mathbf{k})$ для $\varepsilon_p(\mathbf{k})$ и $-\nabla_{-\mathbf{k}}$ для $\nabla_{\mathbf{k}}$. Наконец, исследуем нову оо функцию распределения, определя емую соотношением

$$f_p(-\mathbf{k},\mathbf{r}) \equiv 1 - f_n(\mathbf{k},\mathbf{r}) \tag{18.11.10}$$

Подставляя выражения (18.11.7), (18.11.9), (18.11.10) в (18.11.6), находим для шотока энергии

$$\mathbf{J}_E = \frac{1}{4\pi^3\hbar}\int\limits_b -\mathscr{E}(-\mathbf{k},\mathbf{r})\left[-\nabla_{-\mathbf{k}}\varepsilon_p(-\mathbf{k})\right] f_p(-\mathbf{k},\mathbf{r})d^3(-\mathbf{k}) \tag{18.11.11}$$

Осуществляя последний шаг, мы заменили интеграл

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_x dk_x dk_y dk_z$$

на

$$-\iiint_{+\infty}^{-\infty}\int d\left(-k_x\right) d\left(-k_y\right) d\left(-k_z\right)$$

и затем поменяли пределы интегрирования, чтобы получить

$$\iiint_{-\infty}^{\infty}\int d\left(-k_x\right) d\left(-k_y\right) d\left(-k_z\right)$$

Поскольку интегрирование всегда выполняется в направлении возрастания значений деременной интегрирования, эта процедура позволяет нам заменить $\int\limits_b d^3\mathbf{k}$ на $\int\limits_b d^3(-\mathbf{k})$.

Исследование показывает, что исходное выражение (18.11.4) для $\mathbf{J}_E$ может быть представлено в виде (18.11.11), где интегрирование по положительным k заменено интегрированием по отрицательным k. Далее, функция распределения $f_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$ заполненных состояний с различными k заменяется функцией распределения $f_p(-\mathbf{k},\mathbf{r})$ по незаполнендым состояниям [см. уравнение (18.11.10)] с различными - k. Функция распределения по скоростям для электронов заменяется функцией, содержащей величины, связанные с - k. Наконец, как видно из (18.11.8), «кинетическая» энергия $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ заменяется отріцательной «кинетической» энергией $-\varepsilon_p(-\mathbf{k})$.

Изложенное выше позволяет сделать важный вывод, заключающийся в том, что суммирование вкладов всех электронов в перенос энергии в заданной зоне можно заменить суммированием по дырочным состояниям в той же зоне. Однако сравнение выражений (18.11.1) и (18.11.4) показывает, что в этом случае величина $\mathscr{E}(\mathbf{k},\mathbf{r})$ должна быть заменена на $-\mathscr{E}(-\mathbf{k},r)$. Иначе говоря, полная энергия, связанная с дыркой, должна иметь обратный знак по сравнению с энергией, связанной с электроном. Кроме того, поскольку вектор $\mathbf{k}$ в выражении (18.11.4) превращается в $-\mathbf{k}$ в выражении (18.11.11), импульс свободных дырок - $\mathbf{k}$ отридателен, тогда как импульс свободных электронов $+\hbar\mathbf{k}$ положителен.

Цитированная литература

• Harman T. C., Honig J. M., Thermoelectric and Thermomagnetics Effects and Applications, New York, 1967.
• Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 3d ed., New York, 1966. (Имеется перевод: Ч. Киттель, Введение в физину твердого тела, М., 1963.)
• Blakemore J. S., Solid State Physics, Philadelphia, 1969, p. 157.
• Domenicali C. A., Rev. Mod. Phys., 26, 237 (1954).
• Cusack N., The Electrical and Magnetic Properties of Solids, London, 1958.
• Fitts D. D., Non-equilibrium Thermodynamics, New York, 1962, Ch. 3.
• Wilson A. H., The Theory of Metals, Cambridge, 1954.
• Putley E. H., The Hall Effect and Related Phenomena, London, 1960.

13.31 Problems on Transport in Semiconductors

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

19.0. Чтобы войти в курс основных концепций, необходимых при решении задач настоящей главы, читателю рекомендуется ознакомиться с задачами 16.1, 16.5, 18.0, 18.1 и 18.2. Кроме того, при решении задач настоящей главы могут оказаться полезными следующие краткие пояснения и комментарии.

Полупроводники, как и металлы, характеризуются частично заполненными энергетическими зонами. Однако в металлах стенень заполнения настолько велика, что при решении задач

статистической термодинамики или теории переноса должна быть использована квантовая статистика (вырожденная, пли фермиевская). Ниже уровня Ферми лежат одна или более зон, так что даже при абсолютном нуле температуры металл остается проводником (во многих случаях при низких температурах возникает состояние сверхпроводимости). Напротив, степень заполнения энергетических зон полупроводников может быть столь малой, что в задачах равновесной статистической термодинамини (см. задачу 16.5) или теории переноса превосходным первым приближением может служить классическая статистика. В этом случае уровень Ферми лежит внутри запрещенной зоны, так что при температуре, равной абсолютному нулю, все зоны либо полностью заполнены, либо совершенно пусты; поэтому при температуре 0 К вещество является дилектриком.

Будем различать примесные (несобственные) полупроводники (задача 16.5) и полупроводники с собственной проводимостью (задача 16.1) при температуре Т. В примесном полупроводнике ширина запрещенной зоны, отделяющей почти заполненную зону от почти пустой, значительно больше κT, тогда как в полупроводнике с собственной проводимостью она сравнима с кТ. В первом случае вещество было бы изолятором, если бы не влияние примесей (неизбежно присутствующих в любом веществе), играющих роль источника электронов или дырок. Механизм, при помощи которого это происходит, рассматривается в задаче 19.1,

где на элментарном примере показано также, что носители заряда генерируются примесными центрами при очень низких температурах. Говорят, что примесный полупроводник относится к n-типу, если примеси обусловливанот появление электронов в самой низкой незаполненной зоне, называемой зоной проводимости, и что он относится к p-типу, если примеси порождают дырки в самой верхней заполненной зоне, называемой валентной зоной. Полупроводник называется компенсированныл, если оба типа примесей присутствуют примерно в одинаковых концентрациях.

Когда величина κT сравнима с шириной запрещенной зоны, становится возможным процесс теплового переброса электронов пз верхней части валентной зоны в нижнюю часть зоны проводимости. Как уже подробно обсуждалось в задаче 18.11 (см. такя задачу 19.4), пустоты, оставшиеся в валентной зоне, могут рассматриваться как дырки. Поэтому полупроводник с собственной проводимостью следует считать веществом, в котором одновременно присутствуют носители заряда двух сортов. Некоторые из вышеизложенных кондепций уже обсуждались в связи с задачами гл. 16.

В последугоцем изложении будут рассматриваться только зоны объчнго вида: энергия ε, отсчитываемая от границы зоны, квадратично зависит от волнового вектора k:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{19.0.1}$$

тде m - эффективная масса носителя заряда в решетке (см. введение к гл. 18). Далее, мы предполагаем, что формализм времени релаксации (см. 18.0 и 18.2) может быть использован и в задачах этой главы.

Определешие различных кинетических коэффициентов дано в задаче 18.1

В задаче 19.7 рассматриваются полупроводники совершенно иного типа. В этом случае перекрытие орбиталей достаточно мало по сравнению с расстояниями между атомами в репетке, поэтому уже нельзя пользоваться представлением об энергетических зонах и считать, что носители заряда могут свободно двигаться внутри решетки. В первом приближении скорее следует считать, что носители покоятся в определенных узлах решетки, и для того, чтобы они могли преодолеть энергетический барьер, отделяющий данный узел от эквивалентного соседнего узла, необходима определенная энергия активации ε_a. Вещества, в которых проводимость обусловлена процессами диффузионного типа, называются веществами с прыжковым механизмом проводимости. Для того чтобы такой механизм был возможен, в веществе, конечно, должны существовать как избыточные носители, так и соответствуюшие незадолненные узлы.

19.1. В настоящей задаче рассматриваются продессы, в результате которых носители зарядов переходят с примесных уровней в соответствующие зоны.

а) Показать с помощью качественных рассуждений, что присутствие примесей мышьяка в германии превращает этот материал в несобственный полупроводник n-типа. Показать, каким образом для оценки энергии, необходимой для генерации свободно движущихся носителей зарядов, можно использовать модель атома водорода.

б) Оценить, в какой области температур следует ожидать полной ионизации донорных примесей в германии. Указать, ограничиваясь моделью атома водорода, какие факторы изменяют эту область в решетках других полупроводников, например Si, InSb илiи ZnTe .

в) С помощыю качественных рассуждений показать, что присутствие примесей галлия превращает германий в примесный полупроводник p-типа. Показать, что для оденки нергии, необходимой для существования свободных дырок в валентной зоне, можно использовать модель атома водорода.

Solution

а) Мышьяк имеет на один валентный электрон больше, чем германий. Соответственно у каждого атома мышьяка, попавшего путем замещения в решетку германия, сохраняется один избыточный электрон, который не соответствует схеме связей в основной решетке. При низких температурах избыточные электроны остаются локализованными в соответствующих примесных центрах. При

0

• J. M. Honig, Department of Chemistry, Purdue University, Lafayette, Indiana,

достаточно высоких температурах происходит отрыв этих электронов; в результате они переходят в нергетические состояния, лежащие в пределах зоны проводимости, и свободно движутся внутри решетки. Отрыв символически можно описать уравнением $As \rightarrow As^+ + e^-$, которое аналогично уравнению ионизации атома водорода, внедренного в германиевую решетку. Примеси, генерирующие свободные электроны в зоне проводимости, чазываются донорными примесями.

В этой очень простой модели энергия, необходимая для освобождения электрона из примесного узла, определяется формулой Вора

$$\varepsilon_i = \frac{m_n e^4}{2\hbar^2 \varkappa^2} \tag{19.1.1}$$

где e - заряд электрона, $\hbar \equiv h/2\pi, h$ - постоянная Планка, m_n - эффективная масса свободного электрона в германии $(m_n \approx 0,25m_0), m_0$ - масса покоя электрона в вакууме и $x \approx 16$ диэлектрическая проницаемость решетки. Поэтому можно написать

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{\text{H}} \frac{m_n}{m_0} \frac{1}{x^2} \tag{19.1.2}$$

где $\varepsilon_H (\approx 13,6$ эВ) - энергия понизации атома водорода. Очевидно, что $\varepsilon_i/\varepsilon_{\text{H}} \approx \approx^{1/4} \times^{1/256} = 1/1024$, откуда для энергии ионизации As в Ge получаем.

$$\varepsilon_i \approx 0,013 \text{ эВ} \tag{19.1.3}$$

б) В грубой модели, используемой в настоящей задаче, мы не делаем различия между разными понами примеси в решетке германия. Таким образом, принимается, что все они характеризуются энергией ионизации в пределах от 0,01 до 0,02 эВ, как это установлено экспериментально для широкого класса примесей. Эти энергии соответствуют области температур $100 - 200$ K. Можно ожидать, что в указанной области большая часть примесных центров ионизована. При переходе к другим типам решеток величины m_n и x изменяются, и область температур, при которых происходит полная ионизация, также оказывается иной. Область температуры, в которой все примеси в основном ионизованы, но собственная проводимость еще не возникла, называется областью обеднения.

в) Галлий имеет на один валентный электрон меньше, чем германий; поэтому, когда атом галлия путем замещения внедряется в репетку германия, в схеме связей основной решетки остается одна вакансия в расчете на атом Ga. При низких температурах каждая вакансия остается вблизи соответствующей примеси, но при повышенных температурах вакансия может заполниться электронами с соседних связей. При таком процессе вакантный узел перемещается в точку, в которой находился электрон, заняшний его место. Затем другие лектроны могут переместиться к месту расположения перемещенной вакансии; в результате вакансия снова перемещается в противоположном электронам направлении. Как было показано в задаче 18.11, отсутствие электрона в «море» окружающих электронов можно рассматривать как положительно заряженную частицу, называемую дыркой. Такой процесс символически онисывается уравнением $Ga \rightarrow Ga^- + e^+$, где e^+соответствует дырке, а Ga^-- примесному узлу с одним лишним электроном сверх нормального набора из трех. Интуитивно ясно, что этот процесс подобен иочизации атома «антиводорода», внедренного в решетку германия, с образованием аитипротона и дырки. Следовательно, в этом случае опять применимы соотношения (19.1.1) и (19.1.3) с заменой m_n на m_p. Примеси, создающие дырки в валентных зонах, называются анцепторными примесями.

19.2. а) Преобразовать стандартный интеграл переноса K_i, определенный выражением (18.2.8а), для случая нулевого магнитного поля, зон стандартного вида и классической статистики. Получить выражение для K_i через среднюю длину свободного пробега и индекс типа рассеяния r, введенный в задач 18.2, п. «в».

б) Используя интеграл переноса, найденный в п. «а», выразить проводимость σ твердого тела через 1) энергию Ферми и 2) плотность носитлей зарядов.

в) Используя выражения для интеграла переноса K_i, полученные в п. «а», найти выражение дляя коэффициента Зеебека α.

Solution

а) По условию задачи

$$\omega \equiv 0, \quad \tau = \frac{l}{v} = \frac{l\hbar}{d\varepsilon/dk}, \quad k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}$$

здесь l - средняя длина свободного пробега, $v \equiv (1/\hbar)(d\varepsilon/d/)$ скорость носителя, волновой вектор которого равен $\mathbf{k}, m$ - эффективная масса, ε - энергия и $\hbar \equiv h/2\pi$, где h - постоянная Планка. Тогда выражение (18.2.8а) принимает вид

$$K_i = -\frac{16\pi mm}{3\hbar^3} \int\limits_0^\infty \varepsilon^i l \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \tag{19.2.1}$$

Запишем теперь $l = l_0 \varepsilon^r$ [это соответствует ормулировке $\tau = \tau_0 \varepsilon^{r-1/2}$ в задаче 18.2, п. «в»] и $f_0 \approx e^{(\mu-\varepsilon)/\kappa T}$; причем в и μ отсчитываются от соответствующей границы зоны, x - постоянная Больцмана и T - температура. Тогда

$$K_i = \frac{16\pi m l_0}{3h^3 KT} e^{\mu/\hbar T} \int\limits_0^\infty \varepsilon^{i+r} e^{-\varepsilon/\kappa T} d\varepsilon \tag{19.2.2}$$

Интеграл в этом выражении сходится к значенино $(kT)^{i+r+1} \times \times \Gamma(i+r+1)$, где Γ - обычная гамма-функция. Таким образом,

$$K_i = 16\pi m l_0 (kT)^{r+1} \Gamma(r+1+i) \frac{e^{\mu/kT}}{3h^3}. \tag{19.2.3}$$

б) 1. В нулевом магнитном поле в соответствии с (18.2.11) имеем $\sigma = e^2 K_1$. Используя (19.2.3), получаем

$$\sigma = 16\pi m e^2 l_0 (kT)^{r+1} \Gamma(r+2) \frac{e^{\mu/\kappa T}}{3h^3}. \tag{19.2.4}$$

• Теперь можно исключить экспоненциальный член из выражения (19.2.4), используя первую строку табл. 18.2.2 или выражение (16.5.3); это дает

$$\sigma = 4 n l_0 e^2 (\kappa T)^r \frac{\Gamma(r+2)}{3(2\pi m \kappa T)^{1/2}} \tag{19.2.5}$$

в) В соответствии с (18.2.13) $\alpha = (Z/eT)(K_2/K_1 - \mu)$, где $Z = \pm 1$. При подстановке выражения (19.2.3) получаем

$$\alpha = \frac{Z}{eT}\left[\kappa T \frac{\Gamma(r+3)}{\Gamma(r+2)} - \mu\right] = Z\frac{k}{e}\left(r + 2 - \frac{\mu}{\kappa T}\right) \tag{19.2.6}$$

19.3. а) Используя соображения, приведнные в задаче 16.5, получить выражение для плотности электронов n_n, перешедших с донорных примесей в зону проводимости примесного полупроводника при температуре T. Предполагая, что применима классическая статистика и что зоны имеют стандартную форму, выразить окончательный результат через плотность доноров N_d, плотность акцепторов N_a, эффективную массу m_n перешедших электронов и необходимую для перехода энергию активации ε_d. Для простоты положить $r = 0$.
б) Используя результаты п. «а», выразить проводимость б примесного полупроводника n-типа через указанные выше параметры и через параметр τ_0, введенный в табл. 18.2.2.

Solution

а) Согласно общчной статистической теории [1, 2] примесных уровней в полупроводниках, вероятность того, что данный уровень занят носителем заряда, описывается выражением

$$f = \frac{1}{1 + g_n \exp\left[(\varepsilon_d - \mu_c)//T\right]} \equiv \frac{\Delta_{\text{3 an}}}{\Delta} \tag{19.3.1}$$

В приведенном выражении $\mu_c \equiv \zeta - \varepsilon_c$ - уровень Ферми, ε_d - энергия ионизации доноров, отсчитываемая от границы зоны проводимости (см. задачу 19.1), п g_n - статистический вес, равный 1/2 для электронов ($g_p = 2$ для дырок). В правой части величина $\Delta \equiv \equiv N_d - N_a$ есть полное число донорных дентров в единице объема, занятых электронами при $T = 0$ K, и $\Delta_{\text{зап}}$ - та же величина для $T > 0$, а N_d и N_a - нлотности донорных и акцепторчых примесей. Пусть величина $\Delta_+ = \Delta - \Delta_{\text{зап}}$ представляет собой полную плотность ионизованных донорных центров. Рассмотрим отношение $\Delta_+ n_n / \Delta_{\text{зап}}$, где n_n - плотность носителей заряда в зоне проводимости. Представим эту величину в виде $(\Delta_+/\Delta)\, n_n / (\Delta_{\text{зап}}/\Delta)$, подставим вместо n_n выражение (16.5.3) и воспользуемся выражением (19.3.1) в предельном случае $-\mu_c/\kappa T \gg 1$. Так как $n_n = \Delta_+$, находим

$$\frac{\Delta_+ n_n}{\Delta_{\text{Зап}}} = \frac{n_n^2}{\Delta - n_n} = 2 g_n \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{kT}\right) \tag{19.3.2}$$

При $\kappa T \ll \varepsilon_d$ отсюда следует, что $n_n \ll \Delta$; тогда получаем

$$n_n = \left[2 g_n (N_d - N_a)\right]^{1/2} \left(\frac{2\pi m_n \kappa T}{h^2}\right)^{3/4} \exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{2\kappa T}\right) \tag{19.3.3}$$

б) С помощью первой и второй строк в табл. 18.2.2 можно исключить e^η из выражения для коэффициента электропроводности, выразив его через плотность носителей заряда

$$\sigma(0) \equiv \sigma = \frac{4 e^2 \tau_0 n_n}{3 m_n (\pi \kappa T)^{1/2}} \quad (r = 0) \tag{19.3.4}$$

Подставляя тенперь вместо n_n выражение (19.3.3) и упрощая, находим искомое соотношепие

$$\sigma = \frac{4}{3}\left(\frac{2}{m_n}\right)^{1/2} \frac{e^2\tau_0}{h^{3/2}} \left[2g_n\left(N_d - N_a\right)\right]^{1/2} (2\pi mkT)^{1/4} \exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{2kT}\right) \tag{19.3.5}$$

19.4. Изучим теперь электропроводность полупроводников с собственной проводимостью.
а) Вывести выражение для коэффициента электропроводности σ полупроводника с собственной проводимостью через аффективные массы (m_n, m_p), подвижности (u_n, u_p) и ширину запрещенной зоны (ε_g) при условии, что можно пренебречь несобственной проводимостью, обусловленной примесными дентрами. Предположить, что в рассматриваемом случае справедлива классическая статистика и что зоны имеют стандартную форму.
б) Исходя из результатов, полученных в п. «а», показать, каким образом по наблюдаемому изменению б с температурой можно определить ширину запрещенной зоны полупроводника с собственной проводимостью.
в) Предполагая, что вещество электрически нейтрально, вывести общее выражение для коаффициента электропроводности полупроводника, в котором электроны и дыркп в сравнимых количествах принимают участие в процессе проводимости; выразить результат через плотности доноров и акцепторов. Считать температуру такой, что большая часть примесей лонизована. При каких условиях это выражение сводится к полученному в п. «а»?
г) Распространить результат п. «в» на область температур, предшествующую той, в которой начинает чувствоваться влияние собственных характеристик полупроводнина, т. е. на область обеднения. Кратко пояснить зависимость проводимости от температуры для этого класса веществ.

Solution

Как показано в задаче 16.5, произведение плотности электронов в зоне проводимости на плотность дырок в валентной зоне определяется выражением (16.1.12). В используемых здесь несколько иных обозначениях это выражение имеет вид

$$n_i \equiv (n_n n_p)^{1/2} = N_c N_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2\kappa T}\right) \tag{19.4.1}$$

где $\varepsilon_g \equiv \varepsilon_c - \varepsilon_v$ - щирина запрещенной зоны. В рассматриваемой задаче может быть использовано выражение (16.5.3) или первая и вторая строки табл. 18.2.2; соответственно мы можем написать

$$N_c \equiv 2\left(\frac{2\pi m_n xT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{19.4.2a}$$

$$N_0 \equiv 2\left(\frac{2\pi m_p \kappa T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{19.4.26}$$

где использованы те же обозначения, что и в задачах 19.2 и 19.3. Тогда имеем

$$n_i = (n_n n_p)^{1/2} = 2\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} (m_n m_p)^{3/4} \exp\left(-\frac{\varepsilon g}{2kT}\right) \tag{19.4.3}$$

а) Для вещества с собственной проводимостью $n_n = n_p \equiv n_i$; следовательно, шроводимость образца, обусловленная дырками в валентной зоне и электронами в зоне проводимости, опщсвается выражением

$$\sigma = n_n e u_n + n_p e u_p = n_i e\left(u_n + u_p\right) =$$
$$= 2e\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} (m_n m_p)^{3/4} \left(u_n + u_p\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2kT}\right) \tag{19.4.4}$$

где u - подвижность носителя.
б) Если пзменепиями величины $T^{3/2}\left(u_n + u_p\right)$ с температурой можно пренебречь по сравнению с соответствующими изменениями экспоненциального члена, то график зависимости $\ln\sigma$ от $1/T$ представляет собой прямую линию с наклоном $-\varepsilon_g/2\kappa$.
в) Будем исходить из уравнения электронейтральности:

$$n_p - n_n + N_d - N_a + n_p' - n_n' = 0 \tag{19.4.5}$$

Здесь n_p' и n_n' - плотности дырок и электронов, связанных с соответствующими примесями, и N_d и N_a - плотности донорных и акцепторных центров. В соответствии с условиями задачи величинами n_p' п n_n' можно пренебречь по с равнению с N_a и N_d. Заменяя n_p на n_i^2/n_n в упрощенном уравнении электронейтральности и разрешая его относительно n_n, получаем

$$n_n = \frac{1}{2}\left(N_d - N_a\right) + \left[\frac{1}{4}\left(N_d - N_a\right)^2 + n_i^2\right]^{1/2} \tag{19.4.6}$$

Аналогично можно показать, что

$$n_p = \frac{1}{2}(N_a - N_d) + \left[\frac{1}{4}(N_a - N_d)^2 + n_i^2\right]^{1/2} \tag{19.4.7}$$

где n_i определяется выражением (19.4.3).
Тогда проводимость, обусловленная наличием электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, задается соотношением

$$\boldsymbol{\sigma} = n_n e u_n + n_p e u_p = e u_p' (b n_n + n_p) \tag{19.4.8}$$

где u_n и u_n - подвижности и $b \equiv u_n/u_p$. Подставляя выражения (19.4.6) и (19.4.7), находим

$$\sigma = e u_p \left\{\frac{1}{2}(b-1)(N_d - N_a) + (b+1)\left[\frac{1}{4}(N_d - N_a)^2 + n_i^2\right]^{1/2}\right\} \tag{19.4.9}$$

При $N_d = N_a$ это выражение переходит в (19.4.4).
г) В области обеднения $n_i \ll |N_d - N_a|$ и выражение (19.4.9) принимает вид

$$\sigma \approx (N_d - N_a)\, b e u_p = (N_d - N_a)\, e u_n \tag{19.4.10}$$

В этом приближении величина б зависит от температуры так же, как и u_n; плотность носителей заряда фактически равна постоянной величине $(N_d - N_a)$. В этом состоит существенное отличие от случаев, рассмотренных в предыдущих пунктах, где плотность носителей заряда заметно менялась с температурой.
19.5. Рассмотрим термоэлектрические явлепия в полупроводниках с собственной и примесной проводимостью.
а) Найти коэффициент Зеебека α_n для примесного полупроводника n-типа, выразив его через плотность носителей заряда n. Выразить тот же коэффициент через плотности донорных и акцепторных примесных центров N_d, N_a. Выполнить те же расчеты для примесного полупроводника p-типа. При этом предшолагать справдливость классической статистики и считать, что зоны имеют стандартную форму.
б) Показать, каким образом из данных относительно зависимости α_n или α_p от температуры можно определить энергию ионизации ε_d вли ε_a, необходимую для образования свободных дырок или электронов.
в) Получить выраяение для коэфициента Зеебека α_n для примесного полупроводника n-типа в области обеднения. Fiак коэффициент α_n зависит от температуры в этой области?
г) Вывести выражение для коэффициента Зеебека α для полупроводника с почти собственной проводимостью в зависимости от соответствующих параметров зон, эффективных масс, плотностей и подвижностей носителей в обеих зонах. Распространить результат на случай полупроводника с собственной проводимостью.
д) ак можно определить ширину запрещенной зоны по изменению α в зависимости от температуры?

Solution

а) При данных, указанных в условиях задачи, удобно использовать четвертую строку табл. 18.2.2 или выражение (19.2.6). Подставляя выражение из первой строки табл. 18.2.2, чтобы 32-0386
исключить $\mu_c/\kappa T \equiv \eta$, получаем

$$\alpha_n = -\frac{\kappa}{e}\left[r + 2 - \ln\frac{n_n h^3}{2(2\pi m_n k T)^{3/2}}\right] \tag{19.5.1}$$

где все обозначения определены в задачах 19.2 и 19.3. Используя (19.3.3), это выражение можно представить в виде

$$\alpha_n = -\frac{\kappa}{e}\left\{r + 2 + \frac{\varepsilon_d}{2kT} + \frac{3}{4}\ln T - \ln\frac{\left[h^3 g_n (N_d - N_a)/2\right]^{1/2}}{(2\pi m_n)^{3/4}}\right\} \tag{19.5.2}$$

Для дырок полагаем $\eta \equiv (\varepsilon_v - \zeta)\kappa T \equiv \mu_v/\kappa T$ и действуем аналогично Это дает

$$\alpha_p = \frac{\boldsymbol{x}}{e}\left[r + 2 - \ln\frac{n_p h^3}{2(2\pi m_p k T)^{3/2}}\right] \tag{19.5.3}$$

$$\alpha_p = \frac{\kappa}{e}\left\{r + 2 + \frac{\varepsilon_a}{2kT} + \frac{3}{4}\ln T - \ln\frac{\left[h^3 g_p (N_a - N_d)/2\right]^{1/2}}{(2\pi m_p k)^{3/4}}\right\} \tag{19.5.4}$$

б) При обычных условиях член $\varepsilon_c/2\kappa T$ или $\varepsilon_a/2\kappa T$ превосходит член $3/4 \ln T$; следовательно, в первом приближении график зависимости $-\alpha_n$ или α_p от $1/T$ представляет собой прямую линию с наклоном $\varepsilon_d/2\kappa$

или $\varepsilon_a/2\kappa$ соответственно.
в) Очевидно, что в области обеднения $n_n = N_d - N_a$; тот же самый результат получается из выражения (19.4.6), если пренебречь n_i^2 по с равнению с $(N_d - N_a)^2/4$. Подставляя этот результат в (19.5.1), получаем выражение

$$\alpha_n = -\frac{\kappa}{e}\left\{r + 2 - \ln\frac{(N_d - N_a)\,h^3}{2\,(2\pi m_n k)^{3/2}} + \frac{3}{[2}\ln T\right] \tag{19.5.5}$$

показывающее, что в области обеднения $-\alpha_n$ зависит от температуры как $3/2(\kappa/e)\ln T$.
г) Для полупроводников с собственной проводимостью необходимо принять во внимание, что в продессе проводимости принимают участие как электроны, так и дырки. В соответствии с выражением (18.8.8) полный коэффициент Зеебека имеет вид

$$\alpha = \frac{\alpha_n\sigma_n + \alpha_p\sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \tag{19.5.6}$$

где кинетические коэффициенты с нижними индексами относятся к вкладам каждой из зон. Используя выражение (19.2.6) и аналогичное выражение для дырок, получаем ($\sigma \equiv \sigma_n + \sigma_p$)

$$\alpha = \frac{k}{e\sigma}\left[-\sigma_n\left(r + 2 - \frac{\mu_c}{\kappa T}\right) + \sigma_p\left(r + 2 - \frac{\mu_o}{\kappa T}\right)\right] \tag{19.5.7}$$

Но при $\zeta = \mu_c + \varepsilon_c = \varepsilon_v - \mu_v$ отсюда следует, что $\mu_v = -\mu_c - \varepsilon_g$, откуда

$$\alpha = \frac{\kappa}{e\sigma}\left[(r+2)\,(\sigma_p - \sigma_n) + \sigma\frac{\mu_c}{\kappa T} + \sigma_p\frac{\varepsilon_g}{\kappa T}\right] \tag{19.5.8}$$

Можно далее упростить это выражение; для этого разделим выражение (16.1.8) на (16.1.11). В результате приходим к соотношению

$$\frac{n_n}{n_p} = \frac{N_c}{N_v}\exp\frac{\mu_c - \mu_o}{kT} \tag{19.5.9}$$

которое можно разрешить относительно $(\mu_c - \mu_v)/\kappa T$:

$$\frac{\mu_c - \mu_v}{\kappa T} \equiv \frac{2\mu_c + \varepsilon_g}{\kappa T} = -\frac{3}{2}\ln\frac{m_n}{m_p} + \ln\frac{n_n}{n_p} \tag{19.5.10}$$

здесь использованы определения (19.4.2а) и (19.4.2б). Разрешим соотношение (19.5.10) относительно μ_c и подставим результат в (19.5.8) или (19.5.7); это дает

$$\alpha = -\frac{\kappa}{e}\left[\frac{\sigma_n - \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p}\left(r + 2 + \frac{\varepsilon_g}{2kT}\right) + \frac{3}{4}\ln\frac{m_n}{m_p} - \frac{1}{2}\ln\frac{n_n}{n_p}\right] \tag{19.5.11}$$

Рассмотрим теперь величину ($b \equiv u_n/u_p$)

$$\frac{\sigma_n - \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} = \frac{n_n u_n - n_p u_p}{n_n u_n + n_p u_p} = \frac{bn_n/n_p - 1}{bn_n/n_p + 1} \tag{19.5.12}$$

При подстановке в выражение (19.5.11) получаем
$\alpha = -\frac{k}{e}\left[\frac{bn_n/n_p - 1}{bn_n/n_p + 1}\left(r + 2 + \frac{\varepsilon_g}{2kT}\right) + \frac{3}{4}\ln\frac{m_n}{m_p} - \frac{1}{2}\ln\frac{n_n}{n_p}\right]$.
Наконец, для полупроводников с собственной проводимостью, где $n_n = n_p$, полученное выше выражение принимает вид

$$\alpha = -\frac{k}{e}\left[\frac{b-1}{b+1}\left(r + 2 + \frac{\varepsilon_g}{2kT}\right) + \frac{3}{4}\ln\frac{m_n}{m_p}\right] \tag{19.5.14}$$

д) Если можно пренебречь зависимостью b от T, то, согласно выражению (19.5.14), график зависимости - α от $1/T$ представляет собой прямую линию с наклоном

$$\frac{\varepsilon_g}{2\hbar}\frac{b-1}{b+1}\frac{\hbar}{e}$$

19.6. а) Показать, что закон Видемана - Франца (см. задачу 18.5) применим к примесным полупроводникам в пределе классической статистики, и получить выражение для числа Лоренца.
б) Сопоставить значения числа Лоренца в случае применения классической и сильно вырожденной статистик для веществ, проводимость которых обусловлена носителями одной зоны. Обсудить относительный вклад носителей заряда и решетки в полный коэф фициент теплопроводности примесных полупроводников и металлов.
в) Вывести общее выражение для вклада электронов и дырок в коэффициент теплопроводности полупроводника с собственной проводимостью, представив его как функцию однозонных коффициентов теплопроводности, однозонных коэффициентов электропроводности и ширины запрещенной зоны. Считать применимой классическую статистику.

г) Всегда ли полный электронный вклад в коэффициент теплопроводности твердого тела превышает сумму однозонных вкладов? При каких условиях этот полный вклад будет гораздо больше однозонных вкладов?

Solution

а) При данных, указанных в условиях задачи, можно использовать последню строку табл. 18.2.2:

$$\chi_e = \left(\frac{\varepsilon}{e}\right)^2 T(r+2)\sigma \tag{19.6.1}$$

откуда непосредственно следуют вывод о применимости закона Видемана - Франца и выражение для числа Лоренда

$$\mathscr{L} = \left(\frac{\kappa}{e}\right)^2 (r+2) \tag{19.6.2}$$

б) Полагая $r = 0$ и подставляя значения чисел Лоренца для двух предельных случаев, определенные выражениями (18.5.1) п (19.6.2), получаем

$$\mathscr{L} = 1,49 \cdot 10^{-8}\ \text{В}^2 \cdot\ \text{К}^{-2}(\text{ классическая статистика }), \quad (19.6.3\text{а})$$
$$\mathscr{L} = 2,45 \cdot 10^{-8}\ \text{В}^2 \cdot\ \text{К}^{-2}(\text{ вырождднная статистика }), \quad (19.6.3\text{б})$$

где было использовано значение $\kappa/ = 86,4\text{mkB} \cdot \text{K}^{-1}$.
В обоих случаях однозонные коэффициенты теплопроводности, возникающие из-за диркуляции носителей заряда, пропорциональны соответствующим коэффициентам электропроводности; значения последних для полупроводников и металлов различаются на много порядков. Напротив, решеточная теплопроводность полупроводников мало отличается от решеточной теплошроводности металлов. Следовательно, в качестве грубого эмпирического правила можно принять, что в случае металлов электронный вклад в полную теплопроводность превышает решеточный вклад, а в примесных полупроводниках наблюдается противоноложная ситуация.
в) Воспользуемся выражением (18.8.11), в которое подставим выражение (19.2.6) п подобное выражение для дырок; это дает

$$x_e = x_n + x_p + \left(\frac{\kappa}{e}\right)^2 \frac{T\sigma_n\sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p}\left[2(r+2) + \left(\frac{\varepsilon_g}{\kappa T}\right)\right]^2 \tag{19.6.4}$$

где $\varepsilon_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v$.
г) Так как последний член в правой части выражения (19.6.4) ноложителеп, коэффициент амбиполярной теплопроводности x_θ всегда превосходит сумму однозонных вкладов $x_n + x_p$. Если 1) σ_p и σ_n велики, 2) температура является высокой и 3) значение $\varepsilon_g/\kappa T$ велико, величина x_e может стать гораздо больше суммы $x_n + x_p$.
19.7. Рассмотрим физические характеристики твердых тел, в которых перенос электронов производится при помощи прыжкового механизма, о нотором говорилось выпе (см. 19.0).
а) Исходя из обобщенной формы закона Ома (задача 18.1, п. «б») и пз уравнения (18.1.1) для электрохимического потенциала, вывести для невырожденного вещества формулу Эйнштейна, связывающую коэффициент диффузии частиц с их подвижностью.
б) Найти коэффициент диффузии частиц, локализованных главным образом вблизи узлов решетки, но способных переходить в эквивалентные сосодние узлы вдоль опередленного заданного направления, выразив этот коэффидиент через постоянную решетки b и частоту v попыток перескоков.
в) Получить выражение для коэффициента электропроводности твердого тела, в котором избыточные носители зарядов могут двигаться между эквивалентными узлами решетки за счет процесса диффузонного типа, характеризуемого определенной энергией активадии. Получить в явном виде зависимость от температуры.
г) Кратко обсудить зависимость коэффициента электропроводности, найденного в п. «в», от температуры при фиксированном числе избыточных носителей и от плотности избыточных носителей при фиксирванной темнературе. Пояснить физический смысл результатов.

Solution

а) Как указывалось в задаче 18.1, п. «б», закон Ома в обобщенной форме записывается следующим образом: $\mathbf{J} = \sigma\nabla(\zeta/\ell)$, где J - плотность тока, σ - проводимость, ∇ - оператор градиента, e - заряд электрона и ζ - электрохимический потенциал, определяемый выражением (18.1.1). Теперь подставим в соотношение $\zeta = \mu_n - e\varphi_s$ стандартное термодинамическое выражение [3-6] для химического потендиала

$$\mu_n = \mu_0 + \kappa T \ln a_n \tag{19.7.1}$$

где k - постоянная Больцмана, T - температура, a_n - активность электрона и μ_0 - химический потенциал для стандартного состояния. Тогда закон Ома можно записать следующим образом:

$$\mathbf{J} = \sigma\nabla\left(\frac{\zeta}{e}\right) = \sigma\left(\frac{kT}{ea_n}\nabla a_n - \nabla\varphi_s\right) = -e\mathbf{J}_n \tag{19.7.2}$$

где в правую часть мы ввели поток частиц $\mathbf{J}_n \equiv \mathbf{J}/(-e)$. В отсутствие внешнего электростатического поля уравнние (19.7.2) принимает вид

$$\mathbf{J}_n\cdot = -\frac{\sigma\kappa T}{e^2 a_n}\nabla a_n \tag{19.7.3}$$

Приведенное выражение можно сравнить с законом диффузии Фика, записанным в форме $\mathbf{J} = -D\nabla a_n$, где D - коэффициент диффузии. Сопоставление этих двух соотношений показывает, что

$$D = \frac{\sigma\kappa T}{e^2 a_n} \tag{19.7.4}$$

Записывая проводимость σ как $a_n e u_n$, где u_n — подвижность нолучаем формулу Эйнштейна для коэффициепта диффууии

$$D = \frac{\boldsymbol{\kappa} T u_n}{e} \tag{19.7.5}$$

Обобщение приведенного результата на случъй вырожденных веществ рассмотрено Ландсбергом [7].
б) Рассмотрим три параллельные соседние плоскости, проходящие через ряды атомов в решетке. Пусть θ - доля атомных узлов, окруженных избыточными носителями заряда, v - частота попыток переходов в соседние узлы, δ_x - вероятность осуществления перехода в двух направлениях, перпендикулярных указанным плоскостям, т. е. параллельно приложенному внешнему полю. Чтобы переход мог осуществиться, узел, в который совершается переход, должеп быть пустым. В соответствии с этим вероятность успешных переходов в единицу времени в указанном направлении равна $v\delta_x(1-0)$.

Пусть $n(x)$ - плотность носителей в плоскости x в момент в ремени t, и пусть $n(x\pm b)$ - соответствующая плотность носителей в двух шрилегающих плоскостях, находящихся на расстояниях b от центральной плоскости. Тогда, разлагая $n(x \pm b)$ в ряд Тейлора, нолучаем

$$n(x \pm b) = n(x) \pm bn'(x) + \frac{1}{2}b^2 n''(x) + \ldots \tag{19.7.6}$$

Полное изменение плотности носителей в плоскости x за время dt пропорционально разности между полным входящим потоком и полным выходящим потоком, которая в свою очередь определяется вероятностным множителем, выведенным ранее. Таким образом,

$$dn(x) = dt[n(x+b) + n(x-b) - 2n(x)]\delta_x(1-\theta)v \tag{19.7.7}$$

Подставляя разложение (19.7.6) и упрощая, находим

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \delta_x(1-\theta)vb^2\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \tag{19.7.8}$$

Приведенное здесь дифференциальное уравнение имеет вид $\partial n/\partial t = D\left(\partial^2 n/\partial x^2\right)$, характерный для теории диффузии. Следовательно, мы можем положить

$$D = \delta_x(1-\theta)vb^2 \tag{19.7.9}$$

в) Предполагая, что плотность носителей остается постоянной и что b практически не зависит от температуры, получаем, что D зависит от температуры так же, как v. В соответствии с обычной теорией скоростей реакций уточним эту зависимость, используя соотнотение

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{nT}\right) \tag{19.7.10}$$

где ε_a - энергия активации, необходимая для того, чтобы электрон совершил переход из одного узла в соседний. Подставляя выражения (19.7.10) в (19.7.9) и результат этой подстановки в выражение (19.7.4), получаем

$$\sigma = a_n\frac{(1-\theta)v_0 e^2\delta_x b^2}{kT}\exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{kT}\right) \tag{19.7.11}$$

Пусть C - число узлов решетки, которые могут принимать электроны в кристалле с полным объемом V, и пусть γ_n - коэффициент активности носителей зарядов в решетке; тогда

$$n_n \equiv \frac{a_n}{\gamma_n} = \frac{C\theta}{V} = \frac{c\theta}{V_0}, \tag{19.7.12}$$

где c - число свободных дентров в единичной ячейке, объем которой равен V_0. Наконец, ошределим величину $\delta_3 \equiv V_0/b^3$; тогда

$$a_n = \frac{c\theta\gamma_n}{b^3\delta_3} \tag{19.7.13}$$

Подстановка выражения (19.7.13) в (19.7.11) дает

$$\sigma = \frac{cv_0\gamma_n\delta_x}{\delta_3}\left(\frac{\theta(1-\theta)e^2}{b\boldsymbol{k}T}\right)\exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{\boldsymbol{k}T}\right) \tag{19.7.14}$$

г) Если пренебречь зависимостью $\gamma_n\delta_x/\delta_3$ от T, то в соответствии с проведенным выше анализом величина σ должна изменяться с температурой как $T^{-1}\exp(-\varepsilon_a/kT)$, т. е. практически эксноненциально, как это и должно быть в случае диффузионного процесса, характеризуемого энергией активации. При постоянной темшературе величина σ изменяется в зависимости от доли θ узлов в решетке, имеющих присоединенные избыточные носители, а имнно пронорционально $\theta(1-\theta)$; ноэтому $\sigma \to 0$ при $\theta \to 0$ п $\theta \to 1$, и σ имеет максимальное значение при $\theta = 1/2$. Это можно понять, исходя из того, что должны существовать пустые узлы, к которым молли бы двигаться избыточные носители. Если избыточные носители или
свободные узлы отсутствуют, то невозможно и движение носителей; случай $\theta = 1/2$ соответствует оптимальному равновесио между носителями и пустыми узлами, куда они могут перейти.
19.8. Рассмотрим термоэлектрические свойства веществ, проводимость в которых осуществляется при номощи прыжкового механизма.
а) Исходя из термодинамической интерпретации уровня Ферми, найти связь между коэффидиентом Зеебека α и парциальной молярной энтронией $\bar{S}$.
б) Вывести выражение для конфигурационной энтропии, соответствующей случайному распределению избыточных носителей заряда по узлам решетки. Исходя из этого результата и выражения, полученного в п. «а», выразить коэффициент Зеебека через тепловой вклад в парциальную молярную энтропию носителей и через степень задолиения свободных узлов решетки такими носителями.
в) Обсудить коэффициент Зеебека вещества, характеризуемого прыжковым механизмом проводимости, рассматривая его 1) как функцию доли катионов в валентных состояниях (n) и $(n+1)$ при постоянной температуре, 2) как функцию температуры при постоянном отношении числа катионов в двух валентных состояниях (n) и $(n+1)$.
г) Дать физическую интерпретацию результата первой зависимости в п. «в».

Solution

а) Согласно обычной термодинамике [3 -6], дифферниал электрохимического нотенциала определяется соотношением

$$d\zeta = -\bar{S}dT + \bar{V}dp + qd\varphi_s \tag{19.8.1}$$

где $\bar{S}, \bar{V}$ и q - соответственно парциальная молярная энтрония, молярный объем и заряд. Отсюда следует, что $(\partial\zeta/\partial T)_{p,\varphi_s} = -\bar{S}$. В том приближении, в котором допустимо производить замену $\alpha \equiv \nabla(\zeta/e)/\nabla T$ на $\alpha = \partial(\zeta/e)/\partial T$, можно написать

$$\alpha = -\frac{\bar{S}}{e} \tag{19.8.2}$$

б) В диффузионной модели переноса мы можем в первом приближении считать, что n носителей почти локализованы в N фиксированных узлах решетки. Используя обычную комбинаторную формулу Больцмана, находим для такой системы

$$S = S_T + S_c = S_T + \kappa \ln W \tag{19.8.3}$$

где S_T представляет тепловой, а S_c - конфйграционный вклады в энтропию носителей зарядов в узлах решетки. В соответствии
с обычной комбинаторной статистикой полная конфйгурационная энтропия имеет вид

$$S_\text{c} = \kappa \ln W = \kappa \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \tag{19.8.4}$$

Используя формулу Стирлинга $\ln a! \approx a\ln a - a$, справедливую для больших a, получаем

$$S_c = N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n \tag{19.8.5}$$

Таким образом,

$$\bar{S}_c \equiv \left(\frac{\partial S_c}{\partial n}\right)_N = -\ln\frac{n}{N-n} \tag{19.8.6}$$

Подставляя (19.8.6) в (19.8.3) и используя (19.8.2), находим

$$\alpha = -\frac{\bar{S}_T}{e} + \frac{\kappa}{e}\ln\frac{n}{N-n} = -\frac{\bar{S}_T}{e} + \frac{\kappa}{e}\ln\frac{\theta}{1-\theta} \tag{19.8.7}$$

где

$$\theta \equiv \frac{n}{N}$$

в) Согласно выражению (19.8.7), величина

$$\alpha_c \equiv \alpha + \frac{\bar{S}_T}{e} = \frac{\hbar}{e} \ln \frac{\theta}{1-\theta} \tag{19.8.8}$$

является большим положительным числом при $\theta \to 1$, проходит через нуль при $\theta = 1/2$ и становится большим (по модулю) отрицательным числом при $\theta \to 0$.

Рассмотрим простую модель вещества, например окись, в которой катион M может находиться в одном из двух валентных состояний, а именно $M^{(n+1)}$ п $M^{(n)}$, где верхние индексы $(n+1)$ или (n) указывают формальные валентные состояния катиона. Так как катион в состоянии с большей валентностью содержит на один электрон меньше, $\theta = \left[M^{(n)}\right] / \left\{\left[M^{(n)}\right] + \left[M^{(n+1)}\right]\right\}$, где квадратными скобками обозначены концентрации. Отсюда следует, что величина α_c, определенная выражением (19.8.8), отрицательна для $\left[M^{(n)}\right] < \left\{\left[M^{(n+1)}\right] + \left[M^{(n)}\right]\right\}$ и положительна в противоположном случае; $\alpha_c \to -\infty$ при $\left[M^{(n)}\right] \to 0$ п $\alpha_c \to \infty$ при $\left[M^{(n+1)}\right] \to \to 0$.

Ввиду того что при фигссированных $\left[M^{(n)}\right]$ и $\left[M^{(n+1)}\right]$ величина α_c не зависит от T, она изменяется с T только в той же мере, как и $\bar{S}_T$. Вообще говоря, это слабая зависимость, так что в приближении первого порядка α слабо зависит от T.

г) Зависимость α от θ можно понять, исходя из того, что предел $\theta \to 0$ соответствует существованию главным образом катионов в валентном состоянии $(n+1)$ с небольпим вкраплением катвонов в валентном состоянии (n), каждый из которых содержит дополнительный электрон. Эти избыточные носители, способные двигаться к соответствующим пустым состояниям соседних катионов в валентном состоянии $(n+1)$, очевидно, являются носителями n-типа. Поскольку знак величины α отражает знак доминирующего сорта носителей, следует ожидать, что величина α будет отрицательной для $\theta < 1/2$. При $\theta \to 1$ почти все катионы находятся в валентном состоянии (n) с небольшим вкраплением катионов в состоянии $(n+1)$. Последние могут характеризоваться отсутствием эпектрона, тогда как преобладающее больтинство катионов содержыт дополнительный электрон. Носители в этом случае могут рассматриваться как дырки; следовательно, можно ожидать, что при $\theta < 1/2$ величина α будет положительной. Точное значение θ, при котором α меняет знак, зависит от соотношения между величинами $-\bar{S}_T/e$ и α_c.

Цитированная литература

• Landsberg P. T., в книге: Semiconductors and Phosphors, ed. M. Schn, H. Welker, New York, 1958, p. 45.

• Spenke E., Electronic Semiconductors, New York, 1958, p. 393-394.

• MacDougall F. A., Thermodynamics and Chemistry, New York, 1939, Ch. 13. 4. Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics, 2nd ed., New York, 1961, Ch. 20. 5. Glasstone S., Thermodynamics for Chemists, New York, 1947, Ch. 15. 6. Guggenheim E. A., Thermodynamics, Amsterdam, 1967, Ch. 5.

• Landsberg P.T., Proc. Roy, Soc., A213, 226 (1952).

13.32 Problems on Fluctuations of Energy and Particle Number

20.1.

Система, которая может быть макроскопической или микроскопической, находится в контакте с термостатом при температуре T, так что вероятность p_r того, что система находится в r-м квантовом состоянии с энергией E_r, задается каноническим распределением

$$p_r = \frac{\exp\left(-E_r/kT\right)}{\sum\limits_s \exp\left(-E_s/kT\right)}$$

Написать выражения для средней энергии $\bar{E}$, среднего квадрата энергии $\overline{E^2}$ и среднеквадратичной флуктуации (дисперсии) энергии $\overline{\Delta E^2}$ [гдд $\Delta E^2 = (E - \bar{E})^2$] и получить соотношение

$$\overline{\Delta E^2} = kT^2 \frac{d\vec{E}}{dT}$$

Обсудить применимость этого результата, в котором $\bar{E}$ интерпретируется как внутренняя энергия, к макросконическим системам: а) с фиксированным объемом, б) с нулевым давлением, в) с фиксированным ненулевым давлением.

Solution

Напомним прежде всего очень простое, но важное соотношение между средним значением, средним квадратом и дисперсией, которое имеет следующий вид:

$$\overline{\Delta\bar{E}^2} = \overline{(E-\bar{E})^2} = \overline{E^2 - 2E\bar{E} + \bar{E}^2} = \overline{E^2} - 2\bar{E}^2 + \bar{E}^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2$$

Подставляя приведенное в условиях выражение для p_r в $\bar{E} = \sum_{\boldsymbol{r}} E_r p_r$, получаем

$$\bar{E}\sum_s \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) = \sum_s E_s \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right)$$

Продифференцируем обе стороны этого выражения по T и разделим на $\sum_s \exp\left(-E_s/kT\right)$; это дает

$$\frac{1}{kT^2}\bar{E}^2 + \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{1}{kT^2}\overline{E^2}$$

Т. е,

$$kT^2\frac{d\vec{E}}{dT} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \overline{\Delta E^2}$$

что представляет собой искомый результат.
Ясно, что приведенное рассмотрение применимо к системам с фиксированным объемом или нулевым давлением, так как в этих случаях собственное значение гамильтониана точно равно внутренней энергии. В случае постоянного ненулевого давления, одиако, гамильтониан системы содержит потенциал, связанный с силами, обусловливающими давление. Соответствующие собственные значения нельзя интерпретировать как внутреннюю энергию этот случай следует рассматривать иначе. (Дальнейше обсуждение см. в задаче 22.1.)
20.2. Применяя полученный результат, найти среднеквадратичную флуктуацию и относительную среднеквадратичную флуктуацию энергии: а) гармонического осциллятора (удобно выбрать нергию основного состояния равной нулю, чтобы нулевая энергия не входила явно в полученные выражения), б) набора из N одинаковых гармонических осцилляторов, в) невырожденного идеального газа из N частиц в сосуде с фиксированным объемом; все системы предполагаются находящимися в тепловом контакте с резервуаром при температуре T. В случаях «а» и «б» рассмотреть вид результата в высокотемпературном пределе.

Solution

а) Для осциллятора с собственной угловой частотой ω_0 имеем $\boldsymbol{E_r} = r\hbar\omega_0 (r = 0, 1, 2, ...)$ и из канонического выражения для p_r находим

$$\bar{E} = \sum_{r=0}^{\infty} E_r p_r = \frac{\hbar\omega_0}{\exp\left(\hbar\omega_0/kT\right) - 1}$$

так что

$$\overline{\Delta E^2} = kT^2\frac{d\bar{E}}{dT} = \left(\hbar\omega_0\right)^2 \frac{\exp\left(\hbar\omega_0/kT\right)}{\left[\exp\left(\hbar\omega_0/kT\right) - 1\right]^2}$$

Для среднеквадратичной относительной флуктуации $\Delta E/\bar{E}$ имеем

$$\frac{\overline{\Delta E^2}}{\bar{E}^2} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)$$

Выражая правую часть через $\bar{E}$, находим

$$\frac{\overline{\Delta E^2}}{\bar{E}^2} = 1 + \frac{\hbar\omega_0}{\bar{E}}$$

При высокшх температурах ($kT \gg \hbar\omega_0$) эти результаты принимают вид

$$\bar{E} = kT$$
$$\overline{\Delta E^2} = (kT)^2,$$
$$\frac{\overline{\Delta E^2}}{\overline{E^2}} = 1$$

0

• C. W. McCombie, J. J. Thompson Physical Laboratory, University of Reading, Reading.

Заметим, что при возрастании средней энергии относительные флуктуадии стремятся к единице, а не к нулю.
б) Обозначим через E_N энергию N осцилляторов и через E_1 энергию одного из осцилляторов; тогда из полученных выше результатов для E_1 имеем

$$\bar{E}_N = N\bar{E}_1$$

$$\overline{\Delta E_N^2} = kT^2\frac{d\bar{E}_N}{dT} = NkT^2\frac{d\bar{E}_1}{dT} = N\overline{\Delta E_1^2}$$

$$\frac{\overline{\Delta E_N^2}}{\bar{E}_N^2} = \frac{1}{N}\frac{\overline{\Delta E_1^2}}{\bar{E}_1^2} = \frac{1}{N}\left(1+\frac{\hbar\omega_0}{\bar{E}}\right)$$

Заметим, что если N велико, то относительные флуктуации малы. Это согласуется с требованием, что относительные флуктуации энергии макроскопической системы, находящейся в контакте с термостатом, должны быть малыми в соответствии с опытом.
в) Из теоремы о равномерном распределении (задача 3.6) сразу же можно написать для невырожденного газа

$$\bar{E} = \frac{3}{2}NkT$$

Отсюда следует, что

$$\overline{\Delta E^2} = kT^2\frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{3}{2}Nk^2T^2$$

u

$$\frac{\overline{\Delta E^2}}{\bar{E}^2} = \frac{2}{3}\frac{1}{N}$$

Снова отметим убывание относительных флуктуаций с ростом N.
20.3. Применяя модель Дебая, найти температурную зависимость относительных флуктуаций колебательной энергии кристалла с фиксированным объемом в случае низких температур. Определить температуру Дебая, при которой корень из относительных среднеквадратичных флуктуаций равен 1% для 10^{-4} грамм-молекул одноатомного кристалла.

Solution

Для s грамм-молекул теплоемкость при постоянном объеме в модели Дебая описывается выражением

$$C_0 = s\left(\frac{12}{5}\pi^4 R\right)\left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

где θ - температура Дебая и R - газовая постоянная. Соответствующая энергия равна

$$\bar{E} = \int_0^T C_v dT = s\left(\frac{12}{5}\pi^4 R\right)\frac{T^4}{4\theta^3}$$

Поэтому имеем

$$\frac{\overline{\Delta E^2}}{\bar{E}^2} = \frac{kT^2C_0}{\bar{E}^2} = \frac{16}{s\left(\frac{12}{5}\pi^4 R\right)}k\left(\frac{\theta}{T}\right)^3 = \frac{16}{s\left(\frac{12}{5}\pi^4 N\right)}\left(\frac{\theta}{T}\right)^3$$

где N - число Авогадро.
Полагая $\overline{\Delta E^2}/\overline{E^2} = 10^{-4}, s = 10^{-4}$ п $N = 6\cdot 10^{23}$, находим

$$\frac{T}{\theta} \approx 2\cdot 10^{-6}$$

Использованное для C_v выражение можно связать с результатом

$$E_{\text{тепл}} = \frac{(4/15)\pi^5 vk^4T^4}{h^3}\sum_{s=1}^{3}\frac{1}{a_s^3}$$

(см. задачу 3.11, п. «г»), если

$$\frac{1}{13}\sum_{s=1}^{3}\frac{1}{a_s^3} \equiv \frac{1}{a_D^3}$$

Тогда

$$E_{\text{тепл}} = \frac{(4/5)\pi^5 v k^4 T^4}{h^3 a_D^3} = \frac{3}{5}\pi^4 Rs \frac{T^4}{\theta^3}$$

при условии, что

$$k\theta = \left(\frac{3}{4\pi}\frac{Rs}{vk}\right)^{1/3} h a_D$$

Величину Rs/k можно интерпретировать как число атомов N в кристалле. Эта формула определяет температуру Дебая θ кристалла.
20.4. Вывести для канонического ансамбля следующий результат:

$$\overline{\Delta E^2} = kT^2 \frac{d\bar{E}}{dT}$$

исходя из общего выражения для среднего значения наблюдаемой величины A (соответствующий оператор тажже обозначим через A)

$$\bar{A} = \mathrm{Sp}(\rho A)_z$$

где

$$\rho = \frac{\exp(-H/kT)i}{\mathrm{Sp}[\exp(-H/k\tilde{T})]}$$

(H - гамильтониан).

Solution

Имеем

$$\bar{E} = \bar{H} = \frac{\mathrm{Sp}[\exp(-H/kT)H]}{\mathrm{Sp}[\exp(-H/kT)]}$$

Входящие сюдд операторы представляют собой либо гамильтониав H, либо функцию от H; следовательно, все они коммутируют, и поатому мы можем выполнять обычные действия. Таким образом,

$$\frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{1}{kT^2}\frac{\mathrm{Sp}\left[\exp(-H/kT)H^2\right]}{\mathrm{Sp}[\exp(-H/kT)]} - \frac{1}{kT^2}\frac{\{\mathrm{Sp}[\exp(-H/kT)H]\}^2}{\{\mathrm{Sp}[\exp(-H/kT)]\}^2}$$

Запишем выражение для $\overline{E^2}$

$$\overline{E^2} = \frac{\mathrm{Sp}\left[\exp(-H/kT)H^2\right]}{\mathrm{Sp}[\exp(-H/kT)]}$$

и выражение для $\bar{E}$, приведенное выше; тогда, сравнивая выражение $\overline{\Delta E^2} = \bar{E}^2 - \bar{E}^2$ и выражение для $d\bar{E}/dT$, получаем искомый результат.
20.5. Система с фиксированным объемом (или с нулевым давлением) находится в контакте с термостатом при температуре T и резервуаром частиц, с которыми она может обмениваться частицами одного сорта; химический потенциал таких частиц в резервуаре равен μ. Вероятность r-го квантового состояния системы (с числом частиц n_r и энергией E_r), которую мы обозначим через p_r, в большом каноническом ансамбле (см. задачу 2.4) описывается выражением

$$p_r = \frac{\exp\left[-\left(E_r - \mu n_r\right)/kT\right]}{\sum\limits_s \exp\left[-\left(E_s - \mu n_s\right)/kT\right]}$$

Вывести следующие результаты для дисперсии числа частид n и энергии $\bar{E}$ (средние значения $\bar{n}$ и $\bar{E}$ в производных обозначаются через n и E)[2]):
а)

$$\overline{\Delta n^2} = kT\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T$$

• Оператор ρ обычно называется статистическим оператором. - Прим. перев.
[2]) Для макроскопической системы это следует понимать как отождествление $\bar{n}$ п $\bar{E}$ с равновесвыми термодинамическими значениями n и E. В применевии к минроскопическим системам величины n и E следует заменить на $\bar{n}$ и $\bar{E}$.

б)
в)

$$\overline{\Delta E \Delta n} = kT \left(\frac{\partial E}{\partial \mu} \right)_T$$

$$\overline{\Delta E^2} = kT^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\mu + kT\mu \left(\frac{\partial E}{\partial \mu} \right)_T$$

Аналогично фллуктуациям энергии и числа частиц можно определить флуктуации температуры системы ΔT. Используя термодипамическое соотношение, связывающее температуру с энергией и числом частиц, показать, что
г)

$$\overline{\Delta E \Delta T} = kT^2$$

д)

$$\overline{\Delta n \Delta T} = 0$$

Solution

а) Продифференцируем выражение для $\bar{n}$

$$\bar{n} = \frac{\sum\limits_r n_r \exp\left[-\left(E_r - \mu n_r\right)/kT\right]}{\sum\limits_r \exp\left[-\left(E_s - \mu n_s\right)/kT\right]}$$

шо μ при фиксированном значении T; это дает (в производной заменяем $\bar{n}$ на n)

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T = \frac{1}{kT} \frac{\sum\limits_r n_r^2 \exp\left[-\left(E_r - \mu n_r\right)/kT\right]}{\sum\limits_s \exp\left[-\left(E_s - \mu n_s\right)/kT\right]} -$$

$$- \frac{1}{kT} \left\{ \frac{\sum\limits_r n_r \exp\left[-\left(E_r - \mu n_r\right)/kT\right]}{\sum \exp\left[-\left(E_s - \mu n_s\right)/kT\right]} \right\}^2 = \frac{1}{kT} \left(\overline{n^2} - \bar{n}^2 \right) = \frac{1}{kT} \overline{\Delta n^2}$$

б) Аналогично дифференцирование выражения для $\bar{E}$

$$\bar{E} = \frac{\sum\limits_r E_r \exp\left[-\left(E_r - \mu n_r\right)/kT\right]}{\sum\limits_s \exp\left[-\left(E_s - \mu n_s\right)/kT\right]}$$

хто μ при фиксированном значении T дает

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \mu} \right)_T = \frac{1}{kT} \frac{\sum\limits_r E_r n_r \exp\left[-\left(E_r - \mu n_r\right)/kT\right]}{\sum\limits_s \exp\left[-\left(E_s - \mu n_s\right)/kT\right]} -$$

$$- \frac{1}{kT} \frac{\sum\limits_r E_r \exp\left[-\left(E_r - \mu n_r\right)/kT\right]}{\sum\limits_s \exp\left[-\left(E_s - \mu n_s\right)/kT\right]} \frac{\sum\limits_s n_s \exp\left[-\left(E_s - \mu n_s\right)/kT\right]}{\sum\limits_s \exp\left[-\left(E_s - \mu n_s\right)/kT\right]} =$$

$$= \frac{1}{kT} (\overline{En} - \bar{E}\bar{n}) = \frac{1}{kT} \overline{(E - \bar{E})(n - \bar{n})} = \frac{1}{kT} \overline{\Delta E \Delta n}$$

в) Дифференцирование приведенного выше выражения для E по T при фиксированном μ дает совершенно аналогичным образом

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\mu = \frac{1}{kT^2} [\overline{E(E - \mu n)} - \bar{E}(\overline{E - \mu n})] = \frac{1}{kT^2} \left[\overline{E^2} - \bar{E}^2 - \right.$$

$$\left. - \mu(\overline{En} - \vec{E}\bar{n})] = \frac{1}{kT^2} \left[\overline{\Delta E^2} - \mu \overline{\Delta E \Delta n} \right] \right.$$

Объединяя то выражение с выражением для $\overline{\Delta E \Delta n}$, полученным выше, приходим к искомому результату.
г) Выразим коэффициенты в формуле для ΔT через ΔE и Δn и запишем их в удобной форме

$$\Delta E = T\Delta S + \mu\Delta n = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_n \Delta T + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T + \mu\right]\Delta n =$$
$$= C_n\Delta T + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T + \mu\right]\Delta n$$

де C_n - теплоемкость при постоянном значении n. Отсгода

$$\Delta T = \frac{1}{C_n}\Delta E - \frac{1}{C_n}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T + \mu\right]\Delta n$$

Следовательно,

$$\overline{\Delta E\Delta T} = \frac{1}{C_n}\left\{\overline{\Delta E^2} - \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T + \mu\right]\overline{\Delta E\Delta n}\right\} =$$
$$= \frac{1}{C_n}\left\{kT^2\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\mu + kT\mu\left(\frac{\partial E}{\partial \mu}\right)_T - \right.$$
$$\left. -kT\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T + \mu\right]\left(\frac{\partial E}{\partial \mu}\right)_T\right\} =$$
$$= \frac{kT^2}{C_n}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\mu - \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T\left(\frac{\partial E}{\partial \mu}\right)_T\right]$$

Можно показать, что последнее выражение, стоящее в квадратных скобках, равно C_n. Величина C_n в свою очередь равна $T(\partial S/\partial T)_n$. Действительно

$$TdS = dE - \mu dn = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\mu dT + \left(\frac{\partial E}{\partial \mu}\right)_T d\mu - \mu dn =$$
$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\mu dT + \left(\frac{\partial E}{\partial \mu}\right)_T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_n dT +$$
$$+ \left(\frac{\partial E}{\partial \mu}\right)_T\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T dn - \mu dn$$

Теперь легко получить искомое выражение для C_n:

$$C_n = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_n = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\mu + \left(\frac{\partial E}{\partial \mu}\right)_T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_n =$$
$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\mu - \left(\frac{\partial E}{\partial \mu}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T$$

где мы использовали соотношение $(\partial S/\partial n)_T = -(\partial \mu/\partial T)_n$, которое можно вывести из формулы $d(E - TS) = \mu dn - SdT$.
д) Используя полученное выше выражение для ΔT, находим

$$\overline{\Delta n\Delta T} = \frac{1}{C_n}\left\{\overline{\Delta n\Delta E} - \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T + \mu\right]\overline{\Delta n^2}\right\} =$$
$$= \frac{kT}{C_n}\left\{\left(\frac{\partial E}{\partial \mu}\right)_T - \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T + \mu\right]\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T\right\} =$$
$$= \frac{kT}{C_n}\left\{\left(\frac{\partial E}{\partial \mu}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_T - \mu\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T\right\}$$

Эта величина равна нулю, шоскольку в силу соорношения $dE - TdS - \mu dn = 0$ имеем

$$dE = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_T + \mu\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T\right]d\mu + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu + \mu\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_\mu\right]dT$$

так что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \mu}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_T + \mu\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T$$

20.6. Используя полученный результат, найти дисперсию числа заполнения для одночастичного состояния в случаях, когда частицы подчиняются статистике Ферми - Дирака и Бозе - Эйнштейна.

Solution

Будем ститать, что система, рассмотренная в предыдущей задаче, находится в интересующем нас одночастичном состоянии, и предположим, что энергия такого состояния равна ε. В случае статистики Ферми - Дирака

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] + 1}$$

Так как система является микроскошической, в частных производных величина n должна быть заменена на $\vec{n}$ (см. примечание к задаче 20.5). Тогда

$$\overline{\Delta n^2} = kT \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu}\right)_T = \frac{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT]}{\{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] + 1\}^2} = \bar{n} - \bar{n}^2$$

В случае статистики Бозе - Эйнштейна

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] - 1}$$

и поэтому

$$\overline{\Delta n^2} = kT \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu}\right)_T = \frac{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT]}{\{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] - 1\}^2} = \bar{n} + \overline{n^2}$$

20.7. Пусть в рассматриваемой системе частиды могут обмениваться энергией с окружающей средой, но не взаимодействуют
друг с другом, а температура достаточно велика для того, чтобы можно было использовать исправленный классический подсчет состояний (см. задачу 3.4, п. «в».) Показать, что в этом случае дисперсия числа частид удовлетворяет распределению Пуассона, и проверить выражение для $\bar{N}$, получающееся из сравнения со стандартным видом распределения Пуассона.

Solution

Обозначим одночастичную статистическую сумму через z_1, так что

$$z_1 = \sum_s \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{kT}\right)$$

где s - чисто одночастичных состояний и ε_s - энергия s-го одночастичного состояния.

Если r - число состояний всей системы, а энергия и число частиц в r-м состоянии равны соответственно E_r и N_r, то вероятность $P(N)$ того, что в системе находится N частиц, равна

$$P(N) = C \sum_{N_r = N} \exp\left[-\frac{(E_r - \mu N_r)}{kT}\right]$$

где обозначения показывают, что суммирование производится по всем состояниям (т. е. по всем r), для которых $N_r = N$. Нормировочная постоянная C равна обратной сумме по всем состояниям (всем r).

Вводя обозначение $Z_{\text{л}}$ для канонической статистической суммы системы, состоящей точно из N частиц, получаем

$$P(N) = C \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) Z_N = C \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) \frac{Z_1^N}{N!}$$

Это выражение имеет вид

$$P(N) = C \frac{\bar{N}^N}{N!}$$

где

$$\bar{N} = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) z_1$$

и нормировка дает

$$C = \exp(-\bar{N})$$

так что распределение является распределением Пуассона

$$P(N) = \exp(-\bar{N}) \frac{\bar{N}^N}{N!}$$

Мы можем внчислить $\bar{N}$ непосредственно, записывая $\bar{N} = \sum_s \bar{n}_s$, где $\overline{n_3}$ - число заполдения s-го одночастичного состояния. В клас сическом предельном случае как фермиевское, так и бозевское выражение для среднего числа заполнения принимают вид $\bar{n}_s = \exp\left[-\left(\varepsilon_s - \mu\right)/kT\right]$. Поэтому

$$\bar{N} = \sum_s \bar{n}_s = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \sum_s \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) z_1$$

в соответствии с уже найденным выражением.

20.8. Сравнить флуктуации числа заполневия одночастичного состояния для невзаимодействующих бозе-частиц с флуктуациями квантового числа для гармонического осциллятора. Распределения вероятности имеют одинаковый вид, откуда следует, что среднеквадратичные отклонения от среднего, т. е. среднеквадратичные флуктуации (дисперсии), для этих двух случаев должны быть одинаковы.

Solution

Согласно результатам для большого канонического распределения для бозе-частиц, распределение вероятности числа заполнения n одночастичного состояния с энергией ε имеет вид

$$p_n = C \exp\left[-\frac{(n\varepsilon - \mu n)}{kT}\right] = C\left\{\exp\left[-\frac{(\varepsilon - \mu)}{kT}\right]\right\}^n$$

В случае канонического распределения веролтность p_r того, что осциллятор с угловой частотой ω находится в r-м квантовом состоянии, описывается выражением

$$p_r = C' \exp\left[-\left(r + \frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega}{kT}\right] = C''\left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]^r$$

Эти распределения согласуютя, если мы положим $\varepsilon = \hbar\omega$ и $\mu = 0$. Постоянные C и C'', поскольку они определяются из условий нормировки, очевидно, должны быть одинаковыми, когда ε и μ выбираются указанным выше способом.

13.33 Problems on Fluctuations of Generalized Classical Mechanical Variables

21.1.

Показать, что если X - обобщенная координата классической системы, находящейся в контакте с термостатом при температуре T, и $\Delta X = X - \bar{X}$, то

$$\overline{\Delta X^2} = kT\left(\frac{\partial \bar{X}}{\partial F}\right)_T$$

где F - обобщенная внешняя сила, влияющая на X.

[У к а з а н и е: Рассмотреть канонические функции распределения для невозмущенной системы и для системы, к которой приложена сила F, так что гамильтониан содержит дополнительный член $-FX$.]

Solution

Когда на систему действует сила F, имеем

$$\bar{X} = \frac{\int X(\mathbf{p},\mathbf{q}) \exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT\right] d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{\int \exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT\right] d\mathbf{p}d\mathbf{q}}$$

где мы ввели канонические координаты и импульсы и выразили X через них. Дифференцирование сразу же дает

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \bar{X}}{\partial F}\right)_T =& \frac{1}{kT}\frac{\int X^2(\mathbf{p},\mathbf{q}) \exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT\right] d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{\int \exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT\right] d\mathbf{p}d\mathbf{q}} - \\ &- \frac{1}{kT}\left\{\frac{\int X(\mathbf{p},\mathbf{q}) \exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT\right] d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{\int \exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT\right] d\mathbf{p}d\mathbf{q}}\right\}^2 = \\ =& \frac{1}{kT}\left(\overline{X^2} - \bar{X}^2\right) = \frac{1}{kT}\overline{\Delta X^2}\end{aligned}$$

Мы будем часто использовать этот результат для определения величины флуктуаций при $F = 0$; при этом производная по F должна браться в точке $F = 0$. Однако полезно заметить, что этот результат справедлив и в более общем случае. Более общий результат будет применен ниже (см. задачу 21.3) для определения флуктуаций объема системы при фиксированном отличном от нуля давлении.

21.2.

Рассмотрим тешерь вывод результата задачи 21.1 в случае, когда система описывается квантовомеханически, но переменная X ведет себя классически. Это означает, что если рассматривать зависимость X от времени, то все компоненты с частотой ω, не удовлетворяющей условию $\hbar\omega \ll kT$, будут пренебрежимо малы [1]. Вклады частоты ω в зависимость X от времени возникают за счет матричных элементов переменной X между стационарными состояниями, отличающимися по энергии на $\hbar\omega$. Из предположения о классическом поведении величины X следует, что X имеет пренебрежимо малые матричные элементы между состояниями, разность энергии которых не очень мала по сравнению с kT. Используя это предположение, вывести результат задачи 21.1.

Solution

Снова запишем гамильтониан системы в виде $H_0 - FX$ и обозначим через r число собственных состояний $|r\rangle$ с собственным значением E_r гамильтониана H_0. Среднее значение X в том случае, когда сила равна F, может быть записано в виде

$$\bar{X} = \frac{\mathrm{Sp}\left\{X \exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT\right]\right\}}{Sp\left\{\exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT\right\}\right.} = \frac{\sum\limits_r \langle r|X \exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT\right]|r\rangle}{\sum\limits_r \langle r| \exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT\right]|r\rangle} =$$
$$= \frac{\sum\limits_{r,s} \langle r|X|s\rangle\langle s| \exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT||r\right\rangle}{\sum\limits_r \langle r| \exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT\right]|r\rangle}.$$

Поскольку X и H_0 могут и не коммутировать, нельзя неносредственно дифференцировать это выражение по F. Однако, используя постулированное в условиях задачи классическое поведение переменной X, можно заменить зашисанное выражение эквивалентвым, дифферендирование которого не вызывает трудностей. Если предположить, что эксцоненциальный оператор разложен по показателям экспоненты, то типичный член в разложении $\langle s\rfloor \exp\left[-\left(H_0 - FX\right)/kT\right]|r\rangle$ имеет вид

$$\frac{(-1)^n}{n!(kT)^n} \sum_{p_1 \ldots p_{n-1}} \langle s|H_0 - FX\,|p_1\rangle \langle p_1|\, H_0 - FX\,|p_2\rangle \times \ldots \times$$
$$\times \langle p_{n-1}|\, H_0 - FX|r\rangle.$$

Матричные элементы оператора X, а следовательно, и оператора $H_0 - FX$ (поскольку H_0 содержит только диагональные матрич ные элементы) имеют заметную величину лишь в тех случаях, когда они берутся между состояниями, различающимися по энергии на величину, значительно меньшуго kT. Отсюда следует, что для всех состояний, входящщих в члены, дающие ощутимый вклад в зашисанную выше сумму, собственные значения H_0 будут пренебрежимо мало отличаться от E_r. Поэтому мы можем заменить H_0 на E_r во всех таких членах, а следовательно, и в экспоненте. Замечая, что $\exp\left(-E_T/kT\right)$ представляет собой просто числовой множитель, имем

$$\bar{X} = \frac{\sum\limits_{r,s} \exp\left(-E_r/kT\right) \langle r|X|s\rangle\langle s| \exp(FX/kT)|r\rangle}{\sum\limits_r \exp\left(-E_r/kT\right) \langle r| \exp(FX/kT)|r\rangle} =$$
$$= \frac{\sum\limits_r \exp\left(-E_r/kT\right) \langle r|X \exp(FX/kT)|r\rangle}{\sum\limits_r \exp\left(-E_r/kT\right) \langle r| \exp(FX/kT)|r\rangle}$$

Так как теперь не возникагт трудности с коммутируемостью операторов, мы можем непосредственно продифференцировать по F; это дает

$$\left(\frac{\partial \vec{X}}{\partial F}\right)_T = \frac{1}{kT} \frac{\sum\limits_r \exp\left(-E_r/kT\right) \langle r|X^2 \exp(FX/kT)|r\rangle}{\sum\limits_r \exp\left(-E_r/kT\right) \langle r| \exp(FX/kT)|r\rangle} -$$
$$- \frac{1}{kT} \left[\frac{\sum\limits_r \exp\left(-E_r/kT\right) \langle r|X \exp(FX/kT)|r\rangle}{\sum\limits_r \exp\left(-E_r/kT\right) \langle r| \exp(FX/kT)|r\right)}\right]^2$$

Если применить к $\overline{X^2}$ соображения, исшользованные выше для преобразования выражения для $\bar{X}$ к другому виду, то мы получим первый член последнего соотношения. Следовательно,

$$kT\left(\frac{\partial \bar{X}}{\partial F}\right)_T = \overline{X^2} - \bar{X}^2 = \overline{\Delta X^2}$$

Может оказаться удобным включить часть члена FX в H_0; это не повлияет на проведенные выше рассуждешия. Если, например, X представляет собой объем, так что F является давлением (со знаком минус), то можно подобным путем избежать рассмотрения системы при нулевом давлении, так как такая система (например, идеальный газ) не может иметь конечный объем.

21.3.

Используя результат задачи 21.2, найти

а) среднеквадратичную флуктуацию объема системы при фиксированном внешнем давлении, которое не равно нулю,

б) среднеквадратичнуг флуктуацию отклонения подвеса гальванометра,

в) среднеквадратичную флуктуацию заряда конденсатора с емкостью C, обкладки которого соединены через сопротивление,

г) среднеквадратичную флуктуацию расстояния r между смежными атомами в одномерной цепочке атомов одного сорта, взаимодействующих с ближайшими соседями посредством гармонических упругих сил.

Предполагается, что все системы находятся в контакте с термостатом при температуре T.

Solution

а) Обобщенной силой, связанной с объемом v, является отрицательное давление - p. Поэтому общий результат имеет вид

$$\overline{\Delta v^2} = -kT\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Это выражение связывает флуктуации объема с изотермической сжимаемостью.

б) Обобщенной силой, связанной с отклонением θ, является момент M. Поэтому общий результат имеет вид

$$\overline{\Delta\theta^2} = kT\left(\frac{\partial \theta}{\partial M}\right)_T.$$

Если c-(изотермическая) упругая постоянная при вращательной деформации, то

$$\overline{\Delta\theta^2} = \frac{kT}{c}$$

Этот результат, конечно, согласуется с получаемым с помощью теоремы о равномерном распределении

$$\frac{1}{2}c\overline{\Delta\theta^2} = \frac{1}{2}kT$$

однако поскольку он выведен из общей формулы, то это устраняет сомнения в том, можно ли рассматривать макроскопическую подвешенную систему как имеющую только одну степень свободы.

в) В качестве обобщенной силы, соответствующей заряду q на обкладках конденсатора, можно выбрать разность нотенциалов V на батарее, последовательно соединенной с конденсатором. Пусть положительный полюс батареи соединен с пластиной конденсатора, заряд на которой равен q (работа, совершенная батареей, равна $V\delta q$). Общий результат поэтому имеет вид

$$\overline{\Delta q^2} = kT\left(\frac{\partial q}{\partial V}\right)_T = kTC.$$

Это выражение согласуется с результатом, полученным с помощью теоремы о равномерном распределении:

$$\frac{1}{2}\frac{\overline{\Delta q^2}}{C} = \frac{1}{2}kT$$

г) Обобщенной силой, связанной с расстоянием r между ближайшими соседями, является внешняя сила F, действующая на два атома. Если увеличение энергии связи между соседними атомами равно $x(\delta r)^2/2$, то дисперсия

$$\overline{\Delta r^2} = kT\left(\frac{\partial r}{\partial F}\right)_T$$

становится равной $\overline{\Delta r^2} = \varkappa kT$. Предполагается, что цепочка имеет свободные концы или является очень длинной с фиксированными концами.

21.4.

Показать, что результаты, полученные в задачах 21.1 и 21.2, могут оказаться несправедливыми, если X не ведет себя как классическая переменная. Предположим, что X представляет собой x-компоненту дипольного момента большого числа N заряженных частиц с массой m и зарядом e, взаимодействием которых можно пренебречь; при этом центры частиц связаны таким образом, что частота их осцилляций равна ω_0.

Solution

Обозначая x-компоненту смещения r-й частицы через x_r и x-комноненту полного дипольного момента через P_x, имеем

$$P_x = \sum_r e x_r$$

Так как x_r и $x_s (r \neq s)$ независимы и в отсутствие внешнего поля имеют нулевое среднее значение, то

$$\overrightarrow{x_r x_s} = 0.$$

Поэтому

$$\overline{P_\lambda^2} = e^2 \sum_{r,s} \overline{x_r x_s} = e^2 \sum_r \overline{x_r^2} = N e^2 \overline{x^2}$$

Средняя потенциальная энергия осциллятора равна половине средней энергии, поэтому

$$\frac{1}{2} m \omega_0^2 \bar{x}^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_0 + \frac{\hbar \omega_0}{\exp(\hbar \omega_0 / kT) - 1} \right]$$

Это выражение дает

$$\overline{P_x^2} = \frac{N e^2}{m \omega_0^2} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_0 + \frac{\hbar \omega_0}{\exp(\hbar \omega_0 / kT) - 1} \right]$$

Так как величина $\bar{P}_{\boldsymbol{x}}$ в отсутствие внешних полей равна нулю, то величина $\overline{\Delta P_x^2}$ будет при этом равна $\overline{P_x^2}$. Обращаясь теперь к результату, полученному для классической переменной, заметим, что обобщенной силой, связанной с P_x, является E_x, т.е. x-компонента электрического поля. В электрическом поле

$$\bar{P}_x = N e \bar{x} = \frac{N e^2 E_x}{m \omega_0^2}$$

так что

$$\frac{\partial \vec{P}_x}{\partial E_x} = \frac{N e^2}{m \omega_0^2}$$

Мы видим, что результат

$$\overline{\Delta P_x^2} = kT \left(\frac{\partial P_x}{\partial E_x} \right)_T$$

справедлив только для случая $kT \gg \hbar_{\omega_0}$. Это условие означает, что состояния системы, между которыми P_x имеет ненулевые матричные элементы, т. е. состояния, при переходе между которыми квантовое число осциллятора изменяется на ± 1, будут различаться по энергии на величину, гораздо меньшую kT. Это согласуется с критерием классического поведения системы, испотьзованным в предыдущих задачах.

21.5.

Предположим, что величину X можно представить в виде линейной супергозиии нормальных координат q_r системы (кинетическая энергия равна $\sum_{\mathbf{r}} \frac{1}{2} q_r^2$, потенциальная энергия равна $\sum_r 1/2 \omega_r^2 q_r^2$)

$$X = \sum_r \alpha_r q_r$$

(величина X может быть, например, пошеречным смещением средней точки натянутой струны). Среднеквадратичную флуктуадию величины X можно вычислить, либо используя результаты задачи

21.2, либо примевяя известные результаты для $\overline{q_r^2}$. Предполагая, что X является классической переменной (и учитывая, как это влияет на значения коффиициентов α), показать, что оба метода цриводят к одинаковым результатам.

Solution

Рассмотрим прежде всего предноложение о том, что X является влассической величиной. Матричные элементы X между состояниями, отличаюпимися но энергии на $\hbar\omega_r$, пронорциональны $\alpha_r/\omega_r^{1/2}$. Если величина $\alpha_r/\omega_r^{1/2}$ пренебрежимо мала, то эти матричные элементы будут пренебрежимо малы для состояний, разность энергий которых сравнима $c \cdot kT$ (исключение составляет лишь случай $h\omega_r \ll kT$). Это означает, что все осцилляторы, которые играют заметную роль в задаче, могут рассматриваться классически.

Чтобы применить результат задачи 21.2, заметим, что обобщенная сила F_x, влияющая на X, обусловливает обобщенную силу
$F_x\alpha_r$, влияющую на нормальную координату q_r, и поэтому вызовет изменение среднего значения этой координаты на величину $F_x\alpha_r/\omega_r^2$. Отсюда следует, что результирующее отклонение величины $\bar{X}$ (от нуля) будет задаваться соотношением

$$\bar{X} = F_x \sum_r \frac{\alpha_r^2}{\omega_r^2}$$

Это означает, что

$$\overline{X^2} = kT\frac{\partial \bar{X}}{\partial F_x} = kT\sum_r \frac{\alpha_r^2}{\omega_r^2}$$

Второй метод (так как $\overline{q_r q_s} = 0, r \neq s$) дает

$$\overline{X^2} = \sum_r \alpha_r^2 \overline{q_r^2}$$

Далее, $1/2\omega_r^2\overline{q_r^2} = 1/2kT$, носколько, как говорилось, все осцилляторы, дающие заметный вклад, должны рассматриваться как классические. Подставляя $\overline{q_r^2}$, получаем тот же окончательный результат, что и с помощью первого метода.

21.6. Показать, что если X_1 п X_2 - две переменные, характеризующие совершенно классическую систему, а F_1 и F_2 - соответствующие обобщеиные силы, то корреляционная функция для флуктуаций двух координат задается соотношением

$$\overline{\Delta\bar{X}_1 \Delta X_2} = \left(\frac{\partial \bar{X}_1}{\partial F_2}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{X}_2}{\partial F_1}\right)_T$$

Предшолагается: что система находится в контакте с термостатом при темшературе T.

З амечание: В данном случае нетрудно получить тот же результат для квантовомеханической системы, если и для нее поведение X_1 и X_2 предполагается классическим. Необходимо только слегка модифидировать доказательство, использованное в задаче 21.2.]

Solution

Рассмотрим гамильтониан

$$H_0 - F_1X_1 - F_2X_2$$

где H_0, X_1 и X_2 являются функциями обобщенных координат и сопряженных импульсов q, p. Тогда

$$\bar{X}_1 = \frac{\int X_1 \exp\left[-\left(H_0 - F_1X_1 - F_2X_2\right)/kT\right] d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{\int \exp\left[-\left(H_0 - F_1X_1 - F_2X_2\right)/kT\right] d\mathbf{q}d\mathbf{p}}$$

Отсюда имеем

$$\left(\frac{\partial \bar{X}_1}{\partial F_2}\right)_T = \frac{1}{kT}\frac{\int X_1X_2 \exp\left[-\left(H_0 - F_1X_1 - F_2X_2\right)/kT\right] d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{\int \exp\left[-\left(H_0 - F_1X_1 - F_2X_2\right)/kT\right] d\mathbf{q}d\mathbf{p}} -$$
$$- \frac{1}{kT}\frac{\int X_1 \exp\left[-\left(H_0 - F_1X_1 - F_2X_2\right)/kT\right] d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{\int \exp\left[-\left(H_0 - F_1X_1 - F_2X_2\right)/kT\right] d\mathbf{q}d\mathbf{p}} \times$$
$$\times \frac{\int X_2 \exp\left[-\left(H_0 - F_1X_1 - F_2X_2\right)/kT\right] d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{\int \exp\left[-\left(H_0 - F_1X_1 - F_2X_2\right)/kT\right] d\mathbf{q}d\mathbf{p}} =$$

$$= \frac{1}{kT}\left(\bar{X}_1 X_2 - \bar{X}_1 \bar{X}_2\right) = \frac{1}{kT}\overline{\Delta X_1 \Delta X_2}.$$

То же самое выражение получается, очевидно, для $(\partial X_2/\partial F_1)_T$.

21.7. Проводник соединен тонким проводом с очень большим проводником, причем оба проводника и соединяющий их провод сделаны из одного и того же металла. Большой проводник играет роль термостата (с температурой T) и резервуара электронов (с химическим потенциалом μ) для меньшего проводника. Меньший проводник в присутствии больпого имеет емкость $\mathscr{C}$.

Флуктуации Δn числа электронов в меньшем проводнике можно определить либо путем применения результата для флуктуаций заряда конденсатора (задача 21.3), либо путем исиользования выражения для флуктуаций числа n, выведенного для большого канонического ансамбля (задача 20.5). Показать, что эти два подхода шриводят к одинаковому результату.

Solution

Среднеквадратичная флуктуация величины заряда $e\Delta n$ опре деляется соотношением

$$\frac{1}{2}\frac{e^2\overline{\Delta n^2}}{\mathscr{C}} = \frac{1}{2}kT$$

откуда имеем

$$\overline{\Delta n^2} = \frac{\mathscr{C}kT}{e^2}$$

С другой стороны, при исшользовании большого канонического ансамбля получаем следующий результат:

$$\overline{\Delta n^2} = kT\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T$$

Входящий сюда химический потенциал представляет собой, очевидно, химический потендиал электронов в резервуаре частид, который также равен химическому потендиалу в меньшем проводнике (флуктуации не влияют на величину в правой части). При постоянной температуре химический потенциал может возрасти
при добавлении электронов в систему. Эти добавочные электроны будут находиться на поверхности металла и увеличивать химический нотенциал только за счет увеличения электростатической энергии электронов в системе. Если число электронов в меньшем проводнике увеличится на δn, то элктростатический потендиал возрастет от нуля до значения $e\delta n/b$ и донолнительная энергия электронов, равная увеличению химического потенциала $\delta\mu$, составит $e^2\delta n/\mathscr{C}$. Таким образом,

$$\delta\mu = \frac{e^2\delta n}{\mathscr{C}}$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T = \frac{\mathscr{C}}{e^2}$$

и два выражения, выведенные выше, квивалентиы.

Цитированная литература

• Ландау Л. Д., Лифшич И. М., Стапистическая физика, М., 1964.

13.34 Problems on Fluctuations of Thermodynamic Variables

22.1. В задаче 20.1 мы рассмотрели флуктуации энергии системы при нулевом внешнем давлении, находящейся в контакте с термостатом. Теперь нас будут интересовать флуктуадии термодинамических величин для системы с произвольным фиксированным внешним давлением, находящейся в контакте с термостатом. Чтобы избежать трудностей, связанных с введением изобарического ансамбля (ср. задачу 3.18), будем учитывать фиксцрованное внешнее давление p путем введения донолнительного члена pv в гамильтониан, где v - оператор, связанный с объемом. Это дает нам возможность использовать канонический ансамбль.

а) Наблюдаемой, связанной с гамильтонианом системы $H_0 + pv$, является $E + pv$, где E - внутренняя энергия. Флуктуации этой величины при фиксированном давлении p можно найти точно тем же путем, что и флуктуации энергии в случае нулевого давления (задача 20.1). Показать, что этот метод приводит к следующему результату для флуктуадии энтропии:

$$\overline{\Delta S^2} = kC_p$$

б) Показать также, что

$$\overrightarrow{\overline{\Delta S \Delta v}} = kT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

[Напомним ревультат задачи 21.3: $\overline{\Delta v^2} = -kT(\partial v/\partial p)_T$•]
Решение
а) Для случая нулевого давления (задача 20.1) было получено выражение

$$\overline{\Delta E^2} = kT^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)$$

Рассуждая аналогичным образом в случае фиксированного давления p, приходим к выражению

$$\overline{(\Delta E + p\Delta v)^2} = kT^2 \left[\frac{\partial (E + pv)}{\partial T} \right]_p$$

Но, согласно первому закону термодинамики,

$$T\Delta S = \Delta E + p\Delta v$$

так что левая часть приведенного выше выражения равна $T^2\overline{\Delta S^2}$, тогда как правая часть равна kT^2C_p. Поэтому имеем

$$\overline{\Delta S^2} = kC_p$$

Заметим, что был использован следующий метод выяснения смысла фауктуации такой термодинамической величины, как энтропия. Из обычного термодинамического рассмотрения былб получены линейные соотношения между изменениями этой термодинамической величины и изменениями энергии и объема. Затем мы воснользовались этим линейным соотношением, чтобы связать флуктуации термодинамической величины с имеющими совершенно однозначшый смысл флуктуациями чисто механических величин - энергии п объема.
б) Обозначая собственные состояния $H_0 + pv$ через $|r\rangle$, можно написать

$$\bar{v} = \frac{\mathrm{Sp}\left\{v \exp\left[-\left(H_0 + pv\right)/kT\right]\right\}}{\mathrm{Sp}\left\{\exp\left[-\left(H_0 + pv\right)/kT\right]\right\}} = \frac{\sum\limits_{r,s} \langle r|v|s\rangle\langle s| \exp\left[-\left(H_0 + pv\right\rangle/kT\right] |r\rangle}{\sum\limits_{r} \langle r| \exp\left[-\left(H_0 + pv\right)/kT\right] |r\rangle}$$

Дифферендируя по T при постоянном p и замечая, что ошераторы $(H_0 + pv)$ и $\exp\left[-\left(H_0 + pv\right)/kT\right]$ имеют только диагональные элементы, находим

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{kT^2} \Bigg\{ & \frac{\sum\limits_r \langle r|v|r\rangle\langle r|H_0 + pv|r\rangle\langle r| \exp\left[-\left(H_0 + pv\right)/kT\right] |r\rangle}{\sum\limits_r \langle r| \exp\left[-\left(H_0 + pv\right)/kT\right] |r\rangle} \\
& - \frac{\sum\limits_r \langle r|v|r\rangle\langle r| \exp\left[-\left(H_0 + pv\right)/kT\right] |r\rangle}{\sum\limits_r \langle r| \exp\left[-\left(H_0 + pv\right)/kT\right] |r\rangle} \times \\
& \times \frac{\sum\limits_r \langle r|H_0 + pv|r\rangle\langle r| \exp\left[-\left(H_0 + pv\right)/kT\right] |r\rangle}{\sum\limits_r \langle r| \exp\left[-\left(H_0 + pv\right)/kT\right] |r\rangle} \Bigg\} = \\
& = \frac{1}{kT^2} [\overline{v(E + pv)} - \bar{v}\overline{(E + pv)}] = \\
& = \frac{1}{kT^2} \overline{\Delta v(\Delta E + p\Delta v)} = \frac{1}{kT^2} T\overline{\Delta v \Delta S}.
\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\overline{\Delta v \Delta S} = kT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

22.2. Используя результаты предыдущей задачи, найти значения $\overline{\Delta E^2}$ и $\overline{\Delta E \Delta v}$ для системы с фиксированным давлением, находящейся в контакте с термостатом.

0

• C. W. McCombie, J. J. Thompson Physical Laboratory, University of Reading, Reading.

Solution

Имеем

$$\Delta E = T\Delta S - p\Delta v$$

Отсюда следует, что

$$\overline{\Delta E^2} = T^2\overline{\Delta S^2} - 2pT\overline{\Delta S\Delta v} + p^2\overline{\Delta v^2} = \\ = kT^2C_p - 2pkT^2\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p^2kT\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Далее,

$$\overline{\Delta E\Delta v} = T\overline{\Delta S\Delta v} - p\overline{\Delta v^2} = kT^2\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + pkT\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Этот ревультат несомненно может быть применен в самых различных формах. Заметим, что при $p = 0$ мы снова получаем значение kT^2C_p для $\overline{\Delta E^2}$, т. е. результат, который был найден в задаче 20.1 .
22.3. Исходя из общего результата предыдущей задачи, показать, что флуктуации внутренней энергии и объема идеального классического газа с фиксированным внешним давлением, находящегося в контакте с термостатом при температуре T, удовлетворяют соотношениям

$$\overline{\Delta E^2} = kT^2C_v$$
$$\overline{\Delta E\Delta v} = 0$$

Solution

Для идеального газа из N частид

$$pv = NkT$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{Nk}{p}$$
$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{NkT}{p^2}$$

Подставляя эти выражения и соотношения

$$C_p = C_v + Nk$$

в общие выражения для $\overline{\Delta E^2}^2$ и $\overline{\Delta E\Delta v}$, сразу же приходим в искомым результатам.
Эти результаты можно получить непосредственно, исходя из того, что классическое каноническое распределение полной внутренней энергии идеального газа (равной сумме поступатель ной кинетической энергии молекул и внутренней энергии молекул) не зависит от положепия молекул, какие бы требования на них не налагались.
22.4. Если X - классическая переменная, связанная с изолированной системой, то вероятность $p(X)dX$ того, что значение этой переменной лежит между X и $X + dX$, задается соотношением

$$p(X) \sim \exp\left[\frac{S(X)}{k}\right]$$

где $S(X)$ - энтропия системы, в которой переменная имеет значение X. С помопью этого результата показать, что для изолированной системы

$$\overline{\Delta X^2} = kT\left(\frac{\partial X}{\partial \bar{F}}\right)_S$$

где F - приложенная извне обобщенная сила, сопряженная с данной переменной (см. задачи 21.1 и 22.6).
{У к а з а и и е: Нужно разложить энтропию с точностью до квадратичных членов по ΔE и ΔX вблизи энергии E_0 и равновесного значения X_0 переменной, сопряженной с энергией E_0. Показать, что коэффициенты при $\Delta X, \Delta E$ и $-\Delta X^2$ равны соответственно пулю, $1/T$ и $1/2k/\overline{\Delta X^2}$. Чтобы найти соотношение между F и ΔX, следует предположить, что сила F приложена обратимым образом. Это означает, что энтропия остается постоянной и что (для малых F) приращение энергии ΔE будет равно $1/2F\Delta X$. Отсюда сразу же следует искомый результат.]

Solution

Поскольку приложенная сила F производит работу над системой, внутренняя энергия E изменяется от начального значения E_0; следовательно, мы должны рассматривать энтрошию как функцию от E и X, т. е. $S(E, X)$. Разлагая эту функцию вблизи E_0 и X_0 (равновесное значение X при $F = 0$), получаем, сохраняя только члены до второго порядка включительно,
$S(E, X) = S(E_0, X_0) + A\Delta E + B\Delta X - \frac{1}{2}\left(C\Delta E^2 + 2D\Delta E\Delta X + G\Delta X^2\right)$.
При $E = E_0(\Delta E = 0)$ энтропия пмеет максимум при $X = X_0$ $(\Delta X = 0)$; отсюда следует, что

$$B = 0$$

Далее,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_X = A$$

где мы воспользовались по аналогии с уравнением $Q = dU + pdv$ (задача 1.5) уравнением

$$TdS = dE - FdX$$

Пусть $F = 0$; тогда имеем и $\Delta E = 0$, и из полученного выше соотношения между вероятностью и энтропией следует, что распределелие вероятности $p(X)$ для величины X будет пропорционально $\exp\left[-1/2(G/k)\Delta X^2\right]$. Сравнивая это выражение со стандартной формой нормального (гауссова) распределения $\exp\left(-\Delta X^2/2\overline{\Delta X^2}\right)$, получаем

$$G = \frac{k}{\overline{\Delta X^2}}$$

Когда сила F не равна нулю и предшолагается, что вызываемое ею изменение обратимо, то

$$\Delta E = \frac{1}{2}F\Delta X$$

и энтропия задается с точностью до членов второго порядка по малым величинам F и ΔX соотношением

$$S\left(E_0 + \frac{1}{2}F\Delta X, \Delta X\right) = S(E_0, X_0) + \frac{1}{2}\frac{F}{T}\Delta X - \frac{1}{2}G\Delta X^2$$

Так как продесс обратим, энтропия должна остаться равной своему начальному значению $S(E_0, X_0)$; следовательно,

$$\Delta X = \frac{F}{GT} = F\frac{\overline{\Delta X^2}}{kT}$$

Поэтому прп $F = 0$ получаем

$$\left(\frac{\partial X}{\partial F}\right)_S = \frac{\overline{\Delta X^2}}{kT}$$

что представляет собой искомый результат.
22.5. Предположим, что энтропия S является функцией совокупности классических переменных $X_1, X_2, ..., X_n$, которы в состоянии равновесия (т. е. когда энтропия максимальна) мы ноложим равными нулю. Поэтому

$$S = S_0 - \frac{1}{2}\sum_{r,s} a_{rs}X_rX_s$$

где сохранены только квадратичные члены и квадратичная форма $\sum_{r,s} a_{rs}X_rX_s$ является положительно определенной.
Определим силу F_r; соответствующую каждой переменной X_r, при помощи соотношения

$$F_r = -\frac{\partial S}{\partial X_r} = \sum_s a_{rs}X_s$$

так что каждая сила F_r является линейной комбинацией величин X_s.
Счнтая, что распределение вероятности описывается выражением $\exp(S/k)$, доказать соотношение

$$\overline{F_uX_v} = k\delta_{u,v}$$

где $\delta_u, v = 1$, если $u = v$, и $\delta_u, _v = 0$ в противном случае. [Этот результат играет важную роль при получении соотношений Онсагера (задача 25.7).]

Solution

Имеем

$$\overline{F_u X_v} = \int F_u X_v C \exp\left(\frac{S}{k}\right) \prod_s dX_s$$

где C - нормировочная постоянная, выбранная так, что

$$\int C \exp\left(\frac{S}{k}\right) \prod_s dX_s = 1$$

Так как

$$F_u \exp\left(\frac{S}{k}\right) = -\frac{\partial S}{\partial X_u} \exp\left(\frac{S}{k}\right) = -k \frac{\partial}{\partial X_u} \exp\left(\frac{S}{k}\right)$$

мы можем проинтегрировать выражение для $\overline{F_u X_v}$ по X_u по частям. Проинтегрировавная часть обращается в вуль, поскольку $\exp(S/k)$ в пределе стремится к нулю, и мы получаем

$$\overline{F_u X_v} = k \int \frac{\partial X_v}{\partial X_u} C \exp\left(\frac{S}{k}\right) \prod_s dX_s = k\delta_{u,v}$$

22.6. Мы можем рассмотреть флуктуации объема тела при нулевом давлении: а) в случае, когда тело изолировано и обладает энергией E и температурой T, и б) в случае, когда тело находится в контакте с термостатом при темгературе T.

Записать выражения для среднеквадратичных отклонений (дисперсий) объема в этих двух случаях через соответствующие сжимаемости.

Разумно предшоложить, что флуктуации в системе, находящейся в контакте с термостатом, будут иметь болыную величину, чем в изолированной системе, так как в первом случае возможны флуктуации энергии тела. Последние можно интерпретировать как флуктуации темдературы, которые путем теплового расширения приводят к флуктуациям объема. Показать прямым вычислением, что среднеквадратичная флуктуация объема, обусловленная флуктуациями энергии и соответствуюшим тепловым растирением, равна разности между изотермической (случай «б») и адиабатической (случай «а») среднеквадратичной флуктуацией.

Solution

Вспомним, что обобщенной силой, сопряженной с обтемом v, является - p. Тогда, используя общие результаты задач 22.4 и 21.1, запишем дисперсию для двух рассматриваемых случаев:
а)
$\left(\overline{\Delta v^2}\right)_S = -kT \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S$,
б)

$$\left(\overline{\Delta v^2}\right)_T = -kT \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

Таким образом, флуктуации в двух рассматриваемых случаях зависят соответственно от адиабатической и изотермической сжимаемости.

Флуктуации объема, обусловленные флуктуациями энергии, могут быть определены следующим образом:

$$\overline{\Delta v^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \frac{\overline{\Delta E^2}}{\overline{C_p^2}} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \frac{kT^2}{C_p}$$

Поэтому мы имеем

$$\left(\overline{\Delta v^2}\right)_T = \left(\overline{\Delta v^2}\right)_S + \overline{\Delta v^2}$$

ари условии

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2$$

т. е. мы пришли к стандартному термодинамическому результату. [Так как адиабатическая сжимаемость $K_a \equiv K_{\mathcal{S}}$ равна $(1/v)(\partial v/\partial p)_a$ (см. задачу 1.4), это термодинамическое соотношение имеет вид

$$K_T - K_S = Tv\frac{\alpha_p^2}{C_p}$$

где α_p - коэффидиент объемного расширения. Последнее соотношение выводится в задаче 1.8, п. «б».]

ОБЩИЕ РАБОТЫ

I*. Кубо Р., Статистическая механика, изд-во «Мир», 1967, гл. 6.

II*. Мюнстер А., в сборнике "Термодинамика необратимых продессов». ИЛ, 1962.

13.35 Problems on Time Dependence of Fluctuations

23.1. Рассмотрим флуктуирующую величину $y(t)$ (например, отклонение подвешенного зеркала, испытывающего броуновские фауктуации, компоненты скорости диффундирующей частицы и т. п.) со статистическими свойствами, не зависящпми от времени. Будем предполагать, что средние по времені п средние по ансамблю равны. Полагая

$$\Delta y(t) = y(t) - \bar{y}$$

определим корреляционнуо ункцию $\psi_y(\tau)$ соотношением

$$\psi_y(\tau) = \overline{\Delta y(t)\Delta y(t+\tau)}$$

из которого сразу же следует, что $\psi_y(0) = \overline{\Delta y^2}$ и $\psi_y(\tau) = \psi_y(-\tau)$. Будем считать, что с уществует время τ_c, такое, что при $|\tau| > \tau_c$ корреляция $\psi_y(\tau)$ становится пренебрежнмо малой.

Предполагая $S \gg \tau_c$, показать, что среднеквадратичная флуктуацшя величины $\int_0^S y(t)dt$ относительно ее среднего значения равна $2S\int_0^\infty \psi_y(\tau)d\tau$.

Solution

Флуктуация $\int_0^S y(t)dt - \int_0^{\bar{S}} y(t)dt$ относительно среднего значения, очевидно, равна $\int_0^S \Delta y(t)dt$. Поэтому для искомого

среднеквадратичного значения имем

$$\overline{\left(\int_0^S \Delta y(t)dt\right)^2} = \overline{\int_0^S\int_0^S \Delta y\,(t_1)\,\Delta y\,(t_2)\,dt_1dt_2} = \int_0^S\int_0^S \overline{\Delta y\,(t_1)\,\Delta y\,(t_2)}dt_1dt_2$$

После замены переменных $t = t_1$ и $\tau = t_2 - t_1$ это выражение принимает вид

$$\int_0^S dt \int_{-t}^{S-t} \psi_y(\tau)d\tau$$

Предполоним, что как t, так и $S - t$ больще τ_c (поскольку $S \gg \tau_c$, это предшоложение сіраведливо всегда, за искл ючением пренебрежшмо малых интервалов значений t в области между 0 и S). Тогда можно расширить область интегрирования по τ от $-\infty$ до $+\infty$, не изменив значения последнего выражения. Таким образом,

$$\overline{\left(\int_0^S \Delta y(t)dt\right)^2} = \int_0^S dt\int_{-\infty}^{\infty}\psi_y(\tau)d\tau = S\int_{-\infty}^{\infty}\psi_y(\tau)d\tau = 2S\int_0^\infty \psi_y(\tau)d\tau$$

23.2. Пусть корреляционная функция для положительных τ щропорциональна макроскопическому (т. е. без учета флуктуаций) закону затухания начального ненулевого значения исследуемой: величины до нуля (начальная скорость изменения этой величины, если это необходимо для однозначного определения макроскопического закона затухания, выбирается равной нулю).

а) Используя это предположкение, определить корреляционную функцию при температуре T для x-компонешты скорости $\mathbf{v}$ частиды с массой m, движущейся в такой среде, что сила, прептствующая ее

0

• C. W. McCombie, J. J. Thompson Physical Laboratory, University of Reading, Reading.

движению, равна - iv.
б) Найти корреляционную функцию для отклонения θ подвепенной системы с моментом инерции I, подвергающейся действию демпфирующей шары сил $-\gamma\dot{\theta}$ и возвращающей пары сил; $c\theta$. При этом считать, что демпфирование меньше критического.

Solution

а) Макроскопическое уравнение движения имеет вид

$$m\dot{v}_x + xv_x = 0$$

• Как можно показать с помощью общих соображений или (в частном случае) путем подробных вычислений (задача 24.1), сделанное здесь предположение о макроскопическом затухании корреляционной функци эквивалентно предположению о том, что флуктуации можно рассматривать как результат действия флуктуирующей силы, с времепем корреляции τ_c, которов пренебрежимо мало по сравнению с масптабом времени макрос гпического затухания.

Его решением является

$$v_x(t) = v_x(0)\exp\left(-\frac{xt}{m}\right)$$

Поэтому для положительных значений τ корреляционная функция пропорциональна $\exp(-x\tau/m)$. Поскольку $\psi_{v_x}(\tau) = \psi_{v_x}(-\tau)$, приходим к выражению

$$\psi_{v_x}(\tau) = A\exp\left(-\frac{x|\tau|}{m}\right)$$

Но $A = \psi_{v_x}(0)$ п, согласно полученному выше результату, $\psi_{v_x}(0) = \overline{v_x^{\bar{z}}}$.

Из теоремы о равномерном распределении имеем $1/2m\overline{v_x^2} = 1/2kT$, поэтому $\bar{v}_x^2 = kT/m$. Таквм образом,

$$\psi_{v_x}(\tau) = \frac{kT}{m}\exp\left(-\frac{x|\tau|}{m}\right)$$

б) Макроскопическое уравнение движения теперь имеет вд

$$\ddot{I}_1\ddot{\theta} + \gamma\dot{\theta} + c\theta = 0$$

Его решением при $\dot{\theta}(0) = 0$, как легко найти, является функция

$$\theta(t) = \theta(0)\exp(-\beta t)\left(\cos\omega' t + \frac{\beta}{\omega'}\sin\omega' t\right)$$

где $\beta = \gamma/2I$ пI $\omega' = \left(4Ic - \gamma^2\right)^{1/2}/2I$.
Отсюда получаем выражение для корреляционной функции

$$\psi_\theta(\tau) = \frac{kT}{c}\exp(-\beta|\tau|)\left(\cos\omega'|\tau| + \frac{\beta}{\omega'}\sin\omega'|\tau|\right)$$

23.3. Используя результаты задач 23.1 п 23.2, п. «а», определить средний квадрат смещения x за время S частицы, движущейся при температуре T в среде, в которой ее подвижность равна $\mu\,(= F_x/v_x)$.

Объединяя этот результат с решеннем уравнения диффузии

$$\rho(r,t) = n(4\pi Dt)^{-3/2}\exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

для n частиц, находивпихся в момент $t = 0$ в начале координат, определить соотношение между подвижностью μ и коффициентом дифффуии D.

Solution

Так как x-комнонента смещения за время S связана с x-компонентой] скорости соотношением

$$x_S = \int_0^S v_x(t)dt$$

имеем

$$\overline{x_S^2} = \overline{\left(\int_0^S v_x(t)dt\right)^2} = 2S\int_0^\infty \psi(\tau)d\tau$$

где $\psi(\tau)$ - корреляционная функция для v_x.
Поскольку $F_x = (1/\mu)v_x$, мы видим, что величина $1/\mu$ играет роль декремента затухания x. Поэтому, используя результат задачи 23.2, п. «а», получаем

$$\psi(\tau) = \frac{kT}{m}\exp\left(-\frac{|\tau|}{\mu m}\right)$$

Интеграл от этого выражения от 0 до ∞ равен μkT, так что приведенное выше выражение для $\bar{x}_{\mathbf{S}}^2$ принимает вид

$$\overline{x_{\mathrm{S}}^2} = 2\mu kTS$$

Воспользуемся теперь приведенным в условиях задачи решениемя уравнения диффузии, подставим $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ п выполним интегрирование по координатам y и z. В результате получаем, что в момент времени t распределение веролтности координат x частиц, находившихся в момент $t = 0$ в начале координат, пропорционально величине

$$\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Сравнивая этот результат со стандартным нормальным распределением $\exp\left(-x^2/2\overline{\Delta x^2}\right)$, получаем, что среднеквадратичное смещение частицы равно $2D$ t. Таким образом,

$$\overline{x_{\mathrm{S}}^2} = 2DS$$

сопоставляя с предыдущим выражением для $\overline{x_S^2}$, находим

$$\frac{D}{\mu} = kT$$

Мы притли, как и следовало ожидать, к соотношению Эйнштейна, которое можно найти и другим путем (см., например, задачу 17.12).
23.4. Предполагая существование связи между корреляционной функцией и макроскопическим затуханием тока в цепи, составленной из индукции L и сопротивления R, определить среднеквадратичную флуктуацию заряда, протекающего по цепи за время S.

Solution

Из макроскопического уравнения для тока I

$$L\frac{dI}{dt} + RI = 0$$

имеем

$$I = I_0\exp\left[-\left(\frac{R}{L}\right)t\right]$$

Используя соотношение $1/2L\bar{I}^2 = 1/2kT$, получаем

$$\psi_I(\tau) = \frac{kT}{L}\exp\left[-\left(\frac{R}{L}\right)|\tau|\right]$$

Отсюда, используя результат задачи 23.1, находим

$$\overline{Q^2} \equiv \overline{\left(\int_0^S I(t)dt\right)^2} = 2S\int_0^\infty \psi_I(\tau)d\tau = \frac{2kTS}{R}$$

23.5. Проведенное выше рассмотрение флуктуаций заряда, протекающего по цепи с сопротивлением R, основывалось на соотношении между корреляционной функцией и функцией макроскопического затухания. Рассмотрим теперь вычисления с помощью кинетической теории, подтверждающие результаты задачи 23.4 для весьма частной модели цепи с включенным в нее сопротивлением.
Предположим, что электроны в цепи можно рассматривать в рамках классической теории и что сопротивление обусловлено только существованием симметричного потенциального барьера высотой V_0.

При расчете частоты прохождния частиц через барьер будем предшолагать, что их распределение по скоростям по обе стороны барьера можно считать равновесным. Столкновениями в области барьера будем пренебрегать.

Показать, что число падающих за единицу времени с одной стороны барьера частиц, способных преодолеть барьер высотой V, равно $C\exp(-V/kT)$, где C не зависит от V. Выразить через V_θ и C полный ток чрез барьер, к которому приложен электростатический потенциал $28E$, и тем самым найти сопротивление барьера. Определить также флуктуации проинтегрированного по времени S полного тока через барьер и убедиться таким образом в правильности выведенного перед этим соотношения.

Solution

Число частиц в единице объема со значениями импульса в области dp_x, dp_y, dp_z вблизи p_x, p_y, p_z равно

$$A\exp\left[-\frac{(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}{2mkT}\right]dp_x dp_y dp_z$$

Число частиц с импульсами, лежащими в интервале $(p_z, p_z + dp_z)$ (ось z предполагается перцендикулярной плоскости барьера), составляет

$$B\exp\left(-\frac{p_z^2}{2mkT}\right)dp_z$$

Число частиц с z-компонентами пмпульса в этом интервале, попадающих на барьер (его поверхность предполагается равной б) за единицу времени, равно числу частиц, имеющих z-компоненты импульса в указанной области и находящихся в объеме (p_z/m) б. Определим величину p_z' пз соотнопения $p_z'^2/2m = V$. Число электронов с пмнульсом, большим чем p_z', проникающих через барьер за единицу времени, равно

$$B\int_{p_z'}^{\infty}\exp\left(-\frac{p_{zi}^2}{2mkT}\right)\frac{p_z}{m}\sigma dp_z = B\sigma\int_{V}^{\infty}\exp\left(-\frac{x}{kT}\right)dx =$$

$$= B\sigma kT\exp\left(-\frac{V}{kT}\right) = C\exp\left(-\frac{V}{kT}\right)\cdot$$

Если к барьеру приложен электростатический потенцция $2\delta E$, то высота барьера с двух сторон будет соответственно равна $V_0 - e\delta E$ i $V_0 + e\delta E$. Поэтому полный средний ток через барьер равен

$$Ce\exp\left[-\frac{(V_0 - e\delta E)}{kT}\right] - Ce\exp\left[-\frac{(V_0 + e\delta E)}{kT}\right]$$

Для малых значений δE это выражение принимает вид

$$2Ce^2\exp\left(-\frac{V_0}{kT}\right)\frac{\delta E}{kT}$$

Поэтому сопротивление барьера R определяется соотношением

$$\frac{1}{R} = \frac{{C_e}^2}{kT}\exp\left(-\frac{V_0}{kT}\right)$$

Поскольку классические частицы независимы, можно предположить, что число частид, пересекающих барьер с любой стороны, характеризуется распрделением Пуассона.

Для каждого нашравления среднее число частиц; пересекающих барьер за время S, равно

$$CS\exp\left(-\frac{V_0}{kT}\right)$$

Этой же величине равна и среднеквадратичная флуктуация числа частиц, перескающих барьер. Если числа таких частиц обозначить через n_1 пи n_2, а перенесенный заряд - через Q, то имеем

$$Q = en_1 - en_2$$

$$\overline{\Delta Q^2} = e^2\overline{\Delta n_1^2} + e^2\overline{\Delta n_2^2} = 2e^2C\exp\left(-\frac{V_0}{kT}\right)S\bullet$$

Сравнение с выражением для $1/R$ дает

$$\overline{\Delta Q^2} = \frac{2kT}{R}S$$

что находится в согласии с полученным ранее результатом.

23.6. Флуктуирующая величина $y(t)$ состоит из ряда иденти чных импульсов вида $f(t)$, случайным образом распределенных во времени.

Предположим, что шкала времени разделена на столь небольшие пнтервалы одинаковой длины $t_{r+1} - t_r = \delta$, что число импульсов n_r, центры которых лежат в интервале между t_r и t_{r+1}, равно 0 пли 1 ; тотда можно написать (если центр $f(t)$) приходится на $t = 0$)

$$y(t) = \sum_r n_r f\,(t - t_r)$$

Так как величины n_r независимы и каждая характеризуется распределением Пуассона, имеем

$$\overline{\Delta n_r^2} = \overline{n_r} = \lambda\delta$$

II

$$\overline{\Delta n_r \Delta n_s} = 0, \quad r \neq s$$

где λ - среднее qисло имнульсов в 1 с. Вывести соотношения

$$\overline{y(t)} = \lambda \int_{-\infty}^{\infty} f\,(t')\,dt'$$

II

$$\psi_y(\tau) = \lambda \int_{-\infty}^{\infty} f(t) f(t+\tau) dt$$

Solution

Первый результат легко получается:

$$\overline{y(t)} = \sum_r \bar{n}_r f\,(t - t_r) = \lambda\delta \sum_r f\,(t - t_r) = \lambda \int_{-\infty}^{\infty} f\,(t')\,dt'$$

где совершен предельный переход $\delta \to 0$, позволяющий заменить сумму интегралом. Второй результат выводится следующим образом. Имеем

$$\begin{aligned} \Delta y(t) = y(t) - \overline{y(t)} &= \sum_r n_r f\,(t - t_r) - \sum_r \bar{n}_r f\,(t - t_r) = \\ &= \sum_r \Delta n_r f\,(t - t_r) \end{aligned}$$

следовательно,

$$\begin{aligned} \overline{\Delta y(t) \Delta y(t+\tau)} &= \overline{\left[\sum_r{}' \Delta n_r f\,(t - t_r)\right]\left[\sum_s \Delta n_s f\,(t + \tau - t_s)\right]} = \\ &= \sum_{r,s} \overline{\Delta n_r \Delta n_s} f\,(t - t_r)\, f\,(t + \tau - t_s) = \\ &= \lambda \sum_r \delta f\,(t - t_r)\, f\,(t + \tau - t_r) = \\ &= \lambda \int_{-\infty}^{\infty} f(t) f(t+\tau) dt \end{aligned}$$

где мы снова устремили δ к нулю при замене суммы интегралом.

23.7. Ток $I(t)$ состоит из случайпой постедовательност и импульсов, появляющихся со средней частотой λ импульсов в 1 с. Каждый импульс зактючается в появтении тока постоянно й величины I_0, продолжающегося в течепии времени t_0. Найт и корреляционную функцию.

Solution

Мз результата предыдупей задачи находим

$$\psi_I(\tau) = \begin{cases} \lambda I_0^2 \left(t_0 - |\tau|\right), & |\tau| < t_0 \\ 0 \text{ в щротивном случае} \end{cases}$$

так как подынтегральное выражение равно I_0^2 в области, в которой два импульса, смещенные по отношению друг к другу на величину τ, частично перекрываются, и равно нулю всюду вне этой области. Длина| области перекрытия равна $t_0 - |\tau|$ при $|\tau| < t_0$ п и нулю в противном случае.
23.8. Спектральная фунжиия $G_y(\omega)$ вещественной флуктуирующей величины $y(t)$, для которой значение $\bar{y}$ можно сделать равным нулю при соответствующем выборе уровня отсчета, определяется следующим образом. Определим сначала усченное значение $y_S(t)$, которое равно $y(t)$ в интервале значений t длиной S и нулю всюду вне его. Обозначим через $Y_S(\omega)$ фурье-образ функции $y_S(t)$, так что

$$y_S(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} Y_S(\omega) \exp(i\omega t) d\omega$$

Тогда функция $G_y(\omega)$ определяется соотношением

$$G_\nu(\omega) = \lim_{S\to\infty} \frac{2}{S} \sqrt{|Y_S(\omega)|^2}$$

где черта обозначает усреднение по ансамблю. Показать, что

$$\overline{y^2} = \int_0^\infty G_y(\omega) d\omega$$

Оценить $G_y(\omega)$ в случае, когда величина $y(t)$ складывается из последоватльности одинаковых импульсов, появляющихся в случайные моменты времени. Для простоты предшолагается, что интеграл по времени от каждого импульса равен нулю; тогда величина $\overline{y(t)}$ также равна нулю и преобразование уровня отсчета не является необходимым. Показать для этого примера, что, для того чтобы определение $G(\omega)$ было удовлетворительным, шеобходимо перейти к пределу больших S и произвести усреднение по ансамблю.

Solution

• Согласно пзвестному свойству фурье-преобразования, имем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |y_S(t)|^2 dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |Y_S(\omega)|^2 d\omega$$

В пределе больших S левая часть соотношения, являющаяся интег ралом от y^2 по интервалу времени S, становится равной $S\overline{y^2}$. Так как $y_S(t)$ - вещественная величина, имеем $Y_S(\omega) = Y_S^*(-\omega)$; следовательно, $|Y_S(\omega)|^2 = |Y_S(-\omega)|^2$. Поатому правую часть можно представить в виде интеграла от нуля до бесноиечности:

$$\overline{y^2} = \lim_{S\to\infty} \frac{2}{S} \int_0^\infty |Y_S(\omega)|^2 d\omega$$

Оч евидно, вынолнение усреднения по ансамблю в правой части не нарушит справедливости выражения, поэтому получаем

$$\overline{y^2} = \int_0^\infty G_y(\omega) d\omega$$

Предиоложим теперь, что

$$y(t) = \sum_{r=-\infty}^{+\infty} f\left(t - t_r\right)$$

где моменты t_r распредлены случайно, причем на единицу времени приходится в среднем λ моментов t_r.

Если длина интервала S очень велика по сравнениго с продолжительностью импульса, можно написать (пренебрегая весьма
малыми краевыми ффектами)

$$y_S(t) = \sum_r f\,(t - t_r)$$

суммировани выдолняется по всем r, для которых t_r лжит на отрезкен длиной S, используемом в определении $y_S(t)$. Отсюда имем

$$\begin{aligned} Y_S(\omega) &= \sum_r \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f\,(t - t_r) \exp(-i\omega t) dt = \\ &= \sum_r \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f\,(t - t_r) \exp\left[-i\omega\,(t - t_r)\right] d\,(t - t_r) \exp\left(-i\omega t_r\right) = \\ &= F(\omega) \sum \exp\left(-i\omega t_r\right) \end{aligned}$$

где $F(\omega)$ - урье-образ импульса с «центром» в начале координат, т. е.

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt$$

Это дает

$$|Y_S(\omega)|^2 = |F(\omega)|^2 \left| \sum_r \exp\left(-i\omega t_r\right) \right|^2$$

Если длина интервала S очень велика по сравнению с $1/\omega$, то суммирование в правой частп будет выполияться по комплексным числам с единичным модулем и случайными фазами, причем число членов в сумме равно в среднем λS. Квадрат модуля этой суммы равен квадрату расстояния от начала координат до конечной точки двумерных случайных блужданий, состоящих в среднем из λS шагов единичной длины. Независимо от величины S квадраты этих расстояний будут флуктуировать в широкпх пределах. Только в том случае, котда мы возьмем среднее по направлениям шагов путем усреднения по всем возможным значениям t_r (т. е. произведем усреднение по ансамблю), мы получим определенное значение, а именно среднеквадратичное смещение при случайном блуждании из λS единичных шагов, которое точно равно λS. Поэтому для достаточно больпих значений S

$$\overline{|Y_S(\omega)|^2} = \lambda S |F(\omega)|^2$$

так что

$$G_y(\omega) = \frac{2}{S} \overline{|Y_S(\omega)|^2} = 2\lambda |F(\omega)|^2$$

Отсюда ясно, что мы обязательно должны выбрать большое значение S и провести усреднение по ансамблю. Поэтому определение
$G_y(\omega)$, не содержащее ни перехода к пределу больших S, ни усреднения по авсамблю, не дало бы разумных результатов в рассмотренном частном случае, т. е. не было бы удовлетворительным.
23.9. Линейная система имеет функцию отклика (передаточную функцию $A(\omega)$, т. е. сигнал $x(t) = \exp\left(i_1\omega t\right)$ на входе системы дает сигнал $y(t) = A(\omega)\exp(i\omega t)$ на выходе.

Определить спектральную функцию выходного сигнала $G_O(\omega)$, если флуктуирующий входной сигнал имеет спектральную функцию $G_I(\omega)$. Используя этот результат, выразить средний квадрат выходвого сигнала через спектральную функцию входного сигнала.

Solution

Обозначая фурье-образ усченного входного сигнала (определенного, как в задаче 23.8) через $X_S(\omega)$, имеем

$$G_I(\omega) = \lim_{S\to\infty} \frac{2}{S} \overline{|X_S(\omega)|^2}$$

Фурье-образ выходного сигнала, вызванного усеченным сигналом на входе, равен

$$A(\omega) X_S(\omega)$$

Для достаточно большшх S выходной сигнал для усеченного сигнала на входе будет отличаться от усеченного сигнала на выходе $y_S(t)$ только пренебрежимо малыми краевыми эффентами. Поэтому можно написать

$$Y_S(\omega) = A(\omega)X_S(\omega)$$

тогда для спектральной фуннции выходного сигнала получаем

$$G_O(\omega) = \lim_{S\to\infty} \frac{2}{S}\overline{|Y_S(\omega)|^2} = |A(\omega)|^2 \lim_{S\to\infty} \frac{2}{S}\overline{|X_S(\omega)|^2} = |A(\omega)|^2 G_I(\omega)$$

Важность понятия спектральной функции в значительной мере определяется простотой связи между спектральными функдиями входного и выходного сигналов. Это соотношение можно, конечно, считать очевидным. Действительно, величина $G(\omega)\delta\omega$ может рассматриваться как средний квадрат амплитуды флуктуаций, полученной путем исключения всех фурье-комдонент флуктуаций, кроме тех, которые имеют частоты, лежащие в области $(\omega, \omega + \delta\omega)$. (С принятой здесь точки зрения это следует из полученного выше соотношения, согласно которому средний квадрат можно выразить через интеграл от спектральной функции; ноэтому обсуждение можно было начать с этого менее формально В неравновесной термодинамике эту фувкцию принято также называть функцией реакции. - Лрим.ред. го определения спектральной функции.) Так как узкополосная компонента флуктуации является синусоидальной со слабо меняющейся амплитудой п фазой, величина $|A(\omega)|$ будет равна отношению выходной амплитуды к входной амплитуде для рассматриваемой полосы частот, и результат получается отсюдд сразу же.

Для среднего квадрата выходного сигнала имем

$$\overline{y^2} = \int_0^\infty G_O(\omega)d\omega = \int_0^\infty |A(\omega)|^2 G_I(\omega)d\omega_\bullet$$

23.10. Вычислить передаточную функцию $A(\omega)$ системы из последовательно соединенных емкости и сопротивления; входным сигналом является приложенное напряжение, а выходным сигналом - ток, текущий по депи. Вычислить также пердаточную функцию для демпфированной вращательной системы, где входным сигналом является приложенный момент сил, а выходным ситналом - отклонение.

Solution

Если емкость C и сопротивление R включены последовательно, напряжение $V = V_0 e^{i\omega t}$ и ток $I = I_0 e^{i\omega t}$ связаны соотношением

$$V_0 = Z(\omega)I_0$$

где $Z(\omega)$ - импеданс, который вводится в элементарной теории переменного тона:

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C}$$

Но в соответствии с определением величины $A(\omega)$

$$I_0 = A(\omega)V_0$$

так что

$$A(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R + 1/i\omega C}$$

Для демшфированной вращательной системы отклоневие θ связано с приложенным моментом P следующим уравнением:

$$\ddot{\theta} + x\dot{\theta} + c\theta = P(t)$$

Если положить $P(t) = e^{i\omega t}$, то для θ после затухания переходных процессов имеем

$$\theta = \frac{e^{i\omega t}}{c - I\omega^2 + i\kappa\omega}$$

так что

$$A(\omega) = \frac{1}{c - I\omega^2 + i\chi\omega}$$

23.11. Вычислить $A(\omega)$ для случая, когда входной сигнал $x(t)$ обусловливает выходной сигнал $y(t) = x(t + \tau) - x(t)$. Получить отсюда среднеквадратичное значение сигнала на выходе, если спектральная фуннция входного сигнала равна $G_x(\omega)$. Выразить корреляционную функцию $\psi_x(\tau)$ для x через снектральную функцию $G_x(\omega)$, т. е. вывести соотношение Винера - Хинчина между

корреляционной функцией и спектральной функцией. Показать, что полученное соотношение можно обратить, т. е. выразить спектральную функцию через корреляционную функцию. 13 а м е ч а н и е: Ни одна реальная физическая система не может обладать описанным здесь откликом на входной сигнал (величина τ предполагается положительной), так как это означало бы, что отклик, скажем, на приложенную на входе δ-функцию предшествует входному сигналу. Однако это несущественно для чйсто математического рассмотреншя, которое имеется в виду.]

Solution

Входной сигнал $x(t) = e^{i\omega t}$ будет вызывать сигнал на выходе

$$y(t) = e^{i\omega t(t+\tau)} - e^{i\omega t} = \left(e^{i\omega t} - 1\right) e^{i\omega t}$$

так что

$$A(\omega) = e^{i\omega\tau} - 1$$

Выражая средний квадрат сигнала на выходе через его спектральную функцию $|A(\omega)|^2 G_x(\omega)$, получаем

$$\overline{[x(t+\tau) - x(t)]^2} = \int_0^\infty \left|e^{i\omega\tau} - 1\right|^2 G_x(\omega) d\omega =$$

$$= 2\int_0^\infty (1 - \cos\omega\tau) G_x(\omega) d\omega$$

Но левая часть равна

$$\overline{x^2(t+\tau)} + \overline{x^2(t)} - \overline{2x(t)x(t+\tau)} = 2\overline{x^2} - 2\psi_x(\tau) =$$

$$= 2\int_0^\infty G_x(\omega) d\omega - 2\psi_x(\tau)$$

Отсюда следует, что

$$\psi_x(\tau) = \int_0^\infty G_x(\omega) \cos\omega\tau d\omega$$

Чтобы написать обратное соотнопение, исходя из более известного вида фурье-преобразования, содержащего экспоненциальную функцию, можно действовать следующим образом. Определим $G_x(\omega)$ для отрицательных ω выражением $G_x(-\omega) = G_x(\omega)$ п перешишем приведенное выше соотношение следующим образом:

$$\psi_x(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^\infty \frac{\sqrt{2\pi}}{2} G_x(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega$$

Обратное соотношение имеет вид

$$\frac{\sqrt{2\pi}}{2} G_x(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^\infty \psi_x(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau$$

или

$$G_x(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \psi_x(\tau) \cos\omega\tau d\tau$$

23.12. Показать, что если корреляционная функция убывает практически до нуля при $\tau > \tau_c$, то спектральная функция будет постоянной вплоть до значений частот порядка $1/\tau_c$. Величина τ_c называется временем корреляции.

Solution

Согласно соотнопению Винера - Хинчина, выведенному в предыдущей задаче,

$$G(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \psi(\tau) \cos \omega\tau d\tau$$

Так как функция $\psi(\tau)$ пренебрежимо мала при $\tau > \tau_c$, можно ограничить область интегрирования по τ интервалом $(0, \tau_c)$. Если $\omega \ll 1/\tau_c$, величина $\omega\tau$ будет значительно меньше единицы для всех τ в указанном интервале, так что $\cos \omega\tau$ при интегрированив можно заменить единицей.

Поэтому в хорошем приближении имеем для значений ω порядка $1/\tau_c$, но меньших этой величпны

$$G(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \psi(\tau) d\tau$$

Это выражение не зависит от ω.

23.13. Оценить спектральную функцию флуктуаций, связанных со случайным набором одинаковых импульсов, применяя соотношение Винера - Хинчина (задача 23.11) к выражению для корреляционной функции, полученному в задаче 23.6. Убедиться, что ревультат согласуется с полученным путем прямого использования определеения спектральной функции (задача 23.8). Заме тим, что в этом репении мы не делаем прдположения (введенного для упрощения в задаче 23.8) относительно того, что интеграл по времени от импульса равен нулю.

Solution

Согласно задаче 23.6, имеем

$$\psi_y(\tau) = \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) f(t+\tau) dt$$

Соотношение Винера - Хинчина дает

$$\begin{aligned} G_y(\omega) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \psi_y(\tau) \cos \omega\tau d\tau = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_y(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = \\ &= \frac{\lambda}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) f(t+\tau) e^{i\omega\tau} dt d\tau = \\ &= \frac{\lambda}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t_1) f(t_2) e^{i\omega(t_2 - t_1)} dt_1 dt_2 = \\ &= \frac{\lambda}{\pi} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{i\omega t} dt \right] \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \right] = 2\lambda |F(\omega)|^2 \end{aligned}$$

где $F(\omega)$ обозначает фурье-образ функции $f(t)$ и при получении последнего выражения использован тот'факт, что $f(t)$ - вещественная функция. Это согласуется с результатами, полученными ранее.

23.14. В задачах $23.14 - 23.17$ мы получим важный результат, касающийся функций реакции физических скстем. Этот результат будет использован и в следующей главе. Реакцию линейной системы можно определить, зная выходной сигнал $f(t)$, вызванный δ-образным сигналом на входе. Применяя фурье-нреобразования к ситналам на выходе и входе, когда входной сигнал есть $\delta(t)$, показать, что функция реакции $A(\omega)$ (передаточная функция) системы равна фурье-образу функции $f(t)$, умноженному на $\sqrt{2\pi}$.

Фурье-образ $F(\omega)$ функции $f(t)$ задается соотношением

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt$$

Решение

Фурье-образ входного сигнала $\delta(t)$ равен

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(t)e^{-i\omega t}dt=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

а фурье-образ выходного сигнала $f(t)$ имеет вид

$$F(\omega)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}f(t)e^{-i\omega t}dt$$

Но на частоте ω отношение фурье-компоненты выходного сигнала к соответствующей фурье-компонеите входного сигнала должно быть равно $A(\omega)$; отсюда следует, что

$$A(\omega)=\sqrt{2\pi}F(\omega)$$

т. е. мы шришли к искомому результату.

23.15. Рассмотршм систему, для которой отклик на входной сигнал $\delta(t)$ есть также дельта-функция $\delta(t-\tau)$, сдвинутая по времени на τ. Определить функцию реакции $A(\omega)$ для системы и ноказать, что если она записана в виде

$$A(\omega)=A'(\omega)-iA''(\omega)$$

где $A'(\omega)$ и $A''(\omega)$ - вещественные функции, то $A'(\omega)$ и $A''(\omega)$ удовлетворяют соотнопениям

$$A'(\omega)=\frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{A''(\omega')\,d\omega'}{\omega'-\omega}$$

$$A''(\omega)=-\frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{A'(\omega')\,d\omega'}{\omega'-\omega}$$

в том и только в том случае, когда время зашаздывания τ положительно. Символ P указывает, что следует взять интеграл Коши в смысте главного значения.

[З а м е ч а и е: Интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty}(\sin ax/x)dx$ имеет значение $\pi, 0$ или -л соответственно, когда параметр а положителен, равен нулю или отрицателен.]

Solution

В рассматриваемом случае $f(t)=\delta(t-\tau)$, и, согласно задаче 23.14, имеем

$$A(\omega)=\sqrt{2\pi}F(\omega)=\sqrt{2\pi}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(t-\tau)e^{-i\omega t}dt=$$

$$=e^{-i\omega\tau}=\cos\omega\tau-i\sin\omega\tau$$

Поэтому

$$A'(\omega)=\cos\omega\tau,\quad A''(\omega)=\sin\omega\tau$$

Отсюда следует, что

$$P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{A''(\omega')\,d\omega'}{\omega'-\omega}=P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin\omega'\tau d\omega'}{\omega'-\omega}=P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin\left[(\omega'-\omega)\,\tau+\omega\tau\right]d\left(\omega'-\omega\right)}{\omega'-\omega}=$$

$$=\cos\omega\tau\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin\tau x}{x}dx+\sin\omega\tau P\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\cos\tau x}{x}dx=$$

$$=\begin{cases}\pi\cos\omega\tau, & \tau>0\\ 0, & \tau=0\\ -\pi\cos\omega\tau, & \tau<0\end{cases}$$

Поскольку $A'(\omega)=\cos\omega\tau$, мы видим, что первое соотношение удовлетворяется в том и только в том случае, когда $\tau>0$. Мы использовали тот факт, что величина $P\int_{-\infty}^{+\infty}[(\cos\tau x)/x]dx$ равна нулю, так как

$(\cos \tau x)/x$ - нечетная функция, и что поскольку интеграл $+\infty$
$\int\limits_{-\infty} [(\sin \tau x)/x] dx$ не имеет сингулярностей, то процедура взятия главного значения на него не влияет.
Другое соотношение может быть проверено аналогичным образом.

23.16. Пусть $f(t)$ ошисывает реакцию физпческой системы на входной сигнал в форме δ-функции, приложенный в нулевой момент временп. Функция $f(t)$, очевшдно, должна быть равна нулю для отрицательных t, так как реакция системы не может опережать поступающий сигнал. Но функцию $f(t)$, равную нулю при отрицательных значениях t, можно представить в впде суперпозиции запаздывающих дельта-функций $\delta(t - \tau)$, где все τ положительны пли равны нулю. Принимая, что мгновенным откликом системы можно пренебречь, т. е. что следует учитывать только $\tau > 0$, с помощью результата предыдущей задачи показать, что вещественная и мнимая части функции реакции удовлетворяют соотношениям Крамерса - Кронига

$$A'(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{A''(\omega')\, d\omega'}{\omega' - \omega}$$

$$A''(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{A'(\omega')\, d\omega'}{\omega' - \omega}$$

Показать, что для вывода соотношений, которые учитывают возможность того, что функция $f(t)$ содержит мгновенный отклик $C\delta(t)$, следует заменить здесь $A'(\omega)$ на $A'(\omega) - A'(\infty)$.

Solution

Так как функция $A(\omega)$ равна умноженному на $\sqrt{2}\pi$ фурьеобразу функции $f(t)$, то величина $A(\omega)$, соответствующая суперпозиции (т. е. линейной комбинации) δ-функций, также должна быть линейной комбинацией соответствующих функций реакции. Все δ-функции имеют запаздывание на время $\tau > 0$; следовательно, все соответствующие функции реакции должны удовлетворять заданным соотношениям. Поскольку эти соотношения линейны по $A'(\omega)$ и $A''(\omega)$, суперпозиция предаточных функций, удовлетворяющих этим соотношениям, также удовлетворяют им. Таким образом, мы приходим к искомому результату в предположении об отсутствии мгновенного отклика.

Здесь полезно отметить, что, если отсутствует мгновенный отклик, значение $A(\infty)$ будет равно нулю; отдельная δ-функция с зашаздыванием τ дает в $A(\omega)$ внлад $\cos \omega\tau - i \sin \omega\tau$. Эта величина осциллирует при $\omega \to \infty$. Полная величина $A(\omega)$ будет, однако, получаться путем интегрпрования по τ произведения подобного вклада на достаточно плавную функцию от τ. [Фактически такой функцией являтся $f(\tau)$.] Быстрые осцилляции этой величины по τ для больших ω приводят к тому, что интеграл стремится к нулю при $\omega \to \infty$.

С другой стороны, член $C\delta(t)$ в $f(t)$ будет давать внлад C в $A(\omega)$. Это приводит к отличному от нуля вкладу при бесконечной частоте, так что мы можем записать $A(\infty) = C$. Таким образом, вклад от $C\delta(t)$ в $A(\omega)$ может быть записан как $A'(\infty)$. Чтобы получить часть $A'(\omega)$, удовлетворяющую приведенным выше соотношениям, нужно вычесть часть, ответственную за мгновенный отклик, т. е. заменить $A(\omega)$ на $A(\omega) - A'(\infty)$.

23.17. Путем прямого вычисления проверить, что функция реакции (передаточная функция), сзязывающая напряжение на входе с током на выходе для последовательно соединенных емкости и сопротивления (задача 23.10), удовлетворяет соотношениям Крамерса - Кронига (задача 23.16).

Solution

Имеем (задача 23.10)

$$A(\omega) = \frac{1}{R + 1/i\omega C} = i\omega C \frac{1}{1 + i\omega RC} = \frac{\omega^2 RC^2 + i\omega C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}$$

Поэтому

$$A'(\omega) = \frac{\omega^2 RC^2}{1 + \omega^2 R^2 C^2}$$

$$A''(\omega) = -\frac{\omega C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}$$

Заметим, что

$$A'(\infty) = \frac{1}{R}$$

таким образом,

$$A'(\omega) - A'(\infty) = -\frac{1}{R\left(1+\omega^2R^2C^2\right)}$$

Проверим прежде всего, что

$$A'(\omega) - A'(\infty) = \frac{1}{\pi}P\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{A''\left(\omega'\right)d\omega'}{\omega'-\omega}$$

Правая часть равна

$$-\frac{C}{\pi}P\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{\omega' d\omega'}{\left(\omega'-\omega\right)\left(1+\omega'^2R^2C^2\right)}$$

Интеграл можно оценить, либо выполняя интегрирование по контуру, либо элементарными методами. Рассмотрим обе процедуры, начав с интегрирования по контуру. Нодынтегральное выражение имеет полюс при $\omega' = \omega$ с вычетом $\omega\left(1+\omega^2R^2C^2\right)^{-1}$ и полюс прп $\omega' = \pm i/RC$ с вычетами $-1/2(\omega + i/RC)\left(1+R^2C^2\omega^2\right)^{-1}$ и $-1/2(\omega - i/RC)\left(1+R^2C^2\omega^2\right)^{-1}$ соответственно. Рассмотрим контур, совнадающий с действвптельной осью между точками $-L$ п L, за исключением обхода полюса по малой полуокружности с центром на действительной оси в этом полюсе. Контур замыкается большой полуокружностью радиусом L с центром в начале координат, лежащей в верхней полуплоскости. Вклад от большой полуокружности в интеграл по контуру будет стремиться п нулю при возрастании L, ноэтому имеем из торемы о вычетах

$$P\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{\omega' d\omega'}{\left(\omega'-\omega\right)\left(1+\omega'^2R^2C^2\right)} - \frac{\pi i\omega}{1+\omega^2R^2C^2} = -\frac{\pi i(\omega+i/RC)}{1+\omega^2R^2C^2}$$

т. е.

$$P\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{\omega' d\omega'}{\left(\omega'-\omega\right)\left(1+\omega'^2RC^2\right)} = \frac{\pi}{RC}\frac{1}{1+\omega^2R^2C^2}$$

Следовательно, правая часть в рассматриваемом соотношении Крамерса - Кронига равна $-(1/R)\left(1+\omega^2R^2C^2\right)^{-1}$; этой же величине равна и левая часть.

Другое соотношение можно проверить аналогичным образом.
Чтобы выполнить элементарное вычисление, представим подынтегральное выражение в виде суммы простйших дробей при
помощи равнства

$$\frac{\omega'}{\left(\omega'-\omega\right)\left(1+R^2C^2\omega'^2\right)} = \frac{1}{1+R^2C^2\omega^2}\left(\frac{\omega}{\omega'-\omega}+\frac{1-R^2C^2\omega\omega'}{1+R^2C^2\omega'^2}\right)$$

Так как

$$P\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega'}{\omega'-\omega} = P\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega'}{\omega'} = \lim_{\varepsilon\to 0}\left(\int\limits_{-\infty}^{-\varepsilon}\frac{d\omega'}{\omega'}+\int\limits_{\varepsilon}^{\infty}\frac{d\omega'}{\omega'}\right) = 0$$

и

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{\omega' d\omega'}{1+R^2C^2\omega'^2} = 0$$

искомый интеграл равен

$$\frac{1}{1+R^2C^2\omega^2}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega'}{1+R^2C^2\omega'^2} = \frac{\pi}{RC\left(1+\omega^2R^2C^2\right)}$$

в соответствии с получнным ранее результатом.

Общие РАБОТЫ

I*. Хинчин А. Я., Математические основы статистической механики, М., 1943.
II*. Де Г роот С., Мазур П., Неравновесная термодинамика, изд-во «Мир», 1964.
III*. Мюнстер А., в сборнике «Термодинамика необратимых процессов», ИЛ, 1962.

13.36 Problems on Nyquist Theorem and its Generalizations

24.1.

Можно считать, что электроны в сопротивлении получалот импульсы от атомов решетки. Эти импульсы эквивалентны флуктуациям напряжения со временем корреляции τ (см. задачу 23.12), которое имеет порядок продолжительности импульса.

Так как продолжительность импульса очень мала, можно предположить, что спектральная функция эквивалентного напряжения имеет постоянную величину вплоть до очень высоких частот (практически ее можно считать постоянной для всех частот, для которых величина сопротивления не зависит от частоты).

Рассматривая цепь, состоящую из сопротивления и емкости, включенных последовательно, и налагая требование, чтобы при использовании спектральной функции флуктуаций напряжения на сопротивлении получался такой же результат для флуктуаций заряда на емкости, как и при использовании теоремы о равномерном распределении энергии, определить постоянное значение спектральной функции (т. е. вывести теорему Найквиста).

Показать, что при этом связь между корреляционной функцией для флуктуаций заряда и функцией затухания соответствует предположению, сделанному в задаче 23.2 .

Solution

Как было показано в задаче 23.10, функция реакции, связывающая выходной ток с входным напряжением для последовательно соединенных сопротивления R и емкости C, равна

$$\frac{1}{R + 1/i\omega C}$$

Функция реакции, связывающая (входной) ток с (выходным) зарядом, равна $1/i\omega$, так как заряд является интегралом от тока. Таким образом, искомая функция реакции $A(\omega)$, связывающая заряд на выходе с напряжением на входе, имеет вид

$$A(\omega) = \left(\frac{1}{i\omega}\right) \frac{1}{R + 1/i\omega C}$$

так что

$$|A(\omega)|^2 = \frac{C^2}{1 + R^2C^2\omega^2}$$

Согласно условиям задачи, спектральная функция флуктуирующего напряжения имеет постоянное значение, равное G_V. отсюда следует, что для спектральной функции $G_q(\omega)$ флуктуирующего заряда справедливо соотношение

$$G_q(\omega) = |A(\omega)|^2 G_V = \frac{C^2 G_V}{1 + R^2C^2\omega^2}$$

Тогда имеем

$$\overline{q^2} = \int_0^\infty G_q(\omega) d\omega = \int_0^\infty \frac{C^2 G_V d\omega}{1 + R^2C^2\omega^2} = \int_0^\infty \frac{\left(1/R^2\right) G_V d\omega}{\omega^2 + (1/RC)^2} = \frac{1}{2}\pi \frac{C}{R} G_V$$

Но филуктуации заряда на емкости удовлетворяют соотношению

$$\overline{q^2} = CkT$$

Приравнивая два выражения для $\overline{q^2}$, находим

$$G_V = \frac{2}{\pi} RkT$$

Это соотношение называется теорелой Найквиста.

Корреляционную функцию $\psi_q(\tau)$ для величины q получаем из $G_q(\omega)$, используя соотношение Винера - Хинчина

$$\psi_q(\tau) = \int_0^\infty G_q(\omega) \cos\omega\tau d\omega = C^2 G_V \int_0^\infty \frac{\cos\omega\tau}{1 + R^2C^2\omega^2} d\omega$$

Мнтеграл легко вычисляется путем интегрирования по контуру

0

• C. W. McCombie, J. J. Thompson Physical Laboratory, University of Reading, Reading.

$$\int_0^\infty \frac{\cos\omega\tau}{1+R^2C^2\omega^2}d\omega = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\exp(i\omega\tau)d\omega}{1+R^2C^2\omega^2} = \frac{1}{2}\int_C \frac{\exp(iz\tau)}{1+R^2C^2z^2}dz$$

где для положительных τ контуром C является действительная ось, замыкающаяся на бесконечности полуокружностью, лежащей в верхней полуплоскости; интеграл по той полуокружности равен нулю. Единственным полюсом внутри контура C является $z = i/RC$, и соответствующий вычет равен $\exp(-\tau/RC)/2iRC$. Значение искомого интеграла, таким образом, равно $1/2\pi\exp(-\tau/RC)/RC$. Потому, подставляя также выражение для G_v, имеем

$$\psi_q(\tau) = CkT\exp\left(-\frac{\tau}{RC}\right) = \overline{q^2}\exp\left(-\frac{\tau}{RC}\right) \quad (\tau > 0)$$

Аналогичным образом получается результат для отрицательных т:

$$\psi_q(\tau) = \overline{q^2}\exp\left(-\frac{|\tau|}{RC}\right)$$

Далее, q удовлетворяет уравнению

$$\frac{dq}{dt} + \frac{q}{RC} = 0$$

решение которого имеет вид

$$q = q_0\exp\left(-\frac{t}{RC}\right)$$

Следовательно, корреляционная функция и функция затухания связаны между собой постулированным ранее способом (задача 23.2).

24.2. Можно считать, что флуктуации ноложения зеркала гальванометра обусловливаются как бомбардировкой молекулами воздуха, так и флуктуациями тока в цепи, содержащей рамку гальванометра.

Пусть флуктуации, обусловленные гаждой из этих причин, соответствуют равномерному распределению тепловой нергии по степеням свободы. При наличии обеих причин флуктуации должны оставаться на том же уровне. Объяснить, ночему ато происходит.

Solution

В системе, находящейся в термодинамическом равновесии, каждый источник флуктуирующей силы порождает связаннов с ним затухание. Таким образом, если среднеквадратичное значение флуктуаций в системе остается постоянным, то это овначает, что тенденция к увеличению флуктуаций, обусловленная наличием дополнительной флуктуирующей силы, компенсируется тенденцией к их уменьшению за счет затухания. Отношение спектральной функции суммарной флуктуирующей силы к суммарной демпфирупощей силе остается постоядным.

Поучительно более подробно исследовать постоянство отношения спектральной фунгдии к демпфирующей силе в случае момента сил, действующего на рамку гальванометра. Пусть рамка имеет эффективную площадь A в магнитном поле H, направление которого дежит в плоскости рамки при отклонении, равном нулю; тогда ток I будет создавать вращающий момент AHI. Если отклонение мало, то при угловой скорости $\dot\theta$ возникнет э. д. с. индукции, равная $AH\dot\theta$; она вызовет ток $AH\dot\theta/R$, где R - сопротивление цепи рамки. Следовательно, вращающий момент, действующий на рамку, равен $\left(A^2H^2/R\right)\dot\theta$. Знак этого момента можно определить из требования, что результатом его действия является демп фирование начального движения рамки. Если обовначить константу воздушного трения через x, флуктуирующую силу, возникающую вследствие бомбардировки молекулами воздуха, - через $P(t)$ и флуктуирующее напряжение, связанное с сопротивлением в цеши, - через $V(t)$, то флуктуационное отклонение $\theta(t)$ будет определяться уравнением

$$\ddot K\ddot\theta + \left(x + \frac{A^2H^2}{R}\right)\dot\theta + c\theta = P(t) + \frac{AH}{R}V(t)$$

Спектральная функция G_P для $P(t)$ равна $(2/\pi)xkT$ (это выражение можно получить из требования, что среднеквадратичное отклонение системы с нулевым для простоты значением K должно быть равно величине, получающейся из теоремы о равномерном распределении). Спектральная функция для силы $(AH/R)V(t)$ ошределяется соотношением

$$\frac{A^2H^2}{R^2}G_V = \frac{A^2H^2}{R^2}\frac{2RkT}{\pi}$$

Спектральные функции независимых источников флуктуирующих сил будут складываться, поэтому спектральная функция флуктуирующей силы в правой части будет равна

$$\frac{2}{\pi}kT\left(x+\frac{A^2H^2}{R}\right)$$

Отношение этой величины к постоянной демпфирования $x + A^2H^2/R$ не зависит от χ, R, A п H.
24.3. Тело с теплоемкостью C отдает тепло окружающей среде со скоростью $\alpha\Delta T$, где ΔT - избыточная температура тела по сравнению с температурой среды. Определить спектральную: функцию (считая ее не зависящей от частоты) флуктуаций суммарной скорости обмена энергией с окружажщей средой в рассматриваемом случае, соответствующем закону охлаждения Ньютона.

Solution

Для суммарной скорости получения энергии из окружающей среды, которую мы обозначим через $I(t)$, имеем

$$C\frac{d(\Delta T)}{dt}+\alpha\Delta T=I(t)$$

Если на вход системы подается энергия $\exp(i\omega t)$, то это приводит к нешрерывному изменению ΔT:

$$\Delta T=\frac{\exp(i\omega t)}{\alpha+i\omega C}$$

Следовательно, функция реакции $A(\omega)$, связывагощая входной сигнал $I(t)$ с выходным сигналом $\Delta T(t)$, равна

$$A(\omega)=\frac{1}{\alpha+i\omega C}$$

Обозначим спектральную функцию флуктуирующей величины $I(t)$ через G_I, а величины $\Delta T(t)$ - через $G_{\Delta T}(\omega)$; тогда

$$G_{\Delta T}(\omega)=|A(\omega)|^2G_I=\frac{G_I}{\alpha^2+\omega^2C^2}$$

Это дает

$$\overline{\Delta T^2}=G_I\int\limits_0^\infty\frac{1}{\alpha^2+\omega^2C^2}d\omega=\frac{\pi}{2\alpha C}G_I$$

Но, согласно результату задачи 20.1, имеем в свою очередь

$$\overline{\Delta E^2}=CkT^2$$

и так как $\Delta E = C\Delta T$, то

$$\overline{\Delta T^2}=\frac{kT^2}{C}$$

Приравнивая два выражения для $\overline{\Delta T^2}$, получаем

$$G_I=\frac{2}{\pi}\alpha kT^2$$

24.4. Рассмотрим детектор излучения, основанный на измерении повышения температуры черного тела с площадью поверхности A при попадании на него потока излучения. Предшолагая, что черное тело обменивается энергией с окружающей средой только путем испускания и поглощения излучения, определить минимальную возможную среднеквадратичную ошибку измерения интенсивности стационарного шотока излучения, падающего за время S.
У к а з а н и е: Если $I(t)$ - флуктуирующая суммарная скорость получения нергии, то ошибка измерения интенсивности падающего излучения обусловлена величиной

$$\frac{1}{S}\int\limits_0^S I(t)dt$$

Solution

Скорость получения энергии от окружающей среды; находящейся при температуре T, равна $A\sigma T^4$. Скорость испускания энергии равна $A\sigma(T+\Delta T)^4$. Таким образом, в первом порядке по ΔT суммарная скорость потери энергии равна $4A\sigma T^3\Delta T$, так что
параметр α (см. задачу 24.3) равен $4A\sigma T^3$. Тогда спектральная функция для $I(t)$ (т. е. для флуктуирующей суммарной скорости получешия энергии) описывается выражением

$$G_I = \frac{2}{\pi} 4A\sigma T^3 kT^2$$

Согласно задаче 23.1, среднеквадратичное значение $\int\limits_0^{\mathrm{S}} I(t)dt$ составляет

$$2S\int\limits_0^{\infty} \psi_I(\tau)d\tau$$

так что для среднеквадратичного значения величины $(1/S)\int\limits_0^S I(t)dt$ (т. е. флуктуирующей части скорости поступления энергии и, следовательно, для ошибки в измерении интенсивности) имеем

$$\frac{2}{S}\int\limits_0^{\mathbf{g}} \psi_I(\tau)d\tau$$

Это выражение ощределяет минимально возможную среднеквадратичную ошибку в измерении интенсивности. Согласно теореме Винера - Хинчина (задача 23.11), связывающей спектральную функцию с корреляционной функцией, имеем

$$G_I(0) = \frac{2}{\pi}\sum_0^{\infty} \psi_I(\tau)d\tau$$

Следовательно, минимальную среднеквадратичную ошибку можно записать в виде

$$\frac{\pi G_I}{S} = \frac{8AgkT^5}{S}$$

24.5. Если сопротивление R включено между выходными концами импеданса $Z = X + iY$, причем и сопротивление, и импеданс имеют температуру T, то скорость перехода мощности от R к Z должна быть равна скорости перехода мощности от Z к R. Пусть это равенство вышолняется в любой области частот (можно считать, что элементы соединены через фильтр). Показать, что если флуктуирующие силы, связанные с импедансом, задаются генератором флуктуирующего напряжения, последовательно соединенного с Z, то спектральная функция напряжения имеет вид

$$G_{V_z}(\omega) = \frac{2}{\pi} XkT$$

Solution

Ток, возникающий в цепи за счет напряжения $Ve^{i\omega t}$, равен $Ve^{i\omega t}/(R+Z)$; следовательно, мощность, рассеянная на R, равна $1/2R|V|^2/|R+Z|^2$, а мощность, рассеянная на Z, равна $1/2X|V|^2/|R+Z|^2$. Это означает,в что областичастот $d\omega$ рассеяние на Z мощности, генерируемой флуктуирующим напряжением $G_{V_R}(\omega)$ тепловых пумов в R, составляет $1/2XG_{V_R}d\omega/|R+Z|^2$, а рассеяние на R мощности, генерируемой флуктуирующим напряжением G_{V_z} тепловых пумов в Z, равно ${}^1{}_2RG_{v_Z}d\omega/|R+Z|^2$. Приравнивая эти выражения, получаем

$$G_{V_Z} = \frac{X}{R}G_{V_R} = \frac{2}{\pi}XkT$$

24.6. Получить соотношение между спектральной функцией флуктуирующей силы, связанной с импедансом, и действительной частью импеданса, состоящего из параллельно включенных сопротивления и емкости. Исходить из флуктуадий напряжения шумов сопротивления.

Solution

Если выходные контакты импеданса разомкнуты, напряжение $V\exp(i\omega t)$, включенное последовательно с сопротивлением, дает на контактах напряжение

$$\left(\frac{V/i\omega C}{R+1/i\omega C}\right)e^{i\omega t}$$

В случае короткого замыкания импеданса то же напряжение будет вызывать в закороченной цепи ток (V/R) exp $(i\omega t)$. Итак, напряжение $V\exp(i\omega t)$, вюлюченное последовательно с сопротивлением, эквивалентно напряжению

$$\left(\frac{V/i\omega C}{R+1/i\omega C}\right)e^{i\omega t}$$

включенному последовательно с импедансом. Поэтому флуктуирующее напряжение со спектральной функцией $(2/\pi)^* RkT$, включенное носледовательно с R, эквивалентно включенному последовательно с импедансом флуктуирующему напряжению со спектральной функцией

$$\frac{(2/\pi)\left(RkT/|i\omega C|^2\right)}{|R+1/i\omega C|^2\ |}=\frac{2}{\pi}\frac{R}{1+\omega^2R^2C^2}kT=\frac{2}{\pi}XkT,$$

где X - действительная часть импеданса, состоящего из сопротивления и емкости, соединенных параллельно.
24.7. В настоящей задаче мы рассмотрим обобщение теоремы Найквиста для электрического импеданса на случай общего импеданса и представим результат различными способами. [Неко торые соображения относительно более фундаментального обоснования обобщенной теоремы Найквиста составляют содержание задачи 24.8.]
Если $F=F_0\exp(i\omega t)$ - обобщенная сила, связанная с обобщенной координатой x системы, причем под действием этой силы координата x изменяется по закону $x=x_0\exp(i\omega t)$, то можно записать

$$x_0=[P(\omega)-iQ(\omega)]F_0$$

Ститая $\dot{x}$ аналогом тока, а силу F - аналогом напряжения, выразить импеданс через $P(\omega)$ и $Q(\omega)$. Исходя из этого и используя аналогию с результатом Найквиста для электрического импеданса, получить выражение для спектральной функции $G_F(\omega)$ флуктуирующей силы F, действующей на систему при температуре T. Вывести выражение для сцектральной функции $G_x(\omega)$ флуктуаций величины x. Наконец, записывая скорость поглощения энергии системой за счет силы $F_0\exp(i\omega t)$ в виде $\alpha(\omega)\left|F_0\right|^2/2$, получить обобщенное соотношение Найквиста в виде соотношения между $G_x(\omega)$ и $\alpha(\omega)$; теоретическое обоснование соотношения Найквиста в такой форме будет дано в задаче 24.8 .

Solution

Записывая $\dot{x}=\dot{x}_0\exp(i\omega t)$, имеем $\dot{x}_0=i\omega x_0$, поэтому

$$F_0=\frac{\dot{x}_0}{i\omega(P-iQ)}$$

Таким образом, импеданс равен $1/i\omega(P-iQ)$. Беря действительную часть этого выражения и используя аналогию с результатом Найквиста, имеем

$$G_F(\omega)=\frac{2}{\pi}\frac{Q(\omega)}{\omega}\frac{1}{P^2(\omega)+Q^2(\omega)}kT$$

Спектральная функция результирующих флуктуаций x равна

$$G_x(\omega)=\left(P^2+Q^2\right)G_F(\omega)=\frac{2}{\pi}\frac{Q(\omega)}{\omega}kT$$

Элементарное рассмотрение работы, совершенной обобщенной силой в том случае, когда эта сила и соответствующая обобщенная координата изменяются синусоидально, позволяет найти из исходного соотношения между x_0 и F_0 скорость поглощения энергии; она равна $(1/2)\omega Q(\omega)\left|F_0\right|^2$. Потому $\alpha(\omega)=\omega Q(\omega)$, и мы имеем

$$G_x(\omega)=\frac{2}{\pi}\frac{\alpha(\omega)}{\omega^2}kT$$

24.8. Рассмотрим теперь в основных чертах квантовостатистическое обоснование обобщенного соотношения Найквиста. Спе циальные предположения относительно системы делаются только для того, чтобы избавиться от несущественных усложнений.
Система имеет невырожденное основное состояние с энергией E_0, над которым расположен квазинепрерывный набор состояний, причем число состояний с энергией между E и $E+dE$ равно

$\rho(E)dE$. Координата x, которую мы считаем классической переменной (ср. задачу 21.2), имеет ненулевые матричные элементы только между основным состоянием и состояниями непрерывного спектра. Матричный элемент x между основным состоянием и состоянием с энергией E в нешрерывном спектре обозначим через $x'(E)$.

Найти при температуре T: а) спектральную функцию $G_x(\omega)$ флуктуаций величины x, б) скорость поглощения энергии системой, когда приложены внешние силы, приводящие к обобщенной силе $F_0' \exp(i\omega t)$, действующей на x.

Показать, что эти величины удовлетворянт обобщенной теореме Найквиста, сформулированной в конце предыдущей задачи. [У к а з а н и е: Для каждого определенного квантового состояния системы значение классической переменной как функции времени можно отождествить с ее квантовомеханическим средним значением, вычисленным ка функция времени. Фурье-компоненты с частотой ю во временной зависимости таких средних значений возникают за счет пар стационарных состояний (в разложении данного состояния по стационарным состояниям) с разностью энергий $\hbar\omega$, для которой переменная x имеет ненулевые матричные элементы. Поэтому вклад компонент с частотой в области $(\omega, \omega + d\omega)$ в среднеквадратичные флуктуации величины x можно найти, приравнивая нулю матричный элемент x между всеми парами состояний, для которых разность энергий не ленит между $\hbar\omega$ и $\hbar\omega + \hbar d\omega$, и подсчитывая среднеквадратичные флуктуации обычным путем.]

[З а ме ч а и е: Величину x можно рассматривать как классическую переменную, только если компонентами флуктуации с частотами, которые не удовлетворяют условию $\hbar\omega \ll kT$, можно пренебречь. Поэтому, чтобы быть последовательными, мы при рассмотрении спектральной функции флуктуации и поглощения будем считать, что на ω наложено это ограничение. Следует подчеркнуть, что наше определение спектральной функции непригодно, если поведение рассматриваемой переменной обнаруживает заметно выраженный квантовый характер. В этом случае не имеет смысла говорить о значении величины как функции времени, так как попытка наблюдения величины вносит возмущение в систему. Конечно, можно найти соотношение между величинами, определенными через соответствующие квантовомеханические понятия [1]. Эти соотношения, имеющие вид соотношений Найквиста, не предполагают классического поведения рассматриваемых переменных.

Непосредственный физический смысл приписывается лишь выражениям, в определени которых входят квантовомеханически величины (например, сечению рассеяния), а не самим таким величинам. Рассмотрение подобных вопросов увело бы нас слишком далеко, поэтому мы ограничиваемся классической формой теоремы Найквиста. Результаты Найквиста можно также получить для систем, описываемых классической статистической механикой, но здесь мы не будем касаться этого вопроса. Однако задачи 24.4 и 24.10 иллюстрируют эти результаты для весьма специальной классической системы.]

Solution

а) Если через II обозначен гамильтониан, а через $|r\rangle$ - одно из его собственных состояний с энергией E_r, то имеем

$$\overline{x^2} = \frac{\mathrm{Sp}\left[x^2 \exp(-H/kT)\right]}{\mathrm{Sp}\exp(-H/kT)} = \frac{\sum\limits_{r,s}\langle r|x|s\rangle\langle s|x|r\rangle \exp\left(-E_r/kT\right)}{\sum\limits_{q}\exp\left(-E_q/kT\right)}$$

Найдем $G_x(\omega)d\omega$, рассматривая при вычислении суммы в знаменателе толью пары состояний, для которых матричные элементы для x отличны от нуля, а разность энергий лежит между $\hbar\omega$ п $\hbar\omega + \hbar d\omega$. Здесь существуют две возможности: 1) r представляет собой основное состояние, а s соответствует одному из $\hbar\rho\left(E_0 + \hbar\omega\right)d\omega$ состояний непрерывного спектра, энергия ноторого отличается от энергии основного состояния на величину, лежащую между $\hbar\omega$ и $\hbar\omega + \hbar d\omega$, и 2) s представляет собой основное состояние, а r - одно из состояний непрерывного спектра, как и s в предыдущем случае.

Обозначая знаменатель через Z, находим, зашисывая x' вместо $x'\left(E_0 + \hbar\omega\right)$,

$$G_x(\omega)d\omega = \frac{1}{Z}\rho\left(E_0 + \hbar\omega\right)\left|x'\right|^2 \left\{\exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + \exp\left[-\frac{\left(E_0 + \hbar\omega\right)}{kT}\right]\right\}\hbar d\omega$$

В предположении, что $\hbar\omega \ll kT$, это выражение принимает вид

$$G_x(\omega) = \frac{2}{Z}\exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)\rho\left(E_0 + \hbar(\omega)\left|x'\right|^2\hbar\right.$$

б) Приложенной обобщенной силе, которую мы считаем вещественной частью величины $F_0\exp(i\omega t)$, соответствует в гамильтониане член

$$-\frac{1}{2}x\left(F_0 e^{i\omega t} + F_0 e^{-i\omega t}\right)$$

Член, содержащий $\exp(-i\omega t)$, отвечает ноглощению энергии при переходах в состояния с более высокой энергией, а член, содержащий $\exp(i\omega t)$, отвечает испусканию энергии при переходах в более

низкие эпергетические состояния. Поглощательные переходы могут происходить только из основного состояния в состояния непрерывного спектра (поскольку x не имеет ненулевых матричных элементов между состояниями непрерывного спектра). Скорость поглощения энергии при этом будет равна

$$\hbar\omega \left[\frac{\exp\left(-E_0/kT\right)}{|Z}\right] \frac{2\pi}{\hbar} \left|x'\right|^2 \rho\left(E_0+\hbar\omega\right) \frac{\left|F_0\right|^2}{4}$$

здесь $\hbar\omega$ - энергия, поглощаемая за переход; следующий член, стоящий в нвадратных скобках, представляет собой вероятность нахождения системы в основном состоянии, а остальные qлены являются обычным выражением для скорости перехода между отдельным состоянием и непрерывным спектром под действием синусоидального возмущения.

Расчет испускания энергии за счет перехода из состояний непрерывного спектра в основное состояние производится тем же самым путем, за исключением того, что вероятность заполнения основного состояния заменяется вероятностью заполнения состояния непрерывного спектра $\exp\left[-\left(E_0+\hbar\omega\right)/kT\right]/Z$. Суммарная скорость поглощения равна разности двух выражений; она описывается точно первым выражением, умноженным на $[1-\exp(-\hbar\omega/kT)]$, т. е. на $\hbar\omega/kT$, так как $\hbar\omega \ll kT$. Поэтому суммарная скорость поглощения равна

$$\frac{\hbar^2\omega^2}{kT} \frac{\exp\left(-E_0/kT\right)}{Z} \frac{2\pi}{\hbar} \left|x'\right|^2 \rho\left(E_0+\hbar\omega\right) \frac{\left\{\left|F_0\right|^2\right.}{4};$$

сравнивая это выражение с. $(1/2)\alpha(\omega)\left|F_0\right|^2$, получаем

$$\alpha(\omega) = \pi\hbar \frac{\omega^2}{kT} \frac{\exp\left(-E_0/kT\right)}{Z} \left|x'\right|^2 \rho\left(E_0+\hbar\omega\right)$$

Мы видим, что выражение

$$G_x(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\alpha(\omega)}{\omega^2} kT$$

согласуется с обобщенной формулой Найквиста.

24.9. Обобщенная формула Найквиста может быть использована для определения импеданса по спектральной функции (или, что эквивалентно, по корреляционной функции) соответствующих флуктуаций. Общие формулы для кинетических коэффидиентов, или соотношения Кубо, являются выражением этой идеи. Настоящая задача иллюстрирует такой подход в простом случае.

Все нормальные моды определенного неидеального кристалла вносят вклад в x-компоненту электрического дипольного момента
кристалла

$$p_x = \sum_r \alpha_r q_r$$

где q_r - нормальные координаты, изменяющиеся с угловой частотой ω_r, - нормированы таким образом, что кинетическая энергия равна $1/2\sum\limits_r \dot{q}_r^2$. Предполагается, что все нормальные моды образуют непрерывный спектр, т. е. не существует локализованных мод.

Найти связь спектральной функции флуктуаций p_x при температуре T, достаточно высокой для того, чтобы все моды можно было рассматривать классически, с функцией $a(\omega)$, определяемой соотношением

$$a(\omega)d\omega = \sum_{\omega<\omega_r<\omega+d\omega} \alpha_r^2$$

Использовать обобщенную формулу Найквиста для получения мнимой части $\chi''(\omega)$ - поляризуемости системы. Применить соотношения Крамерса - Кронига (задача 23.16) для нахождения $\chi'(\omega)$; можно считать, что величина $\chi'(\infty)$ равна нулю, так как отклик каждого осциллятора будет стремиться к нулю при стремлении частоты колебаний к бесконечности.

Solution

В нормальных координатах q_r, нормированных как указано выпе, потенциальная энергия равна $1/2\sum\limits_r \omega_r^2 q_r^2$. Отсюда следует, что при высокой температуре T

$$\overline{q_r^2} = \frac{kT}{\omega_r^2}$$

Обозначим спектральную функцию флуктуаций величины p_x через $G_{p_x}(\omega)$; тогда величина $G_{p_x}(\omega)d\omega$ будет представлять собой вклад в $\overline{p_x^2}$ за счет мод с частотой, лежащей в интервале $(\omega, \omega+d\omega)$. Таким образом,

$$G_{p_x}(\omega)d\omega = \sum_{\omega<\omega_r<\omega+d\omega} \alpha_r^2 \overline{q_r^2} = \frac{kT}{\omega^2} \sum_{\omega<\omega_r<\omega+d\omega} \alpha_r^2 = kT\frac{a(\omega)}{\omega^2}d\omega.$$

В настоящем случае обобщенная формула Найквиста (задача 24.7) принимает вид

$$G_{p_x}(\omega) = \frac{2}{\pi}\frac{\chi''(\omega)}{\omega}kT$$

Сравнивая два выражения для $G_{p_x}(\omega)$, получаем

$$\chi''(\omega) = \frac{\pi}{2}\frac{a(\omega)}{\omega}$$

Приведенное выражение определяет χ'' только для положительных ω, однако, поскольку $\chi''(\omega)$ является нечетной функцией ω, это не приводит к трудностям при переходе к определению $\chi'(\omega)$) из соотношений Крамерса - Кронига. Имеем

$$\begin{aligned}
\chi'(\omega) - \chi'(\infty) &= \frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\chi''(\omega')\,d\omega'}{\omega'-\omega} = \\
&= \frac{1}{\pi}P\int_{0}^{\infty}\frac{\chi''(\omega')\,d\omega'}{\omega'-\omega} + \frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{0}\frac{\chi''(\omega')\,d\omega'}{\omega'-\omega} = \\
&= \frac{1}{\pi}P\int_{0}^{\infty}\frac{\chi''(\omega')\,d\omega'}{\omega'-\omega} + \frac{1}{\pi}P\int_{0}^{\infty}\frac{\chi''(\omega')\,d\omega'}{\omega'+\omega} = \\
&= \frac{1}{\pi}P\int_{0}^{\infty}\frac{2\omega'\chi''(\omega')\,d\omega'}{\omega'^2-\omega^2} = \\
&= P\int_{0}^{\infty}\frac{a(\omega')\,d\omega'}{\omega'^2-\omega^2}
\end{aligned}$$

Так как мы приняли, что $\chi'(\infty) = 0$, эти выражения дают искомый результат.

24.10. Проверить результаты предыдущей задачи при помощи прямого динамического расчета, используя следующий метод. Считая, что осциллирующее электрическое поле $E = E_0\exp(i\omega t)$ приложено в направлении x, определить обобщенную силу, действующую на каждую нормальную координату. Вводя малый декремент затухания x (не зависящий от r) каждой моды, определить результирующую зависимость от времени каждого q_r, а отсюда и p_x после затухания переходных процессов. Заменить сумму по модам в результирующем выражении интегралом, используя функцию $a(\omega)$. Наконец, определить действительную и мнимую части результирующей функции реакции в пределе $x \to 0$.

Solution

Работа, совершенная электрическим полем E в направлении x при увеличении q_r на δq_r (координаты q_s остаются фиксированными при $s \neq r$), равна $E\delta p_x = E\alpha_r\delta q_r$. Поэтому обобщенная сила, соответствующая r-й моде, равна $\alpha_r E_0\exp(i\omega t)$. Координата q_r удовлетворяет уравнению

$$\ddot{q}_r + x\dot{q}_r + \omega_r^2 q_r = \alpha_r E_0 e^{i\omega t}$$

решение которого носле затухания переходных продессов имеет Вед

$$q_r = \frac{\alpha_r}{\omega_r^2 - \omega^2 + i\omega x}E_0 e^{i\omega t}$$

Поэтому для зависимости дипольного момента от времени имеем

$$p_x = \sum_r \alpha_r q_r = \left(\sum_r \frac{\alpha_r^2}{\omega_r^2 - \omega^2 + i\omega x}\right)E_0 e^{i\omega t}$$

Сумма в скобках представляет собой комплексную поляризуе мость; заменяя сумму интегралом, получаем

$$\chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^{\infty}\frac{a(\omega')\,d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\omega\chi}$$

Подынтегральное выражение имеет полнос, лежащий строго пиже точки ω на действительной оси, с вычетом $a(\omega)/2\omega$. Можно сместить этот полюс на действительную ось, а в качестве траектории интегрирования выбрать расположенную выше него малую полуокружность - это не изменит значения интеграла. Интеграл по действительной оси имеет вид

$$P\int_0^\infty \frac{a\left(\omega'\right)d\omega'}{\omega'^2-\omega^2}$$

тогда как интеграл по малой полуокружности равев

$$-\frac{\pi}{2}\frac{ia(\omega)}{\omega}$$

Как можно видеть, эти две составляющие интеграла дают действительную и мнимую части соответственно. Следовательно,

$$\chi'(\omega)=P\int_0^\infty \frac{a\left(\omega'\right)d\omega'}{\omega'^2-\omega^2}$$

И

$$\chi''(\omega)=\frac{\pi}{2}\frac{a(\omega)}{\omega}$$

в соответствии с ревультатом, полученным раньше.

24.11. Пусть p_x представляет собой x-компоненту дипольного момента некоторой системы. Соответствующей обобщенной силой является x-компонента электрического поля E_x. Обозначая поглощение энергии при $E_x=E_0\exp(i\omega t)$ через $(1/2)\alpha(\omega)\left|E_0\right|^2$, показать, что интеграл от $\alpha(\omega)$ по всем положительным ω может быть связан со статической поляризуемостью; при этом исходить
пз соотношения (задача 24.7) между спектральными функциями для p_x и $\alpha(\omega)$, а также из соотношения между среднеквадратичной флуктуацией p_x и электрической поляризуемостью, получаемой из общего результата (задача 21.1). Показать, что искомый результат может быть также получен из соотношений Крамерса - Кронига, если предположить, что величина $\chi'(\infty)$ равна нулю; это эквивалентно предположению о том, что не существует мгновенного отклика поляризации, и потому является допустимым (задача 23.16).

Solution

Как мы видели (задача 24.7)

$$G_{p_x}(\omega)=\frac{2}{\pi}\frac{\alpha(\omega)}{\omega^2}kT$$

Следовательпо,

$$\overline{p_x^2}=\int_0^\infty G_{p_x}(\omega)d\omega=\frac{2}{\pi}kT\int_0^\infty\frac{\alpha(\omega)d\omega}{\omega^2}$$

но, согласно общему результату (задача 21.1),

$$\overline{p_x^2}=kT\frac{\partial\overline{p_x}}{\partial E}=\chi'(0)kT$$

где $\chi'(0)$ - статическая поляризуемость. Сравнение двух выражений для $\overline{p_x^2}$ дает

$$\chi'(0)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\frac{\alpha(\omega)d\omega}{\omega^2}$$

Согласно задаче 24.7, $\alpha(\omega)=\omega Q(\omega)$; это соотношение в данном случае можно записать в виде $\alpha(\omega)=\omega\chi''(\omega)$. Мы видим, таким образом, что полученный результат является частным случаем соотношений Крамерса - Кронига, установленных в задаче 24.9 .

ОБЩИЕ РАБОТЫ

1*. Де Гроот С., Мазур П., Неравновесная термодинамива, изд-во «Мир», 1964 .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

• Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, М., 1964, гл. 12.

13.37 Problems on Onsager Relations

25.1. Цель настоящей задачи состоит в том, чтобы на простом примере продемонстрировать положение, играющее важную роль при выводе соотношений Онсагера. Рассмотрим частицу с очень маленьюй массой m, движущуюся прямолинейно под действием зависящей от смещения силы $-x$ и демпфиирующей силы $-x\dot{x}$, где x - координата частицы. Будем считать, что величина m/x, имеющая порядок времени, необходимого для установления значения скорости частицы, соответствующего действующей силе, очень мала по сравнению с x/c - временем релаксации, необходимым для возврата частицы в исходное положение.

Используя соотношение между корреляционной функцией и макроскопическим законом затухания, записать корреляционную функцию $\psi_x(\tau)$. Достаточно выразить ее через два корня p_1, p_2 уравнения

$$mp^2 - xp + c = 0$$

и заметить, что в рассматриваемом случае корень p_2 должен быть приближенно равен x/m, а корень p_1 стремится к c/x в пределе малых m.

Далее рассмотреть выражение $\overline{x(t)[x(t+\tau) - x(t)]/\tau}$, равное $[\psi_x(\tau) - \psi_x(0)]/\tau$, и показать, что при $\tau \to 0$ это выражение также стремится к нулю; показать также, что если значение τ, выбираемое положительным, становится очень малым по сравнению с x/c, хотя все еще остается большим по сравнению с m/x, то в хорошем приближении это выражение равно - kT/x.

Можно интершретировать этот результат следующим образом: величина xx равна нулю в соответствии со статистической механикой, но при использовании шкалы времени, в которой продесс установления скорости занимает пренебрежимо малое время, мы берем от x «производную» в момент времени, зашаздывающий по отношению к моменту, для которого берется значение x, и получаем для $x\dot{x}$ значение $-kT/x$.

Solution

Из решения уравнения движения частицы (x имеет конечное значение, но $\dot{x} = 0$ при $t = 0$) получаем

$$\psi_x(\tau) = \overline{x^2}\left[\frac{p_2}{p_2 - p_1}\exp(-p_1|\tau|) - \frac{p_1}{p_2 - p_1}\exp(-p_2|\tau|)\right]$$

при $p_2 \sim x/m, p_1 \sim c/x$ и $\overline{x^2} = kT/c$.
Предельное значение $[\psi_x(\tau) - \psi_x(0)]/\tau$ при $\tau \to 0$ точно равно значению производной $d\psi_x(\tau)/d\tau$ при $\tau = 0$ и, как легко видеть, равно нулю. С другой стороны, если $1/p_2 \ll |\tau| \ll 1/p_1$, то величина $\exp(-p_2|\tau|)$ становится пренебрежимо малой, тогда как величину $\exp(-p_1|\tau|)$ можно заменить на $1 - p_1|\tau|$. Если выбрать τ положительным, то

$$\psi_x(\tau) - \psi_x(0) = \frac{kT}{c}\left(-\frac{p_1 p_2}{p_2 - p_1}\tau + \frac{p_1}{p_2 - p_1}\right)$$

Когда τ имеет такую величину, что $p_2\tau \gg 1$, а отношение p_1/p_2 пренебрежимо мало, правая часть становится равной $-kT\tau/x$.

Заметим, что если τ выбирается отрицательным, то для $[\psi_x(\tau) - \psi_x(0)]/\tau$ получается значение kT/x.

25.2. При условиях, указанных в предыдущей задаче, получить для xx значение $-kT/x$ в пределе пренебрежимо малого m, исходя из макросконического уравнения

$$\dot{x} = -\frac{c}{x}x.$$

При этом не следует использовать явное определение корреляционной функции, поскольку, хотя это легко сделать в настоящем случае, такое определение приводит к значительным трудностям в случае систем с многими переменными, рассматриваемых при выводе соотношений Онсагера.

Solution

Рассмотрим болышое число отсчетов, для которых x в момент времени t имеет значение x_0. Тогда среднее по отсчетам в момент времени $t + \tau$ для малых τ будет равно

$$x_0 - \frac{c}{x}x_0\tau$$

так как изменение x, вызванное флуктуирующей силой, связанно с демпфированием, в среднем равно нулю. Потому усреднение величины

$$x(t)\frac{x(t+\tau) - x(t)}{\tau}$$

0* C. W. McCombie, J. J. Thompson Physical Laboratory, University of Reading, Reading.

по всем отсчетам дает [так как величина $x(t)$ точно равна постоянной x_0 для рассматриваемых отсчетов]

$$-\frac{c}{x}x_0^2$$

Теперь, производя дальнейшее усреднение по x_0, получаем искомый результат.

Следует отметить, что мы получили правильный результат при помощи формального умножения заданного макроскопического уравнения на x и последующего усреднения. Эту формальную процедуру удобно применять и в несколько более сложных случаях, рассматриваемых ниже.

25.3. Пусть $X(t)$ и $Y(t)$ - две переменные, связанные с системой, причем обе ведут себя классическим образом. Статистический характер флуктуаций не меняется при обращении времени [т. е. переменные $X'(t) = X(-t)$ и $Y'(t) = Y(-t)$ имеют те же статистические свойства, что и $X(t)$ и $Y(t)$]. Вывести соотношение

$$\overline{\Delta X(t)[\Delta Y(t+\tau) - \Delta Y(t)]} = \overline{\Delta Y(t)[\Delta X(t+\tau) - \Delta X(t)]}$$

откуда, производя деление на τ и переходя к пределу малых τ, получаем

$$\overline{\Delta X(t)\Delta\dot{Y}(t)} = \overline{\Delta Y(t)\Delta\dot{X}(t)}$$

Здесь, а также в последующих задачах следует помнить, что время τ мало только в одной пюкале времени, но остается большим в других (см. задачу 25.2).

Solution

Прибавляя величину $\overline{\Delta X(t)}\Delta\overline{Y(t)}$ г обеим частям первого из результатов, приведенных в условии задачи, получаем, что выражение, которое мы должны доказать, имеет вид

$$\overline{\Delta X(t)\Delta Y(t+\tau)} = \overline{\Delta Y(t)\Delta X(t+\tau)}$$

Но инвариантность статистических свойств относительно обращения времени означает, что такие средние значения не зависят от времени t; следовательно, мы можем, в частности, написать

$$\overline{\Delta X(t)\Delta Y(t+\tau)} = \overline{\Delta X(t-\tau)\Delta Y(t)}$$

Инвариантность относительно обращения времени означает, что мы можем заменить τ на $-\tau$ в правой части; тогда это соотношение принимает вид

$$\overline{\Delta X(t)\Delta Y(t+\tau)} = \overline{\Delta Y(t)\Delta X(t+\tau)}$$

как и требуется в условиях задачи.

25.4. Предположим, что скорости изменения переменных $X(t)$ и $Y(t)$ связаны с их отклоннием от среднего значения соотношендями

$$\Delta\dot{X}(t) = a\Delta X + b\Delta Y$$
$$\Delta\dot{Y}(t) = c\Delta X + d\Delta Y$$

Получить уравнение, которому удовлетворяют коффидиенты a, b, c, d; другими величинами, входящимп в искомое уравнение, будут только $\overline{\Delta X^2}, \overline{\Delta Y^2}$ и $\overline{\Delta X\Delta Y}$.

Solution

Используя формальную процедуру, описанную в задаче 25.2, умножим первое уравнение на $\Delta Y(t)$ и усредним, а второв на $\Delta X(t)$ и усредним. Левые части тогда окажутся равными вследствие инвариантности относительно обращения врмени (см. предыдущую задачу), а приравнивая правые части, получаем

$$a\overline{\Delta X\Delta Y} + b\overline{\Delta Y^2} = c\overline{\Delta X^2} + d\overline{d\overline{\Delta\Delta Y}}$$

Это соотношение представляет собой частный случай соотношений Онсагера. Специфика его связана с тем, что скорости изменения ΔX и ΔY выражаются в рассматриваемых уравнениях через сами эти величины ΔX п ΔY. Более общие уравнения, которые будут рассмотрены ниже, связывают $\Delta\dot{X}$ и $\Delta\dot{Y}$ с отклонениями от средних значений других величин.

Если $\overline{\Delta X\Delta Y} = 0$ и $\overline{\Delta X^2} = \overline{\Delta Y^2}$, то приведенное выше соотношение сводится к типичному соотношению Онсагера:

$$b = c$$

Однако необходимо подчеркнуть, что физическое содержание соотношения между коэффициентами ни в коей мере не умаляется и тогда, когда оно не имеет такого специального вида. Это же справедливо

и в случае более общих уравнений, упомянутых выше; то обстоятельство, что величины, через которые выражаются $\Delta\dot{X}$ и $\Delta\dot{Y}$, всегда можно выбрать таким образом, чтобы соотношение Онсагера принимало свою тишичную форму, являетс я до некоторой степени случайным.

25.5. Пассивный лектрический четырехполюсник имеет две пары клемм; постоянные напряжение и ток на одной паре равны соответственно V_1, I_1, а на другой V_2, I_2. Эти величины связаны уравнениями

$$I_1 = aV_1 + bV_2$$
$$I_2 = cV_1 + dV_2$$

Четырехполюсник предполагается таким, что определитель из коэффициентов этих уравнений не равен нулю; это означает, что I_1 и I_2 не могут одновременно быть равны нулю, если V_1 и V_2 не становятся одновременно нулями.

Получить соотношение Онсагера для коэффициентов в этих уравнениях, используя следующую носледовательность действий:

а) Предположим, что к двум парам клемм параллельно подключены емкости C_1 и C_2. Обозначим заряды на этих емкостях через q_1 и q_2. Показать, что если нолная система находится при температуре T, то

$$\overline{q_1^2} = C_1 kT, \overline{q_2^2} = C_2 kT, \quad \overline{q_1 q_2} = 0$$

б) Вывести из уравнений, задающих I_1, I_2 в виде функций от V_1, V_2, уравнения, связывающие q_1 и q_2 с q_1 и q_2.

в) Применить результат, получающийся при обращении времени,

$$\overline{q_1 \dot{q_2}} = \overline{q_2 \dot{q_1}}$$

для нахождения искомого соотношения.

Solution

а) Обобщенными силами, соответствующими зарядам q_1 и q_2, являются напряжения v_1 и v_2, включенные последовательно с емкостями (напряжения подключены таким образом, что выполненная ими работа равна $v_1 \delta q_1$ в одном случае и $v_2 \delta q_2$ в другом случае). Тогда напряжения на клеммах будут равны $v_1 - q_1/C_1$ и $v_2 - q_2/C_2$. Если токи равны нулю (как это должно быть в равновесии), то напряжения также должны быть равны нулю. Поэтому

$$q_1 = C_1 v_1, \quad q_2 = C_2 v_2$$

Отсюда следует, что ($\overline{q_1}$ и $\overline{q_2}$, конечно, равны нулю при приложении нулевого папряжения, поэтому $\Delta q_1 = q_1, \Delta q_2 = q_2$)

$$\overline{q_1^2} = kT \left(\frac{\partial q_1}{\partial v_1} \right)_T = kTC_1,$$
$$\overline{q_2^2} = kT \left(\frac{\partial q_1}{\partial v_2} \right)_T = kTC_2$$
$$\overline{q_1 q_2} = kT \left(\frac{\partial q_1}{\partial v_2} \right)_T = 0.$$

б)

$$I_1 = -\dot{q}_1, I_2 = -\dot{q}_2$$
$$V_1 = \frac{q_1}{C_1}, V_2 = \frac{q_2}{C_2}$$

Поэтому уравнения, связывающие I_1 и I_2 с V_1 и V_2, могут быть представлены в виде

$$\dot{q}_1 = -\frac{a}{C_1} q_1 - \frac{b}{C_2} q_2$$
$$\dot{q}_2 = -\frac{c}{C_1} q_1 - \frac{d}{C_2} q_2$$

в) Как и в задаче 25.4, умножим первое из этих уравнений на q_2, второе на q_1 и усредним:

$$\overline{q_2 \dot{q}_1} = -\frac{a}{C_1} \overline{q_1 q_2} - \frac{b}{C_2} \overline{q_2^2}$$
$$\overline{q_1 \dot{q}_2} = -\frac{c}{C_1} \overline{q_1^2} - \frac{d}{C_2} \overline{q_1 q_2}$$

Левые части этих соотношений равны, а приравнивая правые части, получаем при пспользовании результата п. «а»

$$-\frac{b}{C_2}C_2kT = -\frac{c}{C_1}C_1kT$$

Т. е.

$$b = c$$

В| этом случае мы получили стандартную форму соотношения взаимности Онсагера.
25.6. Настоящая задача служит пллюстрацией применения метода Онсагера для получения соотношения между коффициентами переноса в веществе. Рассматриваемые коэффициенты связывают плотность тока I и теплового потока J с градиентом напряжения dV/dx и градиентом температуры dT/dx в металле (металл предполагается изотропным, так что нет необходимости использовать векторные и тензорные величины). Рассматриваемые коэффициенты входят в уравнения

$$I = -\sigma\frac{dV}{dx} + a\frac{dT}{dx}$$
$$J = b\frac{dV}{dx} + c\frac{dT}{dx}$$

где σ - электропроводность.
Чтобы получить искомое соотношение, следует рассмотреть, как и в задаче 21.7, образец металла, присоединенный металлическим проводом к очень болыпому блоку из того же металла, который играет роль термостата (при температуре T) и резервуара электронов (с химическим потенциалом μ). Считать, что провод имеет поперечное сечение s и длину l п что электростатическая емкость исследуемого образца металла в присутствии большого блока равна C.

Записать с помощью определенных выше коэффициентов уравнения, устанавливающие связь между скоростью изменения числа электронов в образде металла и энергией металла с избыточным числом электронов Δn и избыточной температурой ΔT для образца металла. Умножить первое уравнение па ΔE (избыточную энергию образда металла), а второе на Δn и усреднить. Применить затем условие инвариантности относительно обращения времени (задача 25.3) и некоторые из средних значений, определенных в задаче 20.5, для получения пскомого соотношения.

Solution

Имеемі

$$\Delta\dot{n} = -\frac{Is}{e}, \qquad \Delta\dot{E} = -Js$$
$$\frac{dV}{dx} = \frac{\Delta V}{l} = e\frac{\Delta n}{lC}, \quad \frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{l}$$

Заданные уравнения для I и J можно поэтому представить в виде

$$\Delta\dot{n} = \frac{s\sigma}{lC}\Delta n - \frac{sa}{el}\Delta T$$
$$\Delta\dot{E} = -\frac{esb}{lC}\Delta n - \frac{sc}{l}\Delta T$$

Умножая первое и второе уравнения на ΔE и Δn соответственно, усредняя и используя соотношение, выражающее инвариантность относительно обращения времени ($\overline{\Delta E\Delta\dot{n}} = \overline{\Delta n\Delta\dot{E}}$), имеем

$$-\frac{\sigma}{C}\overline{\Delta E\Delta n} + \frac{a}{e}\overline{\Delta E\Delta T} = \frac{eb}{C}\overline{\Delta n^2} + c\overline{\Delta n\Delta T}$$

В задаче 20.5 мы показали, что $\overline{\Delta E\Delta T} = kT^2$ и $\overline{\Delta T\Delta n} = 0$. Мы также показали в задаче 21.7, что $\Delta n^2 = \left(C/e^2\right)kT$. Остается привести к надлежащему виду только выражение $\overline{\Delta E\Delta n}$. Как было показано в задаче 20.5,

$$\overline{\Delta E\Delta n} = kT\left(\frac{\partial E}{\partial\mu}\right)_T = kT\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_T\left(\frac{\partial n}{\partial\mu}\right)_T$$

Но

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T + \mu = -T\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_n + \mu = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_n$$

и при постоянной температуре

$$d\mu = edV = \frac{e^2d_n}{C}$$

так что

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \mu}\right)_T = \frac{C}{e^2}$$

Таким образом,

$$\overline{\Delta E \Delta n} = -kT^3 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_n \frac{C}{e^2}$$

Поэтому соотношение между коэффициентами имеет вид

$$\frac{\sigma k T^3}{e^2}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_n + \frac{a}{e}kT^2 = \frac{b}{e}kT$$

т. е.

$$\frac{\sigma T^2}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_n + aT = b$$

Это соотношение отличается по виду от обычной формы соотношений взаимности, но оно содержит всю физическую информацию, какую можно получить при онсагеровском подходе.

25.7. Предположим, что мы записываем скорости изменения координат X_r в виде линейных комбинаций соответствующих сил F_s, определяемых соотношением $F_s = -\partial S/\partial X_s$. Исходя из задачи 22.5, показать, что в этом случае таблица колффициентов является симметричной, т. е. что если мы записываем

$$\dot{X}_r = \sum_s \beta_{rs} F_s$$

то

$$\beta_{rs} = \beta_{sr}$$

Это выражение представляет собой традиционную форму соотношений Онсагера.

Solution

Умножая уравнение для $\dot{X}_l$ на X_m п усредняя, получаем

$$\overline{X_m \dot{X}_l} = \sum_s \beta_{ls}\overline{X_m F_s} = \sum_s \beta_{ls} k\delta_{ms} = k\beta_{lm}$$

Аналогично

$$\overline{X_l \dot{X}_m} = k\beta_{ml}$$

поэтому обращение времени дает

$$\beta_{lm} = \beta_{ml}$$

25.8. В настоящей задаче мы выведем при помощи соотношений Онсагера в обычной форме соотношение между лектротермическими коэффидиентами переноса в металле, полученное менее принятым способом в задаче 25.6 .

Как и в предыдущей задаче, рассмотрим образед металла, соединенный металлическим проводом с гораздо большим блоком из
того же металла. Если энергия и число электронов в меньшем образце металла возрастают от равновесных значений на ΔE и Δn соответственно, увеличение энтропии всей системы в наименьшем не обращающемся в нуль порядке является квадратичной функцией по ΔE и Δn:

$$\Delta S = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_n \Delta E^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial n}\right)\Delta E \Delta n + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial n^2}\right)_E \Delta n^2\right]$$

Показать, что силы F_E и F_n, связанные в теории Онсагера с E и n, задаются соотношениями

$$F_E = -\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_n = \frac{\Delta T}{T^2}$$

$$F_n = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_E = \Delta\left(\frac{\mu}{T}\right)$$

Используя коэффициенты, введенные в задаче 25.6, представить уравнения, связывающие $\dot{E}$ и $\dot{n}$ с Δn и ΔT, в виде уравнений, связывающих $\dot{E}$ и $\dot{n}$ с F_E п F_n. Показать, что применение соотношения Онсагера к этим уравнениям ириводит к такому же соотношению между коэффициентами переноса, как и найденное ранее.

Solution

Подставляя выражение для ΔS в выражения для F_E, получаем

$$F_E = -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_n \Delta E - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial n}\right) \Delta n = -\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) \Delta E - \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) \Delta n =$$
$$= -\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) = -\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta T}{T^2}$$

Соответственно

$$F_n = -\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right) \Delta E - \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right) \Delta n = -\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right) = \Delta\left(\frac{\mu}{T}\right)$$

Необходимо выразить F_E пI F_n через Δn и ΔT. Величина F_E уже задана в этой форме, а F_n легко выразить подобным образом, если вспомнить (задача 21.7), что для рассматриваемой системы $(\partial\mu/\partial n)_T = e^2/C$, где C - емкость. Таким образом,

$$F_n = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_n \Delta T + \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\mu}{T}\right)_T \Delta n = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_n \Delta T + \frac{e^2}{TC}\Delta n$$

Выражая ΔT п Δn через F_E и F_n, находим

$$\Delta T = T^2 F_E$$
$$\Delta n = \frac{TC}{e^2}\left[F_n - T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_n F_E\right]$$

В обозначениях задачи 25.6 имеем

$$\Delta\dot{n} = \frac{s\sigma}{lC}\Delta n - \frac{sa}{el}\Delta T$$
$$\Delta\dot{E} = -\frac{esb}{lC}\Delta n - \frac{sc}{l}\Delta T$$

Выражая эти величины через F_E и F_n, находим

$$\Delta\ddot{n} = \frac{s}{l}\frac{T}{e^2}\sigma F_n - \frac{s}{l}\left[\frac{T^3}{e^2}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_n \sigma + \frac{T^2}{e}a\right] F_E$$
$$\Delta\dot{E} = -\frac{s}{l}\frac{T}{e}bF_n + \frac{s}{l}\left[\frac{T^3}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_n b - T^2 c\right] F_E$$

В этом случае (задача 25.7) соотношение Онсагера представляет собой всего линь равенство недиагональных коэффициентов. Это сразу же дает

$$b = Ta + \frac{T^2}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)_n \sigma$$

т. е. результат, полученный раньше (см. задачу 25.6).

Общие РАБОТЫ

I*. Де Гроот С., Мазур П., Неравновесная термодинамика, изд-во «Мир», 1964 .
II*. Кубо Р., в сборнике: «Термодинамика необратимых процессов», ИЛ, 1962.

13.38 Problems on Stochastic Methods, Boltzmann Equation, and Fokker–Planck Equation

26.0. В задачах настоящей главы используются следующие обозначения:
$W(n,t|m,s)$ - условная вероятность того, что система находится в состоянии n в момент времени t, если в момент времени $s < t$ она находилась в состоянии m. Она нормирована таким образом, что $\sum\limits_n W(n,t|m,s) = 1$, где сумми рование производится по всем возможным состояниям n.
$P(n,t)$ есть вероятность того, что система находится в состоянии n в момент времени t. Во всех представляющих интерес случаях справедливо условие нормировки $\sum\limits_n P(n,t) = 1$.

$P_2'(m,s;n,t)$ - совместная вероятность того, что система находилась в состоянии m в момент времени s и находится в состоянии n в момент времени t. Величина

$$A(n,m;t) = \lim_{\Delta\to 0} \frac{1}{\Delta} \left[W(n,t+\Delta|m,t) - \delta_{nm}\right] \tag{26.0.1}$$

есть вероятность перехода в единицу времени (т. е. скорость перехода) из состояния m в состояние n в момент времени t. Все рассматриваемые далее процессы таковы, что $A(n,m;t)$ существует.

Вероятности $P(n,t)$ и $P_2(m,s;n,t)$ связаны соотношением

$$P(n,t) = \sum_m P_2(m,s;n,t) \tag{26.0.2}$$

Условная вероятность $W(n,t|m,s)$ связана с P и P_2 соотношением

$$P_2(m,s;n,t) = W(n,t|m,s)P(m,s) \tag{26.0.3}$$

Представление об основном кинетическом уравнении (master equation) вводится в задаче 2.14 .

26.1.

а) Показать, что основное кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{\partial P(n,t)}{\partial t} = \sum_m A(n,m,t)P(m,t) \tag{26.1.1}$$

б) При радиоактивном распаде вероятность испускания одной частицы в интервале времени $(t, t+dt)$ равна λdt, где λ - постоянная, а вероятность пспускания двух или более частиц в течение того же самого отрезка времени равна нулю. Состояние системы описывается числом частиц n, испущенных в промежутке времени между 0 и t.

1. Вычпслить условную вероятность $W(n,t+dt|m,t)$ для этого процесса.

2. Вычислить скорость перехода $A(n,m,t)$ для этого процесса.

3. Показать, что вероятность $P(n,t)$ удовлетворяет основному кинетическому уравнению

$$\begin{aligned} &\frac{\partial P(n,t)}{\partial t} = \lambda[P(n-1,t) - P(n,t)], \quad n = 1,2,3,... \\ &\frac{\partial P(0,t)}{\partial t} = -\lambda P(0,t) \end{aligned} \tag{26.1.2}$$

4. Найти вероятность $P(n,t)$ из уравнений (26.1.2) считая, что $P(0,0) = 1$.

Solution

а) По определению,

$$P(n,t+\Delta) = \sum_m W(n,t+\Delta|m,t)P(m,t) \tag{26.1.3}$$

Вычтем отсюда равенство

$$P(n,t) = \sum_m \delta_{nm}P(m,t), \quad \delta_{nm} = \begin{cases} 0, & n \neq m \\ 1, & n = m \end{cases} \tag{26.1.4}$$

и разделим на Δ. Тогда получаем

$$\frac{P(n,t+\Delta) - P(n,t)}{\Delta} = \sum_m \frac{1}{\Delta} \left[W(n,t+\Delta|m,t) - \delta_{nm}\right] P(m,t) \tag{26.1.5}$$

Переходя к пределу $\Delta = 0$ и используя определение производной (26.0.1), находим

0

• I. Oppenheim, Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts.
** K. E. Shuler, Department of Chemistry, University of California, San Diego, California.
*** G. H. Weiss, National Institute of Health, Bethesda, Maryland.

$$\frac{\partial P(n,t)}{\partial t} = \sum_m A(n,m;t)P(m,t) \tag{26.1.6}$$

что и требовалось доказать.
б) 1. Так как состояние может изменяться за время между t и $t+dt$ толькона 1, имеем:

$$\begin{aligned} W_1(n+1,t+dt|n,t) &= \lambda dt \\ W(n,t+dt|m,t) &= 0, \quad m \neq n, n-1 \\ W(n,t+dt|n,t) &= 1 - W(n+1,t+dt|n,t) = 1-\lambda dt \end{aligned} \tag{26.1.7}$$

• Объединяя выражения (26.0.1) и (26.1.7), получаем

$$\begin{aligned} A(n+1,n;t) &= \frac{1}{\Delta}\lambda\Delta = \lambda \\ A(n,n;t) &= -\lambda \\ A(n,m;t) &= 0, \quad m \neq n, \quad n-1 \end{aligned} \tag{26.1.8}$$

• Подставляя скорости переходов (26.1.8) в общую форму основного кинетического уравнения (26.1.1), получаем частный вид основного уравнения (26.1.2).
• Определим производящую функцию

$$G(z,t) = \sum_{n=0}^{\infty} P(n,t)z^n \tag{26.1.9}$$

Если n-й член основного уравнения (26.1.2) умножить на z^n и затем просуммировать по n, то получим, что производящая функция $G(z,t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \lambda(z-1)G \tag{26.1.10}$$

решение которого имеет вид

$$G(z,t) = G(z,0)\exp[-(1-z)\lambda t] \tag{26.1.11}$$

Для начальных условий $P(0,0) = 1$ п $P(n,0) = 0$ при $n = 1,2,3,...$ находим $G(z,0) = 1$ и $G(z,t) = \exp[-(1-z)\lambda t]$. Разлагая эту функцию в степенной ряд по z п сравнивая это разложение с определением (26.1.9), получаем формулу

$$P(n,t) = \exp(-\lambda t)\frac{\lambda t^n}{n!} \tag{26.1.12}$$

для вероятности того, что за время t испускается n частиц. Функция распределения (26.1.12) называется распределением Пуассона.
26.2. Рассмотрим основное кинетическое уравнение, определяемое зависящей от времени матрицей $\mathbf{A} = (A_{nm})$, элементами A_{nm} которой являются скорости переходов из состояния m в состоя ние n. Введем вектор вероятностей состояний $\mathbf{P}(t)$

$$\mathbf{P}(t) = \begin{pmatrix} P(0,t) \\ P(1,t) \\ P(2,t) \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{26.2.1}$$

Пусть матрица A имеет невырожденные собственные значения $\lambda_j (j = 0,1,2,...)$, правый собственный вектор $\mathbf{R}_j$ и левый собственный вектор $\mathbf{L}_j$, определяемые соотношениями

$$\mathbf{A}\mathbf{R}_j = \lambda_j \mathbf{R}_j, \quad \mathbf{L}_j\mathbf{A} = \lambda_j \mathbf{L}_j \tag{26.2.2}$$

Основное кинетическое уравнение может быть записано через $\mathbf{P}(t)$ и $\mathbf{A}$ следующим образом:

$$\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{A}\mathbf{P} \tag{26.2.3}$$

а) Показать, что формальное решение для $\mathbf{P}(t)$ имеет вид

$$\mathbf{P}(t) = \sum_{j=0}^{\infty} (\mathbf{L}_j\mathbf{P}(0))\,\mathbf{R}_j \exp(\lambda_j t) \tag{26.2.4}$$

б) Назовем консервативной системой такую систему, для которой $A(n,m) \geqslant 0$ при $n \neq m$ и для которой

$$A(n,n) = -\sum_{m}{}' A(m,n) \tag{26.2.5}$$

где штрих у знака суммы означает, что член с $m = n$ при суммировании опускается. Показать, что если

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(n,0) = 1 \tag{26.2.6}$$

то и

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(n,t) = 1 \tag{26.2.7}$$

для всех значений t [матрида $A(n,m)$ может зависеть от времени]. Большинство физических систем являются консервативными; все рассматриваемые здесь системы также являются консервативными.
в) Показать, что для матрицы A существует нулевое собственное значение.
г) Показать, что

$$\mathbf{P}(\infty) = \frac{\mathbf{R}_0}{\sum\limits_{i=0}^{\infty} (\mathbf{R}_0)_i} \tag{26.2.8}$$

если $\lambda_0 = 0, \lambda_1 \neq 0$ и $(\mathbf{R}_0)_i$ есть i-я компонента $\mathbf{R}_0$. Кстати, отстода следует, что равновеснов распределение $\mathbf{P}(\infty)$ не зависит от начального условия $\mathbf{P}(0)$.
д) Условие детального баланса при равновесии может быть записано в следующем виде:

$$A(m,n)P(n,\infty) = A(n,m)P(m,\infty) \tag{26.2.9}$$

Показать, что при выполнении условия (26.2.9) собственные значения λ_j суть вещественные и отрицательные числа и $\lambda_0 = 0$. [См. танже дополнительные пояснения к принципу детального баланса в задаче 2.14.]

Solution

а) Предположим, что репение для $\mathbf{P}(t)$ имеет вид

$$\mathbf{P}(t) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j(t)\mathbf{R}_j \tag{26.2.10}$$

Подстановна этого решения в основное кинетическое уравнение $\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{AP}$ дает

$$\sum_{j=0} \left[\dot{a}_j(t) - \lambda_j a_j(t)\right] \mathbf{R}_j = 0$$

Так как $\mathbf{R}_j$ незавиcимы при невырожденных λ_j, можно по отдельности приравнять нулю каждый член суммы. Решая получающиеся при том уравнешия $\dot{a}_j(t) = \lambda_j a_j(t)$, находим

$$a_j(t) = a_j(0)\exp(\lambda_j t) \tag{26.2.12}$$

Поэтому $a_j(0)$ можно найти шз соотношения

$$\mathbf{P}(0) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j(0)\mathbf{R}_j$$

где $\mathbf{P}(0)$ преднолагается известным вектором. Чтобы найти $a_j(0)$, покажем, что скалярное произведение $\mathbf{L}_n\mathbf{R}_j = 0$ при $n \neq j$. Из соотношений (26.2.2) следует, что

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_n\mathbf{A}\mathbf{R}_j &= \lambda_j \mathbf{L}_n\mathbf{R}_j \\ \mathbf{L}_n\mathbf{A}\mathbf{R}_j &= \lambda_n \mathbf{L}_n\mathbf{R}_j \end{aligned} \tag{26.2.14}$$

вычитая одно из другого, имеем

$$0 = (\lambda_n - \lambda_j)\,\mathbf{L}_n\mathbf{R}_j \tag{26.2.15}$$

Из предположения о невырожденности собственных значений следует, что $\mathbf{L}_n\mathbf{R}_j = 0$ при $n \neq j$. Во всех представляющих интерес случаях векторы $\mathbf{L}_n$ п $\mathbf{R}_n$ могут быть определены таким образом, что $\mathbf{L}_n\mathbf{R}_n = 1$, кроме того, можно считать, что собственные век торы ортонормированы. Умножим теперь соотношение (26.2.13) на $\mathbf{L}_n$ и используем соотнопение ортонормированности; тогда находим

$$a_i(0) = \mathbf{L}_j\mathbf{P}(0) \tag{26.2.16}$$

откуда следует искомое формальное решение (26.2.4).

б) Запинем векторное основное кинетическое уравнение в компонентах

$\dot{P}(0,t) = A_{00}P(0,t) + A_{01}P(1,t) + A_{02}P(2,t) + ...,$
$\dot{P}(1,t) = A_{10}P(0,t) + A_{11}P(1,t) + A_{12}P(2,t) + ...,$
$\dot{P}(2,t) = A_{20}P(0,t) + A_{21}P(1,t) + A_{22}P(2,t) + ...$
$\vdots \quad \vdots$

Складывая эти уравнепия с учетом условия (26.2.5), получаем

$$\sum_{n=0}^{\infty} \dot{P}(n,t) = 0 \tag{26.2.18}$$

Интетрирование этого выражения дает

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(n,t) = \text{const} = \sum_{n=0}^{\infty} P(n,0) = 1 \tag{26.2.19}$$

в) Рассмотрим собственный вектор

$$\mathbf{L}_0 = \alpha(1,1,1,...) \tag{26.2.20}$$

Условие $\sum\limits_{m=0}^{\infty} A(m,n) = 0$, эквивалентное условию (26.2.5), может быть записано в виде

$$\mathbf{L}_0\mathbf{A} = 0 \tag{26.2.21}$$

Следовательно, собственное значение λ_0, соответствующее $\mathbf{L}_0$, равно нулю. Благодаря существованию невырожденного собственного значения $\lambda_0 = 0$ основное кинетическое уравнение (26.2.3) с общим решением (26.2.4) имеет ненулевое равновесное решение $\mathbf{P}(\infty)$.

г) Вернемся к разложению решения (26.2.4), выражающему $\mathbf{P}(t)$ через собственные функции и собственные векторы. Здесь для всех j должно пметь место соотношение $\text{Re}\ \lambda_j \leqslant 0$, так как в противном случае компоненты вектора $\mathbf{P}(t)$ будут неограниченно возрастать для достаточно больщих значений времени. Поэтому можно выделить член с $j = 0$ и написать

$$\mathbf{P}(t) = [\mathbf{L}_0\mathbf{P}(0)]\,\mathbf{R}_0 + \sum_{j=1}^{\infty} [\mathbf{L}_j\mathbf{P}(0)\mathbf{R}_j \exp(\lambda_j t)] \tag{26.2.22}$$

где все члены под знаком суммы стремятся к нулю при $t \to \infty$. Но $\mathbf{L}_0$ можно записать в виде

$$\mathbf{L}_0 = \alpha(1,1,1,...) \tag{26.2.23}$$

где α - постоянная, так что

$$\mathbf{L}_0\mathbf{P}(0) = \alpha \tag{26.2.24}$$

Поэтому вектор $\mathbf{P}(\infty)$ пропорционален $\mathbf{R}_0$, т. е.

$$\mathbf{P}(\infty) = \alpha\mathbf{R}_0 \tag{26.2.25}$$

Но так как система консервативна, то

$$\sum_i [\mathbf{P}(\infty)]_i = 1$$

и

$$\alpha = \frac{1}{\sum\limits_i (\mathbf{R}_0)_i}$$

д) Чтобы доказать вещественность собственных значений λ_j, достаточно показать, что матрица перехода $\mathbf{A}$ подобна некоторой спмметричпой матрице $\mathbf{S}$. Та как все собственные значения вещественной симметричной матрицы являются вещественными числами, отсюда будет следовать, что собственными значениямі $\mathbf{A}$ являются вещественные числа. Введем матрицу $\mathbf{U}$, ij-й элемент которой равен $U_{ij} = [P(i,\infty)]^{1/2}\delta_{ij}$, где δ_{ij} - символ Кронекера, и матрицу $\mathbf{S}$, построенную из A, а именно $\mathbf{S} = \mathbf{U}^{-1}\text{AU}$. Так как U - диагональная матрица, она легко обращается, и для элементов матрицы $\mathbf{S}$ получаем

$$S_{nm} = [P(n,\infty)]^{-1/2} A(n,m) [P(m,\infty)]^{1/2} \tag{26.2.26}$$

Используя условие (26.2.9), можно теперь убедиться, что $S_{nm} = S_{mn}$, т. е. что S - симметричная матрида.

Отсюда можно сделать вывод, что значения λ_j отрицательны при $j \geqslant 1$, та как в противном случае величина $P(t)$, описываемая выражением (26.2 .22), не могла бы быть вектором вероятностей для больпих значений t. Отрицательность собственных значений λ_j можно также доказать, показав, что матрице S соответствует отрицательно полуопределенная квадратичная форма . Это легко сделать, выражая матричные элементы $A(n,m)$ через неотрицательные элементы $B(n,m)$ при помощи соотношения

$$A(n,m) = (1-\delta_{nm})\, B_{nm} - \delta_{nm} \sum_{r \neq n} B(r,n) \tag{26.2.27}$$

где $B(n,m) = A(n,m) \geqslant 0$ для $n \neq m$. Если матрице $\mathbf{S}$ соответствует отридательно определеннвая квадратичвая форма, то

функция

$$S(\mathbf{y}) = \sum_{n,m} S_{nm} y_n y_m \tag{26.2.28}$$

должна быть неположительной. Но точные вычисления показывают, что матрида $\mathbf{S}(\mathbf{y})$ может быть представлена как

$$S(\mathrm{y}) = -\sum_{\substack{r,n \\ r \neq n}} B(r,n) y_n^2 + \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} B(n,m) [P(m,\infty)]^{1/2} [P(n,\infty)]^{-1/2} y_n y_m \tag{26.2.29}$$

Испощьзуя принциі детального баланса в форме (26.2.9), можно переписать выражение (26.2.29) в виде

$$S(\mathbf{y}) = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} B(n,m) P(m,\infty) \left\{ \frac{y_n}{[P(n,\infty)]^{1/2}} - \frac{y_m}{[P(m,\infty)]^{1/2}} \right\}^2 \tag{26.2.30}$$

что, очевидно, представляет собой отридательно полуопределепную форму.

Таким образом, условие детального баланса, столь часто встречающееся в физических системах, достаточно для того, чтобы обеспечить вещественность и отрицательность собственных значений λ_j, и поэтому ведет к математически приемлемой форме для соответствующих вероятностей состояния.

26.3. Основное кинетическое уравнение в случае релаксации ансамбля невзаимодействующих гармонических осцилляторов, находящихся в контате с термостатом при температуре $T(\infty)$, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(n,\tau)}{\partial \tau} &= \left\{ n e^{-\theta(\infty)} P(n-1,\tau) - \left[n + (n+1) e^{-\theta(\infty)} \right] P(n,\tau) + \right. \\ &\left. + (n+1) P(n+1,\tau) \right\} \quad n = 0,1,2,..., \\ P(-1,\tau) &\equiv 0 \end{aligned} \tag{26.3.1}$$

где $P(n,\tau)$ - вероятность того, что осциллятор находится в возбужденном состоянии n с энергией $nh\nu$ в момент времени τ (безразмерное время), и где $\theta(\infty) = hv/[kT(\infty)]$. Найти решение уравнения (26.3.1), считая начальное распределение осцилляторов больцмановскімм:

$$P(n,0) = \left(1 - e^{-\theta(0)}\right) e^{-n\theta(0)} \tag{26.3.2}$$

где $\theta(0) = hv/[kT(0)]$ п $T(0)$ - колебательная температура авсамбля осцилляторов в момент времени $\tau = 0$. Показать, что $P(n,\tau)$ является распределением Больдмана во все моменты времени τ, т. е. что

$$P(n,\tau) = \left(1 - e^{-\theta(\tau)}\right) e^{-n\theta(\tau)} \tag{26.3.3}$$

и найти явное выражение для $\theta(\tau)$.

[02]) См. примечавие к задаче 28.2.— Прим. ред.

Solution

Как и в задаче 26.1, п. «г», решение дифференциального уравнения может быть найдено при помощи производящей функции

$$G(z,t) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n P(n,t) \tag{26.3.4}$$

Умножая n-ю строку уравнения (26.3.1) на z^n и суммируя по всем n, можно показать, что G удовлетворяет дифференциальному уравнению в частных производных первого порядка

$$\frac{\partial G}{\partial \tau} + (1-z)\left(ze^{-\theta(\infty)} - 1\right)\frac{\partial G}{\partial z} = e^{-\theta(\infty)}(z-1)G \tag{26.3.5}$$

Это уравнение решается методом характеристик; при этом следует найти репение системы обыкновенных дифферендиальных уравнений

$$\frac{d\tau}{1} = \frac{dz}{(1-z)\left(ze^{-\theta(\infty)} - 1\right)} = \frac{dG}{e^{-\theta(\infty)}(z-1)G} \tag{26.3.6}$$

Второе из этих уравнений:

$$\frac{dG}{G} = \frac{dz}{e^{\theta(\infty)} - z} \tag{26.3.7}$$

имеет решение вида

$$\left(e^{\theta(\infty)} - z\right) G(z,\tau) = K_1 \tag{26.3.8}$$

где K_1 - постоянная интегрирования. Первое уравнение из (26.3.6) может быть решено аналогичным способом іл дает

$$\frac{e^{\theta(\infty)} - z}{1-z} \exp\left[-\tau\left(1 - e^{-\theta(\infty)}\right)\right] = K_2 \tag{26.3.9}$$

где K_2 - также постоянная интегрирования. Общее решение уравнения (26.3.5) методом характеристик может быть получено при $K_1 = \psi(K_2)$, где $\psi(x)$ - любая дифференцируемая функция. Подставляя значения K_1 пл K_2 из (26.3.8) пи (26.3.9), находим

$$G(z,\tau) = \frac{1}{e^{\theta(\infty)} - z}\psi\left\{\frac{e^{\theta(\infty)} - z}{1-z}\exp\left[-\tau\left(1 - e^{-\theta(\infty)}\right)\right]\right\} \tag{26.3.10}$$

Функцию $\psi(x)$ можно найти, полагая здесь $\tau = 0$. При начальном условии (26.3.2) функция $G(z,0)$ получается из (26.3.4) в следующем виде:

$$G(z,0) = \frac{1 - e^{-\theta(0)}}{1 - ze^{-\theta(0)}} \tag{26.3.11}$$

Путем алгебраических преобразований можно привести $G(z,\tau)$ к виду

$$G(z,\tau) = \frac{1 - A(\tau)}{1 - A(\tau)z} = [1 - A(\tau)]\sum_{n=0}^{\infty} A^n(\tau) z^n \tag{26.3.12}$$

где

$$A(\tau) = \frac{e^{-\tau}\left[1 - e^{\theta(\infty)-\theta(0)}\right] - \left[1 - e^{-\theta(0)}\right]}{e^{-\tau}\left[1 - e^{\theta(\infty)-\theta(0)}\right] - e^{\theta(\infty)}\left[1 - e^{-\theta(0)}\right]}. \tag{26.3.13}$$

Коффициент при z^n в выражении (26.3.12) равен $P(n,\tau)$ и может быть записан следующим образом:

$$P(n,\tau) = [1 - A(\tau)]A^n(\tau) = \left(1 - e^{-\theta(\tau)}\right)e^{-n\theta(\tau)} \tag{26.3.14}$$

тде

$$\theta(\tau) = -\ln A(\tau) \tag{26.3.15}$$

Ноэтому распределение $P(n,\tau)$ можно записать в больцмановской форме для всех значений времени. Результат (26.3.14) соответствует утверждднию, что колебательная температура T (τ) в каждый момент времени τ может быть определена соотношением

$$T(\tau) = \frac{hv}{h\Theta(\tau)} \tag{26.3.16}$$

Как легко убедиться с помощью соотношений (26.3.13) - (26.3.16),

$$\lim_{\tau\to\infty} T(\tau) = T(\infty)$$

что и требовалось доказать.

26.4. Вывести дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных, в которое в пределе $\theta(\infty) \to 0$ преобразуется набор дифференциально-разностных уравнений (26.3.1). Это дифференциальное уравнение представляет собой уравнение Фоккера - Планка для рассматриваемой частной системы, соответствующей классическому предельному случаю гармонического осциляяттора.

Solution

Вероятность $P(n,t)$ является также фунгцией параметра θ, так что запишем ее как функцию $P(n,\theta,t)$, которая в свою очередь может быть записана как некоторая функция $\hat{P}(n\theta,\theta,t)$ от $n\theta,\theta,t$. Введем функцию $p(x,\theta,t)$ непрерывной переменной x, обладающую тем свойством, что

$$\theta\tilde{p}(x,\theta,t) = \hat{P}(n\theta,\theta,t) \tag{26.4.1}$$

при $x = n\theta$.

Уравнешие (26.3.1) теперь можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\hat{p}(x,\theta,t)}{\partial t} =& \frac{1}{\theta}\left\{xe^{-\theta}\hat{p}(x-\theta,\theta,t) + (x+\theta)\hat{p}(x+\theta,\theta,t) - \right.\\ &\left. - \left[x + (x+\theta)e^{-\theta}\right]\hat{p}(x,\theta,t)\right\}\end{aligned} \tag{26.4.2}$$

Разложение правой части уравнения (26.4.2) в степенной ряд по θ дает

$$\theta\left[x\frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2} + (x+1)\frac{\partial p(x,t)}{\partial x} + p(x,t)\right] + O\left(\theta^2\right)$$

где $p(x,t) = \hat{p}(x,0,t)$. Введем новую перемениую $\tau = \theta t$ и перейдем к пределу $\theta \to 0$. При этом получаем уравнение Фонкера Планка

$$\begin{aligned}\frac{\partial p(x,\tau)}{\partial\tau} &= p(x,t) + (x+1)\frac{\partial p(x,\tau)}{\partial x} + x\frac{\partial^2 p(x,\tau)}{\partial x^2} = \\ &= \frac{\partial^2}{\partial x^2}[xp(x,\tau)] + \frac{\partial}{\partial x}[(x-1)p(x,\tau)]\end{aligned} \tag{26.4.3}$$

где

$$x = \lim_{\substack{\theta\to 0\\ n\to\infty}}(n\theta), \quad \tau = \lim_{\substack{\theta\to 0\\ \tau\to\infty}}(\theta t) \tag{26.4.4}$$

26.5. а) Пусть вероятность $P(n,t)$ удовлетворяет основному кинетическому уравнению

$$\dot{P}(n,t) = -\sum_{m=0}^{\infty} A(n,m)P(m,t) \tag{26.5.1}$$

где скорости перехода $A(n,m)$ не зависят от времени. Получить необходимые и достаточные условия того, что момент первого порядка

$$\mu(t) = \sum_{n=0}^{\infty} nP(n,t) \tag{26.5.2}$$

для всех значений t имеет вид экспоненциально затухающей функции

$$\mu(t) = \mu(\infty) + [\mu(0) - \mu(\infty)]e^{-\lambda t}. \tag{26.5.3}$$

б) Пусть плотность вероятности $p(x,t)$ является решением уравнения Фоккера - Планка

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[b_1(x)p(x,t)\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[b_2(x)p(x,t)\right] \tag{26.5.4}$$

Получить необходимые и достаточные условия того, что момент первого порядка, определенный соотнопением

$$\mu(t) = \int_{-\infty}^{\infty} xp(x,t)dx \tag{26.5.5}$$

затухает по экспоненте в форме (26.5.3).

Solution

а) Из основного кинетического уравнения (26.5.1) следует, что $\mu(t)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\dot{\mu}(t) = \sum_{m=0}^{\infty} P(m,t) \sum_{n=0}^{\infty} nA(n,m) \tag{26.5.6}$$

Отсюда видно, что если

$$\sum_{n=0}^{\infty} nA(n,m) = a - bm \tag{26.5.7}$$

для всех значений m, где a пи b - постояннне, то

$$\dot{\mu}(t) = a - b\mu(t) \tag{26.5.8}$$

это приводит к простой экспоненциальной релаксации момепта первого порядка. Полагая $b = \lambda, a/b = \mu(\infty)$, получаем искомый вид выражения. Условие (26.5.7) является не только достаточным, но и необходимым. Рассмотрим начальное условие $P(r,0) = 1, P(j,0) = 0$ для $j \neq r$. Из уравнения (26.5.6) следует, что

$$\dot{\mu}(t)|_{t=0} = \sum_{n=0}^{\infty} nA(n,r) \tag{26.5.9}$$

Но если фунгция $\mu(t)$ является решением уравнения (26.5.8), она должна удовлетворять условию

$$\dot{\mu}(t)|_{t=0} = a - br \tag{26.5.10}$$

при $t = 0$. Приравнивая (26.5.9) и (26.5.10), находим, что условие (26.5.7) является необходимым и достаточным.

Приведенные выше выводы могут быть обобщены на случай необходимых и достаточных условий того, что вектор из k моментов первото порядка $\mu(t) = \mu_1(t), \mu_2(t), ..., \mu_k(t)$ является решением уравнения $\boldsymbol{\mu}(t) = \mathbf{A} - \mathbf{B}\boldsymbol{\mu}(t)$, где $\mathbf{A}$ и $\mathbf{B}$ - постоянные матрицы.

б) Умножим уравнение Фоккера - Планка на x п проинтегрируем по dx (интеграл в правой части берется по частям). Получаем

$$\begin{aligned} \mu(t) = \int_{-\infty}^{\infty} b_1(x)p(x,t)dx + \tfrac{1}{2}\Big[& xp(x,t)\tfrac{\partial b_2(x)}{\partial x} + xb_2(x)\tfrac{\partial p(x,t)}{\partial x} - \\ \cdot \quad & - b_2(x)p(x,t) - 2xb_1(x)p(x,t)\Big] \Big|_{-\infty}^{\infty} \end{aligned} \tag{26.5.11}$$

Так как момент удовлетворяет уравнению

$$\dot{\mu}(t) = a - b\mu(t) \tag{26.5.12}$$

плотность вероятности $p(x,t)$ должна стремиться к нулю достаточно быстро при $x \to \pm\infty$, так чтобы стоящий в (26.5.11) в квадратных скобках член стремился к нулю при $x = \pm\infty$. Уравнение (26.5.11) тогда преобравуется к виду

$$\dot{\mu}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} b_1(x)p(x,t)dx \tag{26.5.13}$$

Из задачи 26.5, п. «а», ясно, что соотношение

$$b_1(x) = a - bx \tag{26.5.14}$$

цри $b = \lambda$ и $a/b = \mu(\infty)$ является необходимым п достаточным условием экспоненциальной релаксации момента первого порядка.

26.6. Предположим, что ансамбль двухатомных молекул можно моделировать системой одномерных гармонических осцилляторов, для которых завпсящая от времени функция распределения по полубесконечной системе уровней энергии $n = 0, 1, ... N, . .$ определяется основным кинетическим уравнением (см. задачу 26.3). Предположим, что осциллятор необратимо диссоциирует, как только его колебательная энергия достигает значения $(N + 1)hv$. Вычислить среднее время диссоциации (т. е. время достижения этого уровня энергии), если начальной функцией распределения осцилляторов является $P(n,0) = \delta_{nr}$, где r - целое число, удовлетворяющее условию $0 \leqslant r \leqslant N$.

Solution

Для рассматриваемых здесь гармонических осцилляторов переход может осуществляться только между ближайними соседними уровнями, т. е. $\Delta n = \pm 1$, поэтому можно ограничиться вычислением среднего времени диссоцйации с уровня 0. Действительно, пусть $\langle T_{r,N+1}\rangle$ - среднее время, в етчение которого энергяи достпгает значения $(N+1)\theta$, если в начальный момент ее значение было равно $r\theta$. Тогда

$$\langle T_{0,N+1}\rangle = \langle T_{0,r}\rangle + \langle T_{r,N+1}\rangle$$

или

$$\langle T_{r,N+1}\rangle = \langle T_{0,N+1}\rangle - \langle T_{0,r}\rangle$$

Следовательно, достаточно рассмотреть только случай $r = 0$. Основное кинетическое уравнение с учетом диссоциации ва уровне $N+1$ имеет вид (ср. задачу 26.3)

$$\begin{aligned}
&\frac{dP(n,\tau)}{d\tau} = ne^{-\theta}P(n-1,\tau) - \left[n + (n+1)e^{-\theta}\right]P(n,\tau) + \\
&+ (n+1)P(n+1,\tau) \qquad (26.6.2)\\
&n = 0, \quad 1, \quad 2, ..., N-1\\
&\frac{dP(N,\tau)}{d\tau} = Ne^{-\theta}P(N-1,\tau) - \left[N + (N+1)e^{-\theta}\right]P(N,\tau)
\end{aligned}$$

Вероятность того, что молекула не диссодиирует в момент времени τ (безразмерное время), равна

$$\eta(\tau) = P(0,\tau) + P(1,\tau) + ... + P(N,\tau) \qquad (26.6.3)$$

Обозначим через $D(\tau)$ вероятность того, что диссоциация произойдет в интервале $(\tau, \tau + d\tau)$; выражение для этой вероятности можно потучить из тождества

$$\eta(\tau) = D(\tau)d\tau + \eta(\tau + d\tau) \qquad (26.6.4)$$

Таким образом, если молекула не диссодиировала за время τ, оиа либо распадается на отрезке времени $(\tau, \tau+d\tau)$, либо все еще остается недиссоциированной в момент времени $\tau+d\tau$. Переходя к пределу $d\tau = 0$, находим

$$D(\tau) = -\frac{d\eta(\tau)}{d\tau} \qquad (26.6.5)$$

Для безразмерного среднего времени τ_D диссодиации имеем

$$\begin{aligned}
\tau_D &= \int_0^\infty \tau D(\tau)d\tau = -\int_0^\infty \tau\frac{d\eta}{d\tau}d\tau = \int_0^\infty \eta(\tau)d\tau = \\
&= \rho_0 + \rho_1 + \rho_2 + ... + \rho_N \qquad (26.6.6)
\end{aligned}$$

где мы положили

$$\rho_j = \int_0^\infty P(i,\tau)d\tau \qquad (26.6.7)$$

Ветичину ρ_j можно вычислить, интегрируя обе части уравнения (26.6.2) по τ в пределах от 0 до ∞. Заметим прежде всего, что $\int_0^\infty \frac{dP(0,\tau)}{d\tau}d\tau = P(0,\infty) - \dot{P}(0,0) = -1$,

$$\int_0^\infty \frac{dP(j,\tau)}{d\tau}d\tau = P(j,\infty) - P(j,0) = 0, \quad j = 1,2,...,N \qquad (26.6.8)$$

При интегрировании по частям при переходе от второго интеграла к третьему член $\lim_{\tau\to\infty}\tau\eta(\tau)$ был положен равным нулю. Такой метод применим, если τ_D - конечная величина. Чтобы ноказать это, заметим, что

$$\tau\eta(\tau) = \left|\tau\int_\tau^\infty \frac{d\eta(x)}{dx}dx\right| \leqslant \left|\int_\tau^\infty x\frac{d\eta(x)}{dx}dx\right|$$

Так жак интеграл

$$\int_0^\infty x\frac{d\eta}{dx}dx$$

кнечен, левая часть этого уравнения стремится к нулю при $\tau \to \infty$.
так как $P(j,\infty) = 0$ для всех $j = 0, 1, ..., N$ вследствие диссоциации и $P(j, 0) = 0$ для всех $j \neq 0$ в силу начального условия $P(0, 0) = 1$. Выполняя интегрирование, находим, что величины ρ_j удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned}
-1 &= \rho_1 - e^{-\theta}\rho_0 \\
0 &= e^{-\theta}\rho_0 - \left(1 + 2e^{-\theta}\right)\rho_1 + 2\rho_2 \\
0 &= 2e^{-\theta}\rho_1 - \left(2 + 3e^{-\theta}\right)\rho_2 + 3\rho_2 \\
&\vdots \\
&= (N-1)e^{-\theta}\rho_{N-2} - \left[(N-1) + Ne^{-\theta}\right]\rho_{N-1} + N\rho_N \\
0 &= Ne^{-\theta}\rho_{N-1} - \left[N + (N+1)e^{-\theta}\right]\rho_N
\end{aligned} \tag{26.6.9}$$

Эти уравнения можно разрешить относительно ρ_j с помощью рекуррентных соотношений. Имеем

$$\begin{aligned}
&\rho_1 = e^{-\theta}\rho_0 - 1, \\
&\rho_2 = \frac{1}{2}\left(1 + 2e^{-\theta}\right)\rho_1 - \frac{1}{2}e^{-\theta}\rho_0 = e^{-2\theta}\rho_0 - \left(e^{-\theta} + \frac{1}{2}\right), \\
&\rho_3 = \frac{1}{3}\left(2 + 3e^{-\theta}\right)\rho_2 - \frac{2}{3}e^{-\theta}\rho_1 = e^{-3\theta}\rho_0 - \left(e^{-2\theta} + \frac{1}{2}e^{-\theta} + \frac{1}{3}\right), \\
&\vdots \\
&\rho_N = e^{-N\theta}\rho_0 - \left(e^{-(N-1)\theta} + \frac{e^{-(N-2)\theta}}{2} + \frac{e^{-(N-3)\theta}}{3} + \cdots + \frac{1}{N}\right).
\end{aligned} \tag{26.6.10}$$

Общий член может быть записан в виде

$$\rho_n = e^{-n\theta}\left(\rho_0 - s_n\right), \quad n = 1, 2, ..., N \tag{26.6.11}$$

где

$$s_n = \sum_{j=1}^{n}\frac{e^{j\theta}}{j} \tag{26.6.12}$$

Чтобы получить ρ_0, заметим, что последнюю строку уравнения (26.6.9) можно переписать следующим образом:

$$Ne^{-\theta}\left[e^{-(N-1)\theta}\left(\rho_0 - s_{N-1}\right)\right] = \left[N + (N+1)e^{-\theta}\right]\left[e^{-N\theta}\left(\rho_0 - s_N\right)\right] \tag{26.6.13}$$

откуда находим

$$\rho_0 = s_{N+1}$$

Используя соотношения (26.6.11), (26.6.12) пI (26.6.14), можно записать выражение (26.6.6) в виде

$$\tau_D = \sum_{n=0}^{n}\rho_n\sum_{n=0}^{N}e^{-n\theta}\left(s_{N+1} - s_n\right) = \sum_{n=0}^{N}e^{-n\theta}\sum_{j=n+1}^{N+1}\frac{e^{j\theta}}{j}\cdot \tag{26.6.15}$$

Суммирование по n дает следующее выражение для среднего (безразмерного) времени диссоциации:

$$\tau_D = \frac{1}{1 - e^{-\theta}}\sum_{j=1}^{N+1}\frac{e^{j\theta} - 1}{j} \tag{26.6.16}$$

26.7. Вычислить среднюю длину в момент времени t цепочки полимера, которая может находиться в одном из двух состояний: активном, когда молекула может расти, или неактивном, когда дальнейший рост невозможен. Предшолагается, что концентрация мономеров остается постоянной и равной ее начальному значению M, что активный полимер может необратимым образом переходить в неактивное состояние и что в начальном состоянии система состоит из активных мономеров. Если E_n^* - концентрация активных n-меров, E_n - нонцентрация неативных n-меров, то уравненпя, описывающие реакцию, имеют вид

$$M + E_n^* \xrightarrow{k} E_{n+1}^*, \quad E_n^* \xrightarrow{p} E_n$$

Solution

Пусть $P_n^*(t)$ - вероятность того, что произвольно взятая цепочна в момент времени t является активным n-мером, и пусть $P_n(t)$ - вероятность того, что эта цепочка является неактивным n-мером. Вероятность того, что активная цепочка присоединит мономер в течение отрезка времени $(t, t+dt)$, равна $kMdt$, а вероятность того, что активный n-мер станет неактивным n-мером за время $(t, t+dt)$, равна γdt. Систему уравнений для $P_n^*(t)$ и $P_n(t)$ можно получить, записывая различные возможные события, которые могут произойти за время $(t, t+dt)$. Этими событпями являются:

• переход $M + E_n^* \to E_{n+1}^*$ (вероятность $kMdt$);

• переход $E_n^* \to E_n$ (вероятность γdt);

• отсутствие перехода [вероятность $1-(kM+\gamma)dt$]. Стедовательно,

$P_n^*(t+dt) = kMP_{n-1}^*(t)dt + P_n^*(t)[1-(kM+\gamma)dt], \quad n \geqslant 1, (26.7.1)\ P_n(t+dt) = P_n^*(t)\gamma dt + P_n(t)$

Переходя к пределу $dt \to 0$, получаем следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\dot{P}_n^*(t) = kMP_{n-1}^*(t) - (kM+\gamma)P_n^*(t), \quad n \geqslant 1 \tag{26.7.2}$$

$$\dot{P}_n(t) = \gamma P_n^*(t) \tag{26.7.3}$$

так что

$$P_n(t) = \gamma \int_0^t P_n^*(t)dt \tag{26.7.4}$$

Уравнение (26.7.2) можно решить, вводя производящую функцию

$$G(z,t) = \sum_{n=1}^{\infty} P_n^*(t) z^n \tag{26.7.5}$$

Фнкция $G(z,t)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial G}{\partial t} = [kM(z-1) - \gamma]G \tag{26.7.6}$$

решением которого является функция

$$G(z,t) = G(z,0)\exp\{-[\gamma + kM(1-z)]t\} \tag{26.7.7}$$

Для принятых начальных условий

$$P_n^*(0) = \begin{cases} 1, & n = 1 \\ 0, & n \neq 1 \end{cases} \tag{26.7.8}$$

ичем $G(z,0) = z$, так что

$$G(z,t) = z\exp\{-[\gamma + kM(1-z)]t\} \tag{26.7.9}$$

Средняя длина цепочки $\mu_1(t)$ определяется соотношением

$$\mu_1(t) = \sum_{n=1}^{\infty} n\left[P_n^*(t) + P_n(t)\right] = \left[\frac{\partial G(z,t)}{\partial z} + \gamma \int_0^t \frac{\partial G(z,t)}{\partial z} dt\right]_{z=1} \tag{26.7.10}$$

Второе равенство в правой части соотношения (26.7.10) непосредственно следует из определения производящей функции (26.7.5). Подставляя в (26.7.10) выражение (26.7.9) для функции $G(z,t)$, находим среднюю длину цепочки полимера в момент времени t:

$$\mu_1(t) = e^{-\gamma t}(1+kMt) + \gamma \int_0^t e^{-\gamma t}(1+kMt)dt = 1 + \frac{kM}{\gamma}\left(1 - e^{-\gamma t}\right) \tag{26.7.11}$$

Нетрудно получить и высшие моменты

$$\mu_r(t) = \sum_{n=1}^{\infty} n^r \left[P_n^*(t) + P_n(t)\right] =$$

$$= \left[\left(z\frac{\partial}{\partial z}\right)^r G(z,t) + \gamma \int_0^t \left(z\frac{\partial}{\partial x}\right)^r G(z,t)dt\right]_{z=1} \tag{26.7.12}$$

так что можно определить дисперсию средней длины полимера.
Вероятности $P_n^*(t)$ и $P_n(t)$ могут быть найдены путем разложения производящей функции $G(z,t)$ [выражение (26.7.9)]. Это дает

$$P_n^*(t) = \frac{(kMt)^{n-1}}{(n-1)!}\exp[-(\gamma + kM)t] \tag{26.7.13}$$

и из (26.7.4) получаем

$$P_n(t) = \gamma\frac{(kM)^{n-1}}{(n-1)!}\int\limits_0^t \tau^{n-1}\exp[-(\gamma+kM)\tau]_2 d\tau \tag{26.7.14}$$

26.8. Рассмотрим одномерные случайные блуждания, прг которых частица может смещаться на расстояние ε либо вправо, либо влево. Продолжительность каждого шага равна Δt. Вероятность движения в любом направлении зависит от положения частицы; если частида находится в точке k, вероятности того, что она сместится на расстояние ε вправо или влево, равны соответственно

$$\frac{1}{2}\left(1-\frac{k}{N}\right), \quad \frac{1}{2}\left(1+\frac{k}{N}\right)$$

Возможные положения частицы ограничиваются условием $-N \leqslant \leqslant k \leqslant N$, где k и N - целые числа.
а) Выбирая соответствующим образом масштаб переменных и переходя к пределу $N \to \infty$, вывести дифференциальное уравнение в частных пропзводных (уравнение Фоккера - Планка) в предположении временной и пространственной непрерывности функции $p(x,\tau)dx$, представляющей собой вероятность того, что частида находится между x и $x+dx$ в момент времени τ.
б) Одномерное уравнение Орнштейна - Уленбека может быть записано в виде

$$\frac{\partial p(x,\tau)}{\partial \tau} = -\frac{1}{f}\frac{\partial}{\partial x}[F(x)p(x,\tau)] + D\frac{\partial^2 p(x,\tau)}{\partial x^2} \tag{26.8.1}$$

где f - «коэффициент трения», $F(x)$ - внешняя сила, действующая вдоль оси x, и D - коэффициент диффузии. Сравнить уравнения Фоккера - Планка и Орнштейна - Улепбека и, исходя из вида явного выражения для $F(x)$, обсудить физический смысл случайных блужданий в п. «а».

Solution

а) Пусть $P(k\varepsilon, s\Delta t)$ - вероятность" того, что частица паходится в точке $k\varepsilon$ в момент времени $s\Delta t$. Так как вероятности движения вправо или влево, складываясь, дают единицу, вероятность того, что частица остается в точке k в течение времени Δt, равна нулю, и поэтому разностное уравнение для случайных блужданий имеет вид

$$\begin{aligned} P(k\varepsilon, s\Delta t) =& \frac{1}{2}\left\{\left[1-\frac{(k-1)\varepsilon}{N\varepsilon}\right]P[(k-1)\varepsilon,(s-1)\Delta t] + \right. \\ &\left. + \left[1+\frac{(k+1)\varepsilon}{N\varepsilon}\right]P[(k+1)\varepsilon,(s-1)\Delta t]\right\} \end{aligned} \tag{26.8.2}$$

Вычитая $P[k\varepsilon,(s-1)\Delta t]$ из обеих частей этого уравнения и деля на Δt, получаем после некоторых преобразований

$$\begin{aligned} &\frac{P[k\varepsilon,s\Delta t]-P[k\varepsilon,(s-1)\Delta t]}{\Delta t} = \\ &= \frac{\varepsilon^2}{2\Delta t}\left\{\frac{P[(k-1)\varepsilon,(s-1)\Delta t]-2P[k\varepsilon,(s-1)\Delta t]+P[(k+1)\varepsilon,(s-1)\Delta t]}{\varepsilon^2}\right\} + \\ &+ \frac{1}{\Delta t N}\left\{\frac{(k+1)\varepsilon P[(k+1)\varepsilon,(s-1)\Delta t]-(k-1)\varepsilon P[(k-1)\varepsilon,(s-1)\Delta t]}{2\varepsilon}\right\} \end{aligned} \tag{26.8.3}$$

В пределе

$$\Delta t \to 0, \quad \varepsilon \to 0, \quad N \to \infty \tag{26.8.4}$$

когда можно совершить предельную замену

$$\frac{\varepsilon^2}{\Delta t} \to D, \quad \frac{1}{\Delta t N} \to \gamma, \quad s\Delta t \to \tau, \quad k\varepsilon \to x, \tag{26.8.5}$$

уравнение (26.8.3) преобразуется в уравнение Фоккера - Планка

$$\frac{\partial P(x,\tau)}{\partial \tau} = \gamma \frac{\partial}{\partial x}[xP(x,\tau)] + \frac{1}{2} D \frac{\partial^2 P(x,\tau)}{\partial x^2} \tag{26.8.6}$$

где x и τ - непрерывные пространственная и временная переменные. [Заметим, что переход к пределам, определяемым соотношениями (26.8.4), является основным шагом при преобразовании конечно-разностного уравнения в соответствующее дифференциальное уравнение в частных производных.]
б) Сравнение уравнения (26.8.6) с общим уравнением Орнмитейна - Уленбека пказывает, что в данном случае

$$F(x) = -\gamma f x = -ax \tag{26.8.7}$$

так что рассматриваемые здесь случайные блуждания (т. е. броуновское движение) являются блужданием упруго связанной частицы.
26.9. В случае общего стохастического процесса в непрерывном пространстве состояний вероятности ошределяются через $p_r\left(x_1, t_1; x_2, t_2; ...; x_r, t_r\right)$, где $p_r dx_1 dx_2 ... dx_r$ - вероятность того, что случайная функция $X(t)$ удовлетворяет соотнопениям $x_1 \leqslant X\left(t_1\right) < x_1 + dx_1, \quad x_2 \leqslant X\left(t_2\right) < x_2 + dx_2, ..., x_r \leqslant \leqslant X\left(t_r\right) < x_r + dx_r$. Условная вероятность

$$w_r\left(x_r, t_T | x_{r-1}, t_{r-1}; ...; x_1, t_1\right)$$

может быть определена через p_r посредством соотнопения
$p_r\left(x_1, t_1; ...; x_r, t_r\right) = w_r\left(x_r, t_r | x_{r-12} t_{r-1}; ...; x_1, t_1\right) \times .$

$$\times p_{r-1}\left(x_1, t_1; ...; x_{r-1}, t_{r-1}\right) \tag{26.9.1}$$

Член $w_r dx_r$ выражает вероятность того, что

$$x_r \leqslant X\left(t_r\right) < x_r + dx_r$$

при заданной информации о том, что $X\left(t_1\right) = x_1, X\left(t_2\right) = x_2, ..., X\left(t_{r-1}\right) = x_{r-1}$. Марковский продесс определяется следующим условием:

$$\begin{aligned} w_r\left(x_r, t_r | x_{r-1}, t_{r-1}; ...; x_1, t_1\right) = \\ = w_2\left(x_r, t_r | x_{r-1}, t_{r-1}\right) \end{aligned} \tag{26.9.2}$$

для всех $r \geqslant 2$. Объ единяя выражения (26.9.1) п (26.9.2) для марковского процесса, получаем общее выражение

$$\begin{aligned} p_r\left(x_1,\ t_1; ...; x_r, t_r\right) = p_1\left(x_1, t_1\right) w_2\left(x_2, t_2 | x_1, t_1\right) \times \\ \times w_2\left(x_3, t_3 | x_2, t_2\right) \times ... w_2\left(x_r, t_r | x_{r-1}, t_{r-1}\right) \end{aligned} \tag{26.9.3}$$

для всех $r \geqslant 2$.
Стационарный марковский гауссовский прочесс определяется условием

$$\begin{aligned} p_1\left(x_1, t_1\right) &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x_1^2}{2\sigma^2}\right) \\ w_2(x, t | y, s) &= \frac{1}{\sigma\left[2\pi\left(1 - \rho^2/\sigma^4\right)\right]^{1/2}} \exp\left\{-\frac{\left[x - \left(\rho/\sigma^2\right) y\right]^2}{2\sigma^2\left(1 - \rho^2/\sigma^4\right)}\right\} \end{aligned} \tag{26.9.4}$$

где для дисперсии п корреляционной функции имеем соответственно

$$\sigma^2 = \left\langle X^2(t)\right\rangle = \left\langle X^2(0)\right\rangle = \text{ const} \tag{26.9.5}$$

$$\rho = \langle X(t) X(s)\rangle = \rho(|t - s|) = \rho(\tau) \tag{26.9.6}$$

Скобки ... указывают на усреднение по ансамблю.
Корреляционные функции играют важную роль в стохастической теории и статистической механике. В частности, кинетические коаффициенты могут быть выражены через интегралы пю времени от корреляционных функций (см. л. 13, 23, 24).
Показать, что в случае марковского гауссовского процесса корреляционная функция $\rho(\tau)$, определенная выражением (26.9.6), имеет такой же вид (β - постоянная), как и в задаче 23.3, т. е.

$$\rho(\tau) = \exp(-\boldsymbol{\beta}|\tau|), \quad \beta \geqslant 0 \tag{26.9.7}$$

или

$$\rho(\tau) \equiv 0 \tag{26.9.8}$$

Solution

Нам нужно вы вести и решить функциональное уравнение для корреляционной функции $\rho(\tau)$. Можно вычислить $\rho\left(t_3-t_1\right)$ как

$$\rho\left(t_3-t_1\right)=\left\langle X\left(t_3\right) X\left(t_1\right)\right\rangle$$

или в явном виде

$$\rho\left(t_3-t_1\right)=\iint_{-\infty}^{\infty} \int x_1 x_3 p_3\left(x_1, t_1 ; x_2, t_2 ; x_3 t_3\right) d x_1 d x_2 d x_3, \quad t_1<t_2<t_3 \tag{26.9.9}$$

Используя выражения (26.9.3) и (26.9.4), можно полностью вычислить интегралы:

$$\sigma^2 \rho\left(t_3-t_1\right)=\rho\left(t_3-t_2\right) \rho\left(t_2-t_1\right) \tag{26.9.10}$$

или

$$\sigma^2 \rho\left(\tau+\tau^{\prime}\right)=\rho(\tau) \rho\left(\tau^{\prime}\right), \quad \tau, \tau^{\prime} \geqslant 0 \tag{26.9.11}$$

Из уравнения (26.9.11) следует, что корреляционная функция $\rho(\tau)$ либо равна нулю для всех τ, либо должна иметь вид

$$\rho(\tau)=\sigma^2 \exp(-\beta \tau) \tag{26.9.12}$$

где $\boldsymbol{\beta}$ - постоянная. Так как для стационарного процесса $\rho(\tau)=\rho(-\tau)$, выражение (26.9.12) может быть записано в виде

$$\rho(\tau)=\sigma^2 \exp(-\beta|\tau|) \tag{26.9.13}$$

Постоянная β выбпрается положительной во всех представляющих физический интерес случаях, так что корреляционная функция не стремится к бесконечности при $\tau \rightarrow \infty$. Корреляционная функция для важного класса стационарных марковских гауссовских процессов является поэтому простой экспоненциально убывающей функцией времени.

Общие РАБОТЫ

I. Oppenheim I., Shuler K. E., Weiss G. H., Stochastic Theory of Multistage Relaxation Processes, в книге: Advances in Molecular Relaxation Processes, Vol. 1, New York, 1967.
1I*. Рытов С. М., Введение в статистическую радиофизику, М., 1966.
III*.Чандрасекар С., Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, 1947.

13.39 Problems on Ergodic Theory, H-Theorem, and Recurrence Problem

27.1. В отсутствие внешних сил число атомов одноатомного газа, каждому из которых соответствует точка в пространстве скоростей, лежащая в элементе объема $dudvdw = d^3\mathbf{c}$, равно $f(u,v,w)dudvdw \equiv f(\mathbf{c})d^3\mathbf{c}$, где u,v,w - декартовы компоненты скорости с атома. Пусть A (или B) - число атомов, покидающих (или входящих в) этот элемент объема в единицу времени вследствие столкновений. Предполагая, что 1) атомные столкновения эквивалентны столкновениям упругих сфер а 2) отсутствует корреляция между скоростями и положениями различных атомов, получить выражения для A и B и показать, что

$$\frac{\partial f}{\partial t} d^3\mathbf{c} = B - A \tag{27.1.1}$$

Предположение 2 называется предноложением о молекулярном хаосе или гипотезой о числе столкновений (Stosszahlansatz).

Solution

Рассмотрим столюновение между двумя одинаковыми атомамн. Пусть $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2'$ - скорости двух атомов до и после столкновения соответственно, и пусть w - скорость центра масс

$$\mathbf{w} = \frac{1}{2}\left(c_1 + c_2\right) \tag{27.1.2}$$

Скоростия $\mathbf{c}_1'$ п $\mathbf{c}_2'$ не определяются полностью скоростями $\mathbf{c}_1$ и $\mathbf{c}_2$, так как мы имеем только четыре уравнения

$$\mathrm{c}_1^2 + \mathrm{c}_2^2 = \mathrm{c}_1'^2 + \mathbf{c}_2'^2 \text{ (сохранение энергии), ?} \tag{27.1.3}$$

$$\mathrm{c}_1 + \mathrm{c}_2 = \mathrm{c}_1' + \mathrm{c}_2'(\text{ сохранение имнульса)} \tag{27.1.4}$$

для шестi компонент.

Пусть ω - единичный вектор в направлянии линии, соединяющей центры, т. е. вектор, связывающий центр атома 1 с центром атома 2 (фиг. 27.1.1 и 27.1.2); тогда имеем

$$\omega = \frac{r_{c_1} - c_1'}{|c_1 - c_1'|} \tag{27.1.5}$$

В системе центра масс описание столнновения значительно упрощается. Если $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1', \mathbf{u}_2'$ - скорости в системе центра масс, то имеем

$$\mathbf{u}_i = \mathbf{c}_i - \mathbf{w}, \quad \mathbf{u}_i' = \mathbf{c}_i' - \mathbf{w} \tag{27.1.6}$$

$$\mathbf{u}_1 + \mathbf{u}_2 = \mathbf{u}_1' + \mathbf{u}_2' = 0 \tag{27.1.7}$$

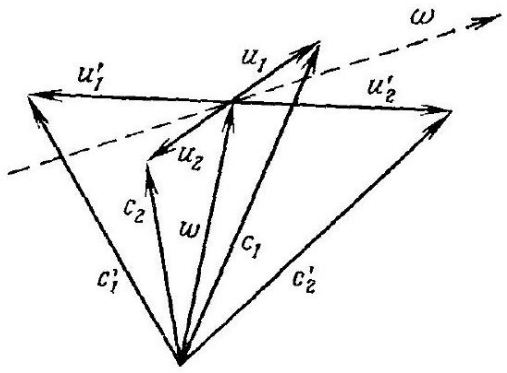
$$\mathbf{u}_1^2 + \mathbf{u}_2^2 = \mathbf{u}_1'^2 + \mathbf{u}_2'^2 \tag{27.1.8}$$

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_i'}{|\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_1'|} \tag{27.1.9}$$

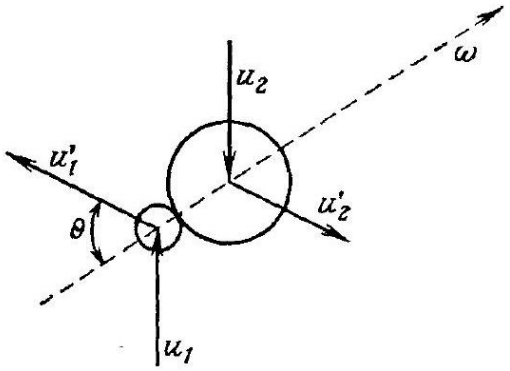
Простое рассмотрение теперь показывает (фиг. 27.1.3), что

$$A = f(\mathbf{c}_1)\, d^3\mathbf{c}_1 \int f(\mathbf{c}_2)\, d^3\mathbf{c}_2 \int a_{12\to 1'2'} d^2\boldsymbol{\omega} \tag{27.1.10}$$

где мы переобозначили входящую в уравнение (27.1.1) скорость



Фиг. 27.1.1.



Фиг. 27.1.2.

через $\mathbf{c_1}$ п где величина $\mathbf{a}_{12\to 1'2'}$ задается соотношением

$$a_{12\to 1'2'} = \begin{cases} D^2 c_{\text{отн}}\, \cos\theta & (\cos\theta > 0) \\ 0 & (\cos\theta < 0) \end{cases} \tag{27.1.11}$$

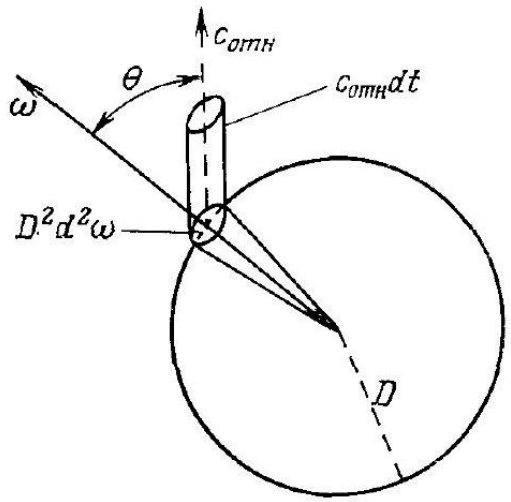
Здесь D - диаметр упругой сферы, $\mathbf{c}_{\text{отн}} = \mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_2$ и θ - угол между $\boldsymbol{\omega}$ и стини . [Заметим, что при записи уравнения (27.1.10) мы использовали гипотезу молекулярного хаоса, полагая, что атомам 1 и 2 соответствует одна п та же функдия f (с) распределения по скоростям.]

Чтобы найти B, мы должны рассмотреть обратное столкновение, т. е. такое столкновение, при котором скорости после столкновения равны $\mathbf{c}_1$ и $\mathbf{c}_2$, а до столкновения $\mathbf{c}_1'$ и $\mathbf{c}_2'$. Линией дентров теперь будет являться $\omega' = -\omega$ (как показано на фиг. 27.1.4, на которой изображено обратное столлновение в системе центра масс). Между прямым и обратным столкновениями существует взаимно однозачное соответствие, так как c_1, c_2 и ω полностью определяют $\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2'$ пи $\boldsymbol{\omega}'$.

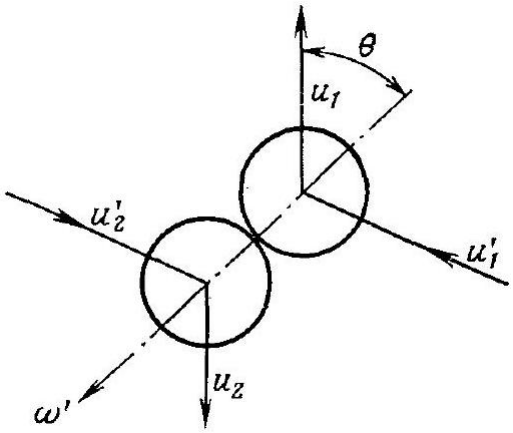
Для B теперь получаем

$$B = \int' f(\mathbf{c}_1')\, d^3\mathbf{c}_1' f(\mathbf{c}_2')\, d^3\mathbf{c}_2' \int a_{1'2'\to 12} d^2\omega' \tag{27.1.12}$$

где штрих у знака интеграла указывает на то, что интегрирование по $\mathbf{c}_1'$, $\mathbf{c}_2'$ и $\boldsymbol{\omega}'$ производится таким образом, чтобы одна из полу-



Фиг. 27.1.3.



Фиг. 27.1.4.

чающихся при этом скоростей пошадала в заранее фиксированный элемент объема $d^3\mathbf{c}_1$.

Пусть J - якобиан преобразования $\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \omega'$ в $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \boldsymbol{\omega}$:

$$J = \frac{\partial(\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \boldsymbol{\omega}')}{\partial(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \boldsymbol{\omega})} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u_1'}{\partial u_1} & \frac{\partial v_1'}{\partial u_1} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial w_2'}{\partial u_1} & \frac{\partial \omega_1'}{\partial u_1} & \frac{\partial \omega_2'}{\partial u_1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial u_1'}{\partial w_2} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial \omega_2'}{\partial w_2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \cdot \\ \frac{\partial u_1'}{\partial \omega_2} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial \omega_2'}{\partial \omega_2} \end{vmatrix},$$

где u, v, w - декартовы компоненты скорости с, а ω_1, ω_2 - две величины, определинощие единичный вектор ω (можно, например, пспользовать полярные углы θ и φ). В рассматриваемом здесь простом случае столкновения двух одинаковых атомов легко находим, что $J = 1$. Этот результат, справедливый и в общем случае, связан с теоремой Лпувилля (см. задачу 27.9).

· Так как $a_{1'2'\to 12}$ и $a_{12\to 1'2}$, зависят только от $c_{\text{отн}}$ и θ, которые одинаковы для прямото и обратного столкновения, то, очевидно, $a_{1'2'\to 12} = a_{12\to 1'2'}$. Переходя в выражении (27.1.12) от пере менных $\mathbf{c}_1', \mathbf{c}_2', \omega'$ к $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \boldsymbol{\omega}$, получаем

$$B = d^3\mathbf{c}_1 \int f(\mathbf{c}_1')\, f(\mathbf{c}_2')\, d^3\mathbf{c}_2 \int a d^2\boldsymbol{\omega} \tag{27.1.14}$$

где мы опустили индекс при $a_{1\cdot 2} \to {}_{12}$.
Объединяя (27.1.1), (27.1.10) пи (27.1.11), имеем окончательно

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -\int (f_1 f_2 - f_1' f_2')\, a d^3\mathbf{c}_2 d^2\omega \tag{27.1.15}$$

где $f_i \equiv f(\mathbf{c}_i)$, $f_i' \equiv f(\mathbf{c}_i')$.
27.2. Показать, что в предшоложениях задачи 27.1 распредетение Максвелла (см. задачу 3.1) остается неизменным при столкновениях.

[З а м е ч а н и е: Этот результат является необходимым условнем того, чтобы распределение Максвелла было равновесным распределением.]

Solution

Если f - распределение Максвелла, то, согласно задаче 3.1, оно имеет вид ($\beta = 1/kT$, где T - температура)

$$f = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m c^2\right) \tag{27.2.1}$$

i в соответствии с (27.1.3) имеем

$$f_1 f_2 = f_1' f_2' \tag{27.2.2}$$

Следовательно, согласно уравнению (27.1.15),

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \tag{27.2.3}$$

т. е. распределение Магсвелла не изменяется при столкновениях.
27.3. Пусть

$$H \equiv \int f \ln f d^3\mathbf{c} \tag{27.3.1}$$

доказать, что для газа из упругих сфер

$$\frac{dH}{dt} \leqslant 0 \tag{27.3.2}$$

и обсудить полученный | результат. [Величина H называется H-функцией Больчмана.]

Solution

Из определения (27.3.1) п уравнения (27.1.15) имеем

$$\frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial f}{\partial t}(\ln f + 1) d^3\mathbf{c}$$

или

$$\frac{dH}{dt} = \int (f' f_1' - f f_1)(\ln f + 1) a d^3\mathbf{c} d^3\mathbf{c}_1 d^2\omega \tag{27.3.3}$$

Если поменять местами c и $\mathbf{c}_1$ и учесть, что при этом $c_{\text{отн}}$, а следовательно, и a остаются неизменными, то можно также написать

$$\frac{dH}{dt} = \int (f' f_1' - f f_1)(\ln f_1 + 1)\, a d^3\mathbf{c} d^3\mathbf{c_1} d^2\boldsymbol{\omega} \tag{27.3.4}$$

Если теперь перейти от $\mathbf{c}, \mathbf{c}_1, \boldsymbol{\omega}$ к $\mathbf{c}', \mathbf{c}_1', \boldsymbol{\omega}'$ и использовать тот факт, что якобиан этого преобразования равен единице, то вместо уравнений (27.3.3) п (27.3.4) можно написать

$$\frac{dH}{dt} = \int (f f_1 - f' f_1')(\ln f' + 1)\, a d^3\mathbf{c} d^3\mathbf{c}_1 d^2\omega \tag{27.3.5}$$

пли

$$\frac{dH}{dt} = \int (ff_1 - f'_1 f'_1)(\ln f'_1 + 1)\, a d^3\mathbf{c} d^3\mathbf{c}_1 d^2\omega \tag{27.3.6}$$

Складывая уравненля (27.3.3) - (27.3.6), получаем

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4}\int (f'f'_1 - ff_1)\ln\left(\frac{f'f'_1}{ff'_1}\right) a d^3\mathbf{c} d^3\mathbf{c}_1 d^2\boldsymbol{\omega} \tag{27.3.7}$$

Так как для неотрицательных p и q пмеем

$$(p-q)\ln\frac{p}{q}\begin{cases} > 0 (p \neq q) \\ = 0 (p = q) \end{cases}$$

и так как a - положительная величина (ср. задачу 27.1), мы видим, что

$$\frac{dH}{dt} \leqslant 0 \tag{27.3.8}$$

Можно доказать, что H является ограниченной функцией, поэтому результат (27.3.8) означает, что H убывает до тех пор, пока функция распределения ше будет удовлетворять уравнению (27.2.3). Поэтому уравнение (27.2.3) является не только достаточным, но также и необходимым условием того, что f - равновесная функция распределения.

27.4. Равновесная функция распределения для газа невзаимодействующих частиц является максвелловской. Показать, что энтрония такой системы равна

$$S = -kH + K \tag{27.4.1}$$

где K - некоторая аддитивная постоянная.

Solution

Для газа невзаимодействующих частиц функция распределения f является распределением Максвелла (27.2.1), откуда

$$\ln f = \ln n + \frac{3}{2}\ln\beta - \frac{1}{2}\beta mc^2 + \text{ const.} \tag{27.4.2}$$

Если v - объем на единицу массы

$$v = \frac{1}{nm}, \tag{27.4.3}$$

находим из (27.4.2) п (27.3.1)

$$\frac{H}{n} = -\ln v + \frac{3}{2}\ln\beta - \frac{1}{2}\overline{\beta mc^2} + \text{ const} \tag{27.4.4}$$

где горизонтальная черта указывает усреднение по скоростям,

$$\bar{G} = \int G f d^3 c \tag{27.4.5}$$

Вычисляя $\overline{mc^2}$, получаем из соотношения (27.4.4)

$$\frac{H}{n} = -\ln v + \frac{3}{2}\ln\beta + \text{ const} \tag{27.4.6}$$

или

$$\frac{H}{n} = -\ln v - \frac{3}{2}\ln T + \text{ const.} \tag{27.4.7}$$

Для энтропии S_v на единицу объема идеального классического газа шмеем (см. задачу 1.23 с $A = nk$ п $g = 2/3$)

$$S_v = nk\left(\frac{3}{2}\ln T + \ln v\right) + D \tag{27.4.8}$$

где D - константа. Таким образом, с точностью до аддитивной постоянной

$$S_v = -kH$$

27.5. Разделим пространство скоростей на неперекрывающиеся ячейки размером Z_k, где каждая ячейка является элементомв объема d^3 с. Пусть изображающие точки N атомов газа распределены по

ячейкам таким образом, что в k-й ячейке содержится N_k точек. Пусть $W(N_k)$ - вероятность заданного расшределения N_k, определяемая как доля всех возможных размещений, для которых реализуется это распределение. Найти выражение для $W(N_k)$, предполагая, что априорная вероятность пошадания изображающей точки в k-ю ячейку пропордиональна размерам последней. [У к а з а н и е: См. задачу 2.11.]

Solution

$$W(N_k) = CN! \prod_i \frac{z_i^{N_i}}{N_i!} \tag{27.5.1}$$

где C - нормировочная постоянная.

27.6. Определяя равновесное распределение как распределение, соответствующее максимуму величины $\ln W(N_k)$ (задача 27.5) для заданных значений W и полной энергии E, найти это равновесное распределение, а также связь между соответствующей вероятностью пи H-функцией Больцмана для пдеального классического газа. [У к а а ан и е: См. задачу 2.11.]

Solution

Согласно выражению (27.5.1),

$$\ln W = \ln N! + \sum_i (N_i \ln Z_i - \ln N_i!) + \text{ const.} \tag{27.6.1}$$

Если число N_i достаточно велико, так что можно иримснить формулу Стирлинга

$$\ln x! = x \ln x - x \tag{27.6.2}$$

находим

$$\ln W = \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{NZ_i} + \text{ const} \tag{27.6.3}$$

где использовано то обстоятельство, что полное число частиц фиксировано:

$$N = \sum N_i \tag{27.6.4}$$

Другое условие, которое должно быть выполнено, заключается в том, что должна быть фиксирована полная энергия

$$E = \sum N_i \varepsilon_i \tag{27.6.5}$$

где ε_i - энергия атома в ячейке Z_i.

Для определения максимума $\ln W$ при условиях (27.6.4) и (27.6.5) используем метод множителей Лагранжа. Варьируя числа заполнения N_i, находим

$$\delta \ln W = 0 = -\sum_i \delta N_i \left(\ln \frac{N_i}{NZ_i} + 1 \right) \tag{27.6.6}$$

$$\delta N = 0 = \sum \delta N_i \tag{27.6.7}$$

$$\delta E = 0 = \sum_i \varepsilon_i \delta N_i \tag{27.6.8}$$

Беря соотношение (27.6.6), црибавляя соотношение (27.6.7), умноженное на $(\alpha + 1)$, и вычитая соотношение (27.6.8); умноженное на β, получаем

$$\sum_i \delta N_i \left(-\ln \frac{N_i}{NZ_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i \right) = 0 \tag{27.6.9}$$

откуда

$$N_i = NZ_i \exp(\alpha - \beta \varepsilon_i) \tag{27.6.10}$$

что представляет собой распределение Максвелла.

В случае идеального газа имеем

$$Z_i = d^3\mathbf{c} \tag{27.6.11}$$

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{n} f(\mathbf{c}) d^3\mathbf{c} \tag{27.6.12}$$

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} mc^2 \tag{27.6.13}$$

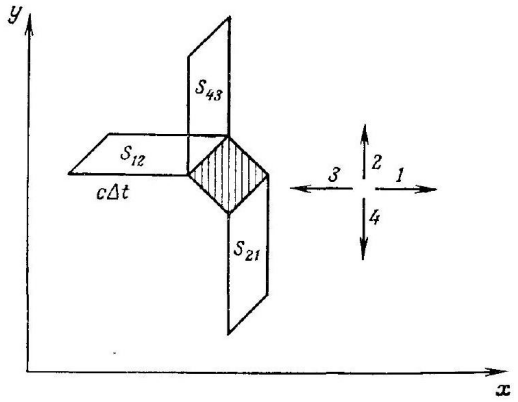
• Из (27.6.3), (27.6.10) — (27.6.12) тогда находим

$$\ln W = -\int f \ln f d^3\mathbf{c} + \text{ const}$$

используя также (27.4.1), имеем

$$-kH = S_v = k \ln W \tag{27.6.14}$$

27.7. Рассмотрим следующую упрощенную модель газа, предложенную Эренфестом (иногда называемую моделью «ветер -



Фиг. 27.7.1.

деревья»). Пусть в плоскости чертежа находится больпое число (N на единицу площади) точечных частиц, которые называются P-моленулами. Они не взаимодействуют друг с другом, но испытывают упругие столкновения с другим набором объектов, которые называются Q-молекулами; последние представляют собой квадраты со стороной a, случайным образом распределенные по плоскости и фикеированные на плоскости таким образом, что
их диагонали строго параллельны осям x и y. Их средняя плотность на единицу равна n, причем предполагается, что среднее расстояние между ними гораздо больше a.

Предположим, что в некоторый момент скорости всех P-моле кул одинаковы по абсолютной величине и равны c, но могут иметь только четыре направления: 1) вдоль положительной оси x, 2) вдоль положительной осп y, 3) вдоль отрицательной осп x, 4) вдоль отридательной оси y (фиг. 27.7.1). В результате функция распределения по скоростям будет задаваться четырьмя числами f_1, f_2, f_3, f_4, определяющими количество P-молекул на единицу площади в каждом из четырех возможных направлений. Пусть число P-молекул на единицу поверхности, скорость которых за время Δt изменяет направление i на j, задается в приближении молекулярного хаоса в 'виде

$$N_{ij}\Delta t = f_i S_{ij} n \tag{27.7.1}$$

где S_{ij} - площадь параллелограмма, одной стороной которого является край Q-молекулы, лежащий в квадранте - ij (фиг. 27.7.1), а другая сторона имеет длину $c\Delta t$. Доказать, что f_i будут стремиться к равновесным значениям.

Solution

Так как не существует предпочтительного направления, равновесное распределение должно определяться соотношепием

$$f_1^{\text{раВн}} = f_2^{\text{раВН}} = f_3^{\text{раВН}} = f_4^{\text{раВН}} = \frac{1}{4} N \tag{27.7.2}$$

В соответствии с соотношением (27.7.1) имеем ($A_{ij} = S_{ij} n/\Delta t = A$)

$$\frac{df_1}{dt} \equiv -N_{12} - N_{14} + N_{21} + N_{41} = A\left(f_2 + f_4 - 2f_1\right)$$
$$\frac{df_2}{dt} = A\left(f_1 + f_3 - 2f_2\right)$$
$$\frac{df_3}{dt} = A\left(f_2 + f_4 - 2f_3\right)$$
$$\frac{df_4}{dt} = A\left(f_1 + f_3 - 2f_4\right)$$

решения этих уравнений имеют вид

$$f_i(t) = f_i^{\text{paBH}} + \left[f_i(0) - f_i^{\text{panH}}\right] e^{-2At}.$$

27.8. Рассмотрим модель металла Лоренца. Согласно этой модели, электроны не взаимодействуют друг с другом и рассеиваются таким образом, что отнесенное к единице объема число $N_{\omega\omega'} dt d^2\omega d^2\omega'$ электронов, которые за время dt меняют свое направление из элемента телесного угла $d^2\omega$ в элемент телесного
угла $d^2\omega'$, задается соотнопением

$$N_{\omega,\omega'} dt d^2\omega d^2\omega' = A f(\theta,\varphi) \frac{d^2\omega}{4\pi} \frac{d^2\omega'}{4\pi} dt \tag{27.8.1}$$

чричем $f(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi/4\pi = f(\omega)d^2(\omega)/$ / есть число электронов в единице объема со скоростями, лежащими внутри телесного угла $d^2\omega$. В этой модели преднолагается, что величина скорости всех электронов одинакова,

Найти равновесное распределение электронов и показать, что механизм рассеяния будет обусловливать экспоненциальное приближение к этому равновесному распределению.

Solution

Ввиду отсутствия выделенных нацравлений равновесное рас. пределение должно быть изотропным:

$$f^{\text{paBH}}(\omega) = N \tag{27.8.2}$$

где N - число электронов в единице объема.
Из соотношения (27.8.1) находим

$$\frac{df(\omega)}{dt} = A\left[\int \frac{f(\omega')}{4\pi} d^2\omega' - f(\omega)\right] = A(N - f) \tag{27.8.3}$$

откуда

$$f(\omega) = N - \left[N - f_{t=0}(\omega)\right] e^{-At} \tag{27.8.4}$$

27.9. Классическая система содержит N частиц, каждая из которых обладает s степенями свободы, так что ее поведение может быть ошисано при помощи фазовой (представляющей) точки в $2sN$ мерном фазовом пространстве (-пространстве) с координатами $p_1, ..., p_{sN}, q_1, ..., q_{sN}$. Пусть $D\left(p_1, ..., q_{sN}, t\right) d\Omega$ - число фазовых точек в элементе объема $d\Omega \equiv \prod_i dp_i dq_i$Г-пространства, которые представляют ансамбль таких систем; доказать, что

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\partial D}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial D}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial D}{\partial q_i}\dot{q}_i\right) = 0 \tag{27.9.1}$$

Это уравнение, представляющее собой формулировку теоремь Лиувилля, показывает, что плотность в Г-пространстве ведет себя как несжимаемый поток.

Solution

Если точка в Г-пространстве определяется значениями $2sN$ переменных $q_k^{(j)}, p_k^{(j)} (k = 1, ..., s; j = 1, ..., N)$, где $q_k^{(j)}$ и $p_k^{(j)}$ - обобщенные координаты и импульсы j-й частицы, то движение в Г-пространстве описывается уравнениями движения Га мильтона

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad i = 1, 2, ..., sN \tag{27.9.2}$$

где для простоты мы пронумеровали все p и q, соответствующие разным степеням свободы, одним индексом, пробегающим все значения от 1 до sN.

Если dD/dt обозначает полную скорость изменения D, т. е. скорость изменения, когда фазовая точка движется вдоль своей траектории в Г-пространстве, п $\partial D/\partial t$-локальная скорость изменения, то имеем

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\partial D}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial D}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial D}{\partial q_i}\dot{q}_i \right) \tag{27.9.3}$$

Пусть $\mathscr{N}$ - число фазовых точек в $d\Omega$ в момент времени t, так что $\mathscr{N}^{\rho} = Dd\Omega$. Тогда в момент $t + \delta t$

$$\mathscr{N} + \delta\mathscr{N} = \left(D + \frac{\partial D}{\partial t}\delta t \right) d\Omega \tag{27.9.4}$$

Разность $\delta\mathscr{N}$ возникает за счет потока точек в фазовом пространстве. По аналогии с обычным течением газа или жидкости находим

$$\delta\mathscr{N} = -\sum_i \left[D\left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) + \left(\frac{\partial D}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial D}{\partial p_i}\dot{p}_i \right) \right] d\Omega\delta t \tag{27.9.5}$$

Из уравнений (27.9.2) следует, что

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0 \tag{27.9.6}$$

и из уравнений (27.9.4) и (27.9.3) получаем

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\sum_i \left(\frac{\partial D}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial D}{\partial p_i}\dot{p}_i \right) \tag{27.9.7}$$

откуда

$$\frac{dD}{dt} = 0$$

27.10. Пусть v представляет собой $2sN$-мерный вектор «скорости» в Г-пространстве, имеющий компоненты $\dot{q}_1, ..., \dot{q}_{sN}, \dot{p}_1, ...\dot{p}_{sN}$, и пусть σ - «проекция» ячейки $\delta\Omega$ в Г-пространстве на плоскость, перпендикулярную v. Найти выражение для среднего времени τ нахождения фазовой точки внутри $\delta\Omega$. 39-0386

Solution

Время т, очевидно, определяется соотношением

$$\tau = \frac{\bar{l}}{v} \tag{27.10.1}$$

где $v = \left(\dot{q}_1^2 + ... + \dot{p}_{sN}^2\right)$ и $\bar{l}$ - среднее значение отрезка траекторип внутрп $\delta\Omega$. Из определения величины σ вытекает, что

$$\bar{l} = \frac{\delta\Omega}{\sigma} \tag{27.10.2}$$

и, следовательно,

$$\tau = \frac{\delta\Omega}{\sigma v} \tag{27.10.3}$$

27.11. Рассмотрим систему с фиксированной нергией E. Вудем преднолагать, что энергетическая поверхность $E(p, q) = \text{const}$ является инвариантной неразложимой областью Ω в Γ пространстве. Это означает, во-первых, что для любой точни P вся траектория, проходящая через P, целиком лежит в Ω и, вовторых, что данная область не может быть разделена на две части Ω' и Ω'', каждая из которых является инвариантной. Без доказательства отметим тот факт, что неразложимость Ω эквивалентна транзитивности двпжения; это означает, что траектория, проходящая через любую точку P в Ω, будет проходить сколь угодно близко к любой другой точке P' в Ω. Более того, если предцоложить, что полный объем Ω конечен, то траекторпя, проходящая через точку P, будет пересекать ячейку $\delta\Omega$ в Г-пространстве снова и снова (теорема возврата Пуанкаре).

Получить выражение для среднего времени возврата T и оценить эту величину для газа, в 1 см ^{3} которого содержится 10^{18} атомов массой 1 r, причем их средняя скорость равна 10^4 $\text{cm} \cdot \text{c}^{-1}$, а размеры ячейки $d\Omega$ составляют 10^{-7} см по пространственным координатам и 10^2 т $\cdot\text{cm} \cdot \text{c}^{-1}$ по импульсным координатам.

Solution

Объем, заполняемый за единиду времени траекториями, проходящими через $\delta\Omega$, очевидно, равен $\sigma\nu$; согласно теореме Лиувилля, эта величина н зависит от времени. Более того, если область Ω неразложима, все орбиты будут проходить через $\delta\Omega$, и они заполнят Ω полностью. Это означает, что среднее время возврата будет равно

$$T = \frac{\Omega}{\sigma v} \tag{27.11.1}$$

Чтобы оценить T в рассматриваемом случае, заметим, что

$$\sigma \approx \left(10^{-7}\right)^{3N} \left(10^{2}\right)^{3N}, \quad v \approx 10^{4}(3N)^{1/2}$$

и

$$\Omega \approx 1^{3N} \left(\frac{E}{m}\right)^{3N/2} \approx (3N)^{3N/2} \left(10^{4}\right)^{3N}$$

Следовательно,

$$T \approx \left(3 \cdot 10^{18}\right)^{1,5 \cdot 10^{18}} \text{ с} \approx 10^{10^{18}} \text{ лет}$$

27.12. Используя предположения предыдущей задачи, перейдем теперь к упрощенному доказательству эргодической теоремы, т. е. к доказательству того, что средние по времени равны средним по ансамблю [1]. Рассмотрим фазовую функцию $f(P)$, являющуюся функдией фазовых точек P в Г-пространстве. Ее среднее по времени f^*, являющееся физически измеримым средним, определяется выражением

$$f^* = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t f[P(\tau)]d\tau \tag{27.12.1}$$

Однако вычислить обычно можно только фазовое среднее $\bar{f}$, определяемое выражением

$$\bar{f} = \frac{1}{\Omega} \int_\Omega f(P)d\Omega \tag{27.12.2}$$

Эргодическая теорема гласит, что

$$f^* = \bar{f} \tag{27.12.3}$$

Путем деления Ω на ячейки $\delta\Omega_i$ и интеграла в уравнении (27.12.1) на отрезки времени, соответствующие прохождению P через различные ячейки, доказать теорему (27.12.3).

Solution

Запишем выражение (27.12.1) следующим образом:

$$\int_0^t f(t)dt = \lim \sum_n f\left(t_n\right) \delta t_n \tag{27.12.4}$$

где

$$t = \sum_n \delta t_n \tag{27.12.5}$$

Выбирая время δt_n равным времени прохождения точки P через ячейку $\delta\Omega_i$ и используя теорему Пуанкаре, согласно которой каждая ячейка будет пересекаться несколько раз, имеем

$$\sum f\left(t_n\right) \delta t_n = \sum_{i=0}^{\Omega/\delta\Omega} \sum_{r=0}^{N_i} f\left(P_i\right) \delta t_{ir} \tag{27.12.6}$$

где r - номер повторного прохода P через $\delta\Omega_i, i$ - номер ячейки и N_i - число повторных проходов за интервал времени $(0, t)$.

Таким образом, имеем

$$f^* = \lim_{t\to\infty} \lim_{\delta\Omega\to 0} \sum_{i=0}^{\Omega/\delta\Omega} f\left(P_i\right) \frac{\overline{\delta t_i}}{t/N_i} \tag{27.12.7}$$

Среднее время пребывания точки P в ячейке $d\Omega_i$, очевидно, равно $\lim_{t\to\infty}\overline{\delta t_i}$; в соответствии с выражением (27.10.3) эта величина $_{t\to\infty}$ равна $\delta\Omega/\sigma v$. Кроме того, среднее время возврата $\lim_{t\to\infty}(t/N_i)$ в соответствии с выражением (27.11.1) составляет $\Omega/\sigma v$. Следовательно,

$$f^* = \lim_{\delta\Omega\to 0}\sum_i f(P_i)\frac{\delta\Omega_i}{\Omega} = \frac{1}{\Omega}\int\limits_{\Omega} f(P)d\Omega = \bar{f}.$$

27.13. Чтобы пзучить процесс приближения п равновесию и проблему возврата, рассмотрим снова модель Лоренца (задача 27.8). Как мы уже видели, эта модель характеризуется равновесным распределением (27.8.2). Разделим теперь фазовое пространство на $2m+1$ ячеек равного объема, которые нумеруются числами от $-m$ до $+m$. Каждой ячейке соответствует лемент телесного угла

$$\delta\omega = \frac{4\pi}{2m+1} \tag{27.13.1}$$

Функция распределения является теперь функцией дискретного аргумента $f_n(v=-m,...,+m)$, а ее равновесное значение равно

$$f_v^{\text{pang}} = \frac{N}{2m+1} \tag{27.13.2}$$

Величины f_v удовлетворяют условию

$$\sum_{v=-m}^{+m} f_v(t) = N \tag{27.13.3}$$

Для измерения отклонения от равновесия введем функцию Δ, определяемую соотношением

$$\Delta = \sum_{v=-m}^{+m}\left(f_v - f_v^{\text{paBH}}\right)^2 \tag{27.13.4}$$

Считая, что $\left|\dot{f}_v - f_v^{\text{равн}}\right| \ll f_v^{\text{равн}}$, найти соотношение между H-функцией Больцмана и Δ, где H-функция определена как

$$H = \sum_v f_v \ln f_v \tag{27.13.5}$$

Solution

$$H = \sum_v f_v \ln f_v = H^{\text{paBH}} + \frac{\Delta}{2N}$$

где

$$H^{\text{pash}} = \sum_v f_v^{\text{paBr}} \ln f_v^{\text{paBr}}$$

27.14. Найти нормированную вероятность $w(\Delta)d\Delta$ того, что введенная в предыдущей задаче функция Δ лежит в интервале $\Delta, \Delta+d\Delta$. Обсудить результат. При этом использовать результат теории вероятности, согласно которому вероятность найти величину

$$\Phi = \sum_k \varphi_h(q_i) \tag{27.14.1}$$

в интервале между п $+d\Phi$ задается уравнением

$$w(\Phi)d\Phi = \frac{d\Phi}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\exp(-i\rho\Phi)A(\rho)d\rho \tag{27.14.2}$$

где

$$A(\rho) = \int ... \int \exp\left(i\rho\sum\varphi_k\right)\psi(q_i)\,\Pi dq_i \tag{27.14.3}$$

а $\psi(q_i)\,\Pi dq_i$ - вероятность обнаружения случайной переменной q_i в интервале q_i, q_i+dq_i.

Solution

В рассматриваемом случае, применяя соотношение (27.13.3), легко найти функцию распределения вероятности $\psi(f_v)$

$$\psi(f_v) = \frac{N!}{\Pi f_v!}(2m+1)^{-N}$$

Используя формулу Стирлинга (см. задачу 2.11, п. «б»)

$$\ln x! = x\ln x - x + \frac{1}{2}\ln x + \frac{1}{2}\ln 2\pi$$

и предполагая, что $|f_v - f_v^{\text{равн}}|/f_v \ll 1$, функцию распределения можно представить в виде

$$\psi(f_v) = \left(\frac{2m+1}{2\pi N}\right)^m (2m+1)^{1/2}\exp\left[-(2m+1)\sum\frac{\left(f_v - f_v^{\text{pasi}}\right)^2}{2N}\right] \tag{27.14.4}$$

Тогда для функции $A(\rho)$ находим

$$A(\rho) = \int\cdots\int\psi(f_v)\exp(-i\rho\Delta)\sum_{v=1}^{m} df_{-v}df_v \tag{27.14.5}$$

где интеграл имеет кратность $2m$, так как f_v удовлетворяет условию (27.13.3). Это интегрирование, хотя и трудоемкое, выполняется непосредственно; в результате получаем

$$A(\rho) = \left(1 - 2i\frac{N\rho}{2m+1}\right)^{-m} \tag{27.14.6}$$

Подставляя (27.14.6) в (27.14.2) и оценивая интеграл, окончательно находим

$$w(\Delta) = \left(\frac{2m+1}{2N}\right)^m \frac{\Delta^{m-1}}{(m-1)!}\exp\left[-\frac{(2m+1)\Delta}{2N}\right] \tag{27.14.7}$$

это выражение показывает, что при больших N величина $w(\Delta)$ быстро убывает с ростом Δ.

27.15. Найти среднее значение и дисперсию величины Δ. Решение

Из выражения (27.14.7) имеем

$$\Delta_{\text{ср}} = \int w(\Delta)\Delta d\Delta = \frac{2mN}{2m+1}$$

$$\left(\Delta^2\right)_{\text{ср}} = \int \Delta^2 w(\Delta)d\Delta = \frac{2m(2m+2)}{(2m+1)^2}N^2$$

следовательно, используя тот факт, что $m \gg 1$, можно написать

$$\left[(\Delta - \Delta_{\text{ср}})^2\right]_{\text{ср}} \approx \frac{N^2}{m}$$

27.16. Применяя модель, рассмотренную в задаче 27.8, вычислить вероятность $w(\Delta, \Delta')$ того, что Δ изменяется от Δ до Δ' за время г; при этом пространственное распределение центров рассеяния считать случайным.

Solution

Изменение Δ связано с изменением f_v; имеем

$$\Delta' - \Delta = 2\sum_v \left(f_v - f_v^{\text{pasi}}\right)(f_v' - f_v) = 2\sum_v f_v(f_v' - f_v) \tag{27.16.1}$$

где использовано соотношение (27.13.3).

Пусть $x_{vv'}$ - число частиц, проходящих через ячейку v в ячейку v' за время τ. Среднее значение этой величины описывается выражением [ср. (27.8.1) и (27.8.3)]

$$x_{vv^v}^{\text{ср}} = \frac{Af_v\tau}{2m+1} \equiv af_v \tag{27.16.2}$$

Если т достаточно мало и aN достаточно велико, так что

$$A\tau \ll 1, \quad N \gg aN \gg 1 \tag{27.16.3}$$

то, поскольку пространственное распределение центров рассеяния является случайным, в качестве распределения для x_{vv} можно выбрать распределение Гаусса

$$\psi\left(x_{vv'}\right) = \left(2\pi f_v\right)^{-1/2} \exp\left[-\frac{\left(x_{vv'} - a f_v\right)^2}{2a f_v}\right] \tag{27.16.4}$$

Тогда имеем [ср. (27.8.3)]

$$f'_v - f_v = \sum_{v'} \left(x_{v'v} - x_{vv'}\right) \tag{27.16.5}$$

Теперь мы пришли к проблеме, аналогичной рассмотренной в задаче 27.14, причем роль φ_k играет $w(\Delta)w\left(\Delta, \Delta'\right)$. Таким образом,

$$\begin{aligned} &w(\Delta)w\left(\Delta, \Delta'\right) = \\ &\quad = \frac{1}{4\pi^2} \iint \exp\left[-i\sigma\Delta + i\rho\left(\Delta' - \Delta\right)\right] A(\rho, \sigma) d\rho d\sigma \end{aligned} \tag{27.16.6}$$

где

$$\begin{aligned} A(\rho, \sigma) = &\int \ldots \int df_{-m} \ldots df_{-1} df_1 \ldots df_m dx_{-m-m} \ldots dx_{mm} \psi\left(f_v\right) \times \\ &\times \prod \psi\left(x_{vv'}\right) \exp\left[i\sigma \sum \left(f_v - f_v^{\text{paBH}}\right)^2 + 2i\rho \sum f_v \left(f'_v - f_v\right)\right]. \end{aligned} \tag{27.16.7}$$

В выражениях (27.16.4) и (27.16.5) интегрирование по $(2m+1)^2$ переменным $x_{vv'}$ выполняется непосредственно. Чтобы оденить интеграл по $2m$ переменным $f_v (v \neq 0)$, введем новые переменные

$$\alpha_v = \frac{f_v - f_v^{\text{paBH}}}{f_v^{\text{parH}}} \tag{27.16.8}$$

и пренебрежем кубическими членами в экспоненте по сравнению с квадратичными членами. Тогда получаем

$$A(\rho, \sigma) = \left[\frac{m + 1/2}{4Na\rho(2Na\rho + 2m + 1) - 2Ni\sigma + 2m + 1}\right]^m \tag{27.16.9}$$

и из (27.16.6) и (27.14.7) находим окончательно

$$w\left(\Delta, \Delta'\right) = \left(32\pi Na\Delta\right)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{\left[\Delta' - \Delta + 2(2m+1)a\Delta\right]^2}{32Na\Delta}\right\} \tag{27.16.10}$$

27.17. Используя результаты предыдущей задачи, найти среднее значение Δ' величины Δ через время τ после того, как оно было равно Δ, а также среднее значение Δ'' величины Δ за время τ до того, как оно стало равным Δ[2].

Solution

Имеем

$$\Delta'_{\text{ср}} = \int \dot{w}\left(\Delta, \Delta'\right) \Delta' d\Delta'$$

или

$$\Delta'_{\text{ср}} = (1 - 2a)\Delta$$

что соответствует уравнению

$$\left(\frac{d\Delta}{dt}\right)_{\text{ср}} = -2a\frac{\Delta}{\tau} = -\frac{2A}{2m+1}\Delta$$

[ср. (27.8.3)].
Для $\Delta''_{\text{ср пм пмеем}}$

$$\Delta''_{\text{ср}} = \frac{\int \Delta'' w\left(\Delta''\right) w\left(\Delta'', \Delta\right) d\Delta''}{\int w\left(\Delta''\right) w\left(\Delta'', \Delta\right) d\Delta''}$$

отскод вытекает выражение

$$\Delta''_{\text{ср}} = (1-2a)\Delta = \Delta'_{\text{ср}}$$

показывающее, что кривая Δ спмметрична во времени.

27.18. Установить время возврата $T(\Delta)$ состояния, характерпзуемого величиной Δ.

Solution

Чтобы определить $T(\Delta)$, преждд всего вычислим среднее время нахождения в состоянии Δ. Пусть $\varphi_\Delta(k\tau)$ - вероятность того, что значение Δ наблюдается в моменты времени $0, \tau, 2\tau, 3\tau, \ldots \ldots, (k-1)\tau$, но не в момент времени $k\tau$. Имеем

$$\varphi_\Delta(k\tau) = w^{k-1}(\Delta,\Delta)[1-w(\Delta,\Delta)] \tag{27.18.1}$$

Среднее время $\Theta(\Delta)$ существования в состоянии Δ, очевидно, описывается выражением

$$\Theta(\Delta) = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\varphi_\Delta(k\tau) = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau[1-w(\Delta,\Delta)]w^{k-1}(\Delta\Delta) = \\ = \frac{\tau}{1-w(\Delta,\Delta)} \tag{27.18.2}$$

Аналогично пусть $\psi_n(k\tau)$ - вероятность того, что при произвольном начальном состоянии $\widetilde{\Delta}$, не совпадающем с Δ, мы будем наблдать состояние $\widetilde{\Delta}$ в моменты $0, \tau, 2\tau, \ldots, (k-1)\tau$ и состояние Δ в момент времени $k\tau$. Тогда имеем

$$T(\Delta) = \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\psi_\Delta(k,\tau) \tag{27.18.3}$$

Если $w(\tilde{\Delta},\Delta\tilde{\Delta}$ - вероятность того, что из лобого состояния $\tilde{\Delta}$, имевшего место за время τ, система перейдет в другое состояние $\widetilde{\Delta}$, то, очевидно,

$$\psi_\Delta(k\tau) = w^{k-1}(\widetilde{\Delta},\widetilde{\Delta})[1-w(\widetilde{\Delta},\widetilde{\Delta})] \tag{27.18.4}$$

и, следовательно,

$$T(\Delta) = \frac{\tau}{1-w(\widetilde{\Delta},\widetilde{\Delta})} \tag{27.18.5}$$

Таким образомя

$$1-w(\widetilde{\Delta},\widetilde{\Delta}) = w(\widetilde{\Delta},\widetilde{\Delta}) \tag{27.18.6}$$

В равновесии число переходов $\widetilde{\Delta} \to \Delta$ должно совнадать с числом переходов $\Delta \to \widetilde{\Delta}$; отстода следует

$$[1-w(\Delta)]w(\Delta,\Delta) = w(\Delta)[1-w(\Delta,\Delta)] \tag{27.18.7}$$

Объединяя выражения (27.18.5) $-$(27.18.7), окончательно находим

$$T(\Delta) = \frac{\tau[1-w(\Delta)]}{w(\Delta)[1-w(\Delta,\Delta)]} = \Theta(\Delta)\frac{1-w(\Delta)}{w(\Delta)} \tag{27.18.8}$$

Таким образом, $T(\Delta)$ быстро убывает с ростом Δ.

Общие РАБОТЫ

I. Jancel R., The Foundations of Classical and Quantum Statistical Mechanics, Oxford, 1969.
II. ter Haar D., Elements of Statistical Mechanics, New York, 1954.
I1I. ter Haar D., Rev. Mod. Phys., 27, 289 (1955). [Имеется перевод: УФН, 59, 4,619 (1956); 60, № 1,3 (1956).]
IV. Farquhar I. E., Ergodic Theory in Statistical Mechanics, New York, 1964.
V.* Уленбек Дж., Форд Дж., Лекции по статистической механике, изд-во «Мир», 1965.

Цитированная литература

• Wergeland H., Acta Chem. Scand., 12, 1117 (1958).
• Chandrasekhar S., Rev. Mod. Phys., 15, 1 (1943). (Имеется перевод: С. Чандрасекар, Стохастические процессы в физике и астрономии, ИЛ, 1947.)
ГЛАВА 28

13.40 Problems on Variational Principles and Minimum Entropy Production

13.40.1 Problems about Macroscopic Principles

28.1. Пусть производство энтропии σ при иеобратимом процессе в системе выражается в виде

$$\sigma = \sum_{p=1}^{N} J_p X_p \tag{28.1.1}$$

где J_p и $X_p (1 \leqslant p \leqslant N)$ являются соответственно потоками и силами в системе. Из теории Онсагера известно, что если соотношение между X_p и J_p имеет вид линейного закона (см. задачу 25.7)

$$J_p = \sum_{q=1}^{N} L_{pq} X_q \tag{28.1.2}$$

то в отсутствие магнитного поля и вращения системы матрица феноменологических коэффициентов L симметрична, т. е. $L_{pq} = L_{qp}$.

Доказать, что если $X_1, X_2, ..., X_s (s < N)$ сохраняются постоянными, то минимальное производство энтропии для переменных $X_{s+1}, X_{s+2}, ..., X_N$ соответствует стадионарному состоянию системы, в котором все $J_{s+1}, J_{s+2}, ..., J_N$ равнын нулю.

Solution

Из выражений (28.1.1) и (28.1.2) видно, что производство энтропии может быть представлено в виде

$$\sigma = \sum_{p,q=1}^{N} L_{pq} X_p X_q \tag{28.1.3}$$

Чтобы минимизировать это выражение по переменным $X_{s+1}, X_{s+2}, ..., X_N$, приравняем поочередно производные $\partial\sigma/\partial X_p$ нулю для $s+1 \leqslant p \leqslant N$. Это дает

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_p} = \sum_{q=1}^{N} \left(L_{pq} + L_{qp}\right) X_q = 0$$

для $s+1 \leqslant p \leqslant N$. Наконец, используя соотношение симметрии Онсагера $L_{pq} = L_{qp}$, получаем

$$2 \sum_{q=1}^{N} L_{pq} X_q = 0$$

для $s+1 \leqslant p \leqslant N$, что эквивалентно соотношениям $J_{s+1} = 0 = J_{s^{-1}2} = ... \equiv J_N$. Чтобы убедиться в том, что это действительно соответствует минимальному значению σ (а не какомулибо другому стационарному значению), достаточно заметить, что согласно второму закону термодинамики, величина б всегда положительна. Следовательно, поскольку существует только единственное стационарное значение, эта величина должна быть минимальной.

28.2. В обозначениях предыдущей задачи производство энтропии равно

$$\sigma = \sum_{p=1}^{N} J_p X_p \tag{28.2.1}$$

[0]Полезным пособием при проработке материала настоящей главы является работа [1]. (См. также [4].- Прим. ред.)
• S. Simons, Queen Mary College, London.

Очевидно, что в состоянии, когда применим линейный закон (28.1.2), имеем

$$X_p = \sum_{q=1}^{N} M_{pq} J_q \tag{28.2.2}$$

где **M** - матрица, обратная матрице L. Тогда

$$\sigma = \sum_{p,q=1}^{N} M_{pq} J_p J_q \tag{28.2.3}$$

и, так как $\sigma \geqslant 0$ всегда, M является симметричной, положительно полуопределенной матрицей . Если система не находится в состоянпи, когда выполняется уравнение (28.2.2), два выражения для σ, (28.2.1) и (28.2.3), в общем стучае будут различными. Будем в дальнейшем называть эти выражения соответственно собственным и несобственным производством энтропии и обозначать их через σ_e и σ_i.
а) Если матрица M_{pq} и силы $F_p (1 \leqslant p \leqslant N)$ заданы, дожазать, что линейный закон (28.2.2) соответствует минимизации разности $\sigma_i - 2\sigma_e$ при пзменении $J_p (1 \leqslant p \leqslant N)$.
б) Показать, что линейный закон (28.2.2) вытекает из условия максимума σ_i, если эта велічина остается равной σ_e.
[У к а з а н и е: Так как **M** - положительно полуопределенная матрида, то

$$\sum_{p,q=1}^{N} M_{pq} \left(\lambda K_p - J_p\right) \left(K_q - J_q\right) \geqslant 0 \tag{28.2.4}$$

где K_p - произвольные потоки и J_p удовлетворяет уравнению (28.2.2).]
в) Доказать, что линейный закон (28.2.2) вытекает из условия минимума σ_i / σ_e^2.

[У к а з а н и е: Так как M является положительно полуопредепенной матрицей, то для всех вещественных λ

$$\sum_{p,q=1}^{N} M_{pq} \left(\lambda K_p + J_p\right) \left(\lambda K_q + J_q\right) \geqslant 0$$

Представить левую часть в виде квадратичной по λ формы и рассмотреть условие неотридательности для вещественных λ.]

Solution

а) Применяя соотношение (28.2.4) и условие симметричности матриды M, находим

$$\sum_{p,q} M_{pq} K_p K_q - 2 \sum_{p,q} M_{pq} K_p J_q + \sum_{p,q} M_{pq} J_p J_q \geqslant 0 \tag{28.2.5}$$

Так как

$$X_p = \sum_{q} M_{pq} J_q \tag{28.2.6}$$

это дает

$$\sum_{p,q} M_{pq} K_p K_q - 2 \sum_{p} K_p X_p \geqslant - \sum_{p,q} M_{pq} J_p J_q =$$
$$= \sum_{p,q} M_{pq} J_p J_q - 2 \sum_{p} J_p X_p$$

Таким образом, разность $\sigma_i - 2\sigma_e$, вычисленная для общих потоков, болыше или равна значению той же разности, вычисленному для потоков, удовлетворяющих линейному закону (28.2.6), и, следовательно, эти последние нотоки минимизируют разность $\sigma_i - 2\sigma_e$.
б) Чтобы доказать второй вариационный приндип, заметим, что условие $\sigma_i = \sigma_e$ соответствует ограничению

$$\sum_{p,q} M_{pq} K_p K_q = \sum_{p} X_p K_p = \sum_{p,q} M_{pq} K_p J_q \tag{28.2.7}$$

при применении которого неравенство (28.2.5) принимает вид

[0]Матрида M явдяется положительно полуопределенной, если $\sum\limits_{pq} M_{pq} X_p X_q \geqslant 0$ прш любых X_p.

$$\sum_{p,q} M_{pq} J_p J_q \geqslant \sum_{p,q} M_{pq} K_p K_q$$

Это означает, что при условии $\sigma_i = \sigma_e$ величина σ_i достигает максимума для потоков, удовлетворяющих уравнению (28.2.6).
в) Чтобы доказать третий вариадионный принцип, заметим, что неравенство

$$\sum_{pq} M_{pq} \left(\lambda K_p + J_p\right) \left(\lambda K_q + J_q\right) \geqslant 0$$

эквивалентно неравенству

$$\lambda^2 \sum_{p,q} M_{pq} K_p K_q + 2\lambda \sum_{p,q} M_{pq} K_p J_q + \sum_{p,q} M_{pq} J_p J_q \geqslant 0$$

Чтобы это неравенство быдо справедливо для вещественных λ, должно выполняться условие

$$\left(\sum_{p,q} M_{pq} K_p J_p\right)^2 \leqslant \sum_{p,q} M_{pq} K_p K_q \sum_{p,q} M_{pq} J_p J_q \tag{28.2.8}$$

Так как, согласно соотношению (28.2.6),

$$\sum_{p,q} M_{pq} K_p J_q = \sum_p X_p K_p$$

из неравенства (28.2.8) стедует, что

$$\frac{\sum\limits_{p,q} M_{pq} K_p K_q}{\left(\sum\limits_p X_p K_p\right)^2} \geqslant \frac{1}{\sum\limits_{p,q} M_{pq} J_p J_q} = \frac{\sum\limits_{p,q} M_{pq} J_p J_q}{\left(\sum\limits_p X_p J_p\right)^2}$$

Это означает, что отношение σ_i/σ_e^2 миннимально, когда $K_p = J_p$.
Другое доказательство этих результатов можно дать, пользуясь методами математического анализа. Чтобы получить первый из приведенных выше вариационных принципов, можно найти минимум разности $\sigma_i - 2\sigma_e$ (рассматриваемой как функдия K_p), приравнивая нулю производную $\partial\left(\sigma_i - 2\sigma_e\right)/\partial K_p$ при $1 \leqslant p \leqslant N$. Это дает

$$\sum_q M_{pq} K_q - X_p = 0 \quad (1 \leqslant p \leqslant N)$$

где использовано свойство симметричности матрицы M. Полученное соотношение соответствует соотношенин (28.2.6). Чтобы показать, что это действительно условие минимума, положим $K_p = J_p + \Delta J_p$; тогда

$$\begin{aligned}
\Delta\left(\sigma_i - 2\sigma_e\right) &= \sum_{p,q} M_{pq} \left(J_p + \Delta J_p\right) \left(J_q + \Delta J_q\right) - \\
-2\sum_p \left(J_p + \Delta J_p\right) X_p &- \sum_{p,q} M_{pq} J_p J_q + 2\sum_p J_p X_p = \\
= 2\sum_{p,q} M_{pq} \Delta J_p J_q &+ \sum_{p,q} M_{pq} \Delta J_p \Delta J_q - 2\sum_p X_p \Delta J_p = \\
= \sum_{p,q} M_{pq} \Delta J_p \Delta J_q &
\end{aligned}$$

где использовано соотношение (28.2.6). Так как M - положительно полуопределенная матрида, отсюда следует, что $\Delta\left(\sigma_i - 2\sigma_e\right) > 0$ для всех ΔJ_p; таким образом, линейный закон действительно соответствует минимуму. Аналогичные, хотя и более длинные доказательства могут быть получены для двух других вариационных принципов.
28.3. Рассмотрим состояние трех неравновесиых систем, характеривуемых обратными матрицами феноменологических коффидиентов $\mathbf{M}, \mathbf{M}', \mathbf{M}+\mathbf{M}'$, и предположим, что некоторая сила $\mathbf{F}$ приложена к каждой из систем. Пусть при выполнении линейного закона величины производства энтропии для систем равны соответственно $\sigma_{\mathbf{M}}, \sigma_{\mathbf{M}'}, \sigma_{\mathbf{M}+\mathbf{M}'}$; используя третий вариационный принцип предыдущей задачи, доказать, что

$$\frac{1}{\sigma_{M+M'}} \geqslant \frac{1}{\sigma_{\mathbf{M}}} + \frac{1}{\sigma_{\mathbf{M}'}}$$

[У к а з а н и е: Рассмотреть отношение σ_i/σ_e^2 для третьей системы, вычисленное для потожов, удовлетворяющих линейпому закону в этой системе.]

Solution

Пусть $J_p(1 \leqslant p \leqslant N)$ - токи в системе, характеризуемой матридей $\mathbf{M}+\mathbf{M}'$, соответствующей заданным силам F_p. Тогда

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sigma_{M+M'}} &= \frac{\sigma_i}{\sigma_e^2}(\text{ при выполнении линейного закона}) \\ &= \frac{\sum\limits_{p,q=1}^{N}\left(M_{pq}+M'_{pq}\right)J_pJ_q}{\sum\limits_{p=1}^{N}J_pX_q} = \\ &= \frac{\sum\limits_{p,q}M_{pq}J_pJ_q}{\sum\limits_{p}J_pX_p} + \frac{\sum\limits_{p,q}M'_{pq}J_pJ_q}{\sum\limits_{p}J_pX_p}\end{aligned} \tag{28.3.1}$$

Первый член в правой части соотношения (28.3.1) равен σ_i/σ_e^2 для системы, характеризующейся матридей M, но вычисленной для токов, которые, вообще говоря, не удовлетворянот линейному закону в рассматриваемой системе. Таким образом, в соответствии с третьим вариадионным принципом (см. задачу 28.2) этот чен больше или равен σ_i/σ_e^2 для системы с потоками, изменяющимися по линейному закону, т. е. этот член больше или равен $1/\sigma_{\text{м}}$. Аналогично второй член в правой части уравнения (28.3.1) больше или равен $1/\sigma_{\mathbf{M}'}$. Таким образом, из уравнения (28.3.1) следует, что

$$\frac{1}{\sigma_{\mathbf{M}+\mathbf{M}'}} \geqslant \frac{1}{\sigma_{\mathbf{M}}} + \frac{1}{\sigma_{\mathbf{M}'}}$$

28.4. В задаче 28.2 мы видели, что линейный закон Онсагера можно молучить из некоторых вариационных принципов (например, минимизацией разности $\sigma_i - 2\sigma_e$ по отношению к потокам J_p). Это дает метод нахождения приближенных решений уравнепия (28.2.2) для потоков (выраженных через заданные силы) в случае, когда значение N велико, и поэтому трудно найти матрицу, обратную матриде M. Будем считать, что решение уравнения (28.2.2) содержит набор неопределенных параметров (число которых меньше чем N), и найдем оптимальные значения этих параметров путем минимизации разности $\sigma_i - 2\sigma_e$ относительно изменений параметров. Удобно ввести эти параметры в виде неопределенных констант в линейную комбинацию заданных векторов. Поэтому будем искать решение для J_p в виде

$$J_p = \sum_{s=1}^{T}\alpha_s\Gamma_p^{(s)} \quad (1 \leqslant p \leqslant N) \tag{28.4.1}$$

Здесь $\Gamma_p^{(s)}(1 \ll p \leqslant N, 1 \leqslant s \leqslant T, T < N)$ - набор из T заданных векторов и α_s - произвольные постоянные. Используя это выражение для J_p одновременно с приведеныым выше вариадионным принципом, доказать, что значения параметров α_s определяются уравнениями вида

$$\sum_{t=1}^{T}R_{st}\alpha_t = Q_s \quad (1 \leqslant s \leqslant T)$$

и получить явное выражение для R_{st} и Q_s через $X_p, M_{pq}, \Gamma_p^{(s)}$. Показать, что в настоящем приближении величина производства энтропии определяется соотнопением

$$\sigma = \sum_{s,t=1}^{T}\left[R^{-1}\right]_{st}Q_sQ_t$$

Solution

Так как

$$J_p = \sum_{s=1}^{T}\alpha_s\Gamma_p^{(s)}$$

имеем

$$\sigma_i = \sum_{p,q=1}^{N} M_{pq} J_p J_q = \sum_{p,q=1}^{N} M_{pq} \left(\sum_{s=1}^{T} \alpha_s \Gamma_p^{(s)} \right) \left(\sum_{t=1}^{T} \alpha_t \Gamma_q^{(t)} \right) =$$
$$= \sum_{s,t=1}^{T} R_{st} \alpha_s \alpha_t \tag{28.4.2}$$

где

$$R_{st} = \sum_{p,q=1} M_{pq} \Gamma_p^{(s)} \Gamma_q^{(t)} \tag{28.4.3}$$

Датее,

$$\sigma_e = \sum_{p=1}^{N} J_p X_p = \sum_{p=1}^{N} X_p \left(\sum_{s=1}^{T} \alpha_s \Gamma_p^{(s)} \right) = \sum_{s=1}^{T} Q_s \alpha_s \tag{28.4.4}$$

где

$$Q_s = \sum_{p=1}^{N} X_p \Gamma_p^{(s)} \tag{28.4.5}$$

Поэтому

$$\sigma_i - 2\sigma_e = \sum_{s,i=1}^{T} R_{\mathrm{st}} \alpha_s \alpha_t - 2 \sum_{\mathrm{s}=1}^{T} Q_{\mathrm{s}} \alpha_{\mathrm{s}} \tag{28.4.6}$$

Из выражений (28.4.2) и (28.4.3) легко видеть, что R_{st} является симметричной, положительно полуопределенной матрицей, поскольку такими свойствами обладает матрица M_{pq}. Поэтому выражение (28.4.6) имеет такой же вид, как и выражение для разности $\sigma_i - 2\sigma_e$ через исходные потоки J_p, если отождествить α с J, R с M и Q с X. Таким образом, с помощыо такого же доказательства, какое применялось в предыдущей задаче для демонстрации того, что разность $\sigma_i - 2\sigma_e$ минимальна при J_p, удовлетворяющих уравнению (28.2.2), получаем, что разность $\sigma_i - 2\sigma_e$ имеет минимальнуі величину для значений α_s, удовлетворяющих уравнению

$$\sum_{t=1}^{T} R_{st} \alpha_t = Q_s \tag{28.4.7}$$

где $\mathbf{R}$ и $\mathbf{Q}$ определяются выражениями (28.4.2) и (28.4.5).
Иначе уравнение (28.4.7) можно вывести, приравнивая нулю производную $\partial \left(\sigma_i - 2\sigma_e \right) / \partial \alpha_s$ для $1 \leqslant s \leqslant T$ при разности $\sigma_i - 2\sigma_e$, определяемой соотношением (28.4.6). Таким образом, для производства энтропии имеем

$$\sigma = \sum_{s=1}^{T} Q_s \left(\sum_{t=1}^{T} \left[R^{-1} \right]_{st} Q_t \right) = \sum_{s,}^{r} \left[R^{-1} \right]_{st} Q_s Q_t \tag{28.4.8}$$

Заметим, что этот метод получения приближенного решения пмеет особое значение для вычисления производства энтропии, так как величина разности $\sigma_i - 2\sigma_e$ минимальна при линейном законе и преобразуется в -б. Следовательно, если решение для потоков содержит небольшую погрешность ε, то ошибка в полученном значении σ будет пропорциоальна ε^2, т. е. гораздо меньше. Поскольку правильное значение - б равно минимальному значению разности $\sigma_i - 2\sigma_e$, то значение σ, определяемое выражением (28.4.8), будет меньше правильного значения σ, т. е. уравнение (28.4.8) дает нижний предел σ.
28.5. В проводящей среде электрический ток может описываться вектором $J_p (1 \leqslant p \leqslant 3)$, где J_1, J_2, J_3 - соответственно компоненты плотности тока вдоль осей x, y, z декартовой системы координат. Точно также электрическое поле может быть описано вектором $\mathscr{E}_p (1 \leqslant p \leqslant 3)$, где $\mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2, \mathscr{E}_3$ - соответственно компоненты электрического поля в направлениях x, y, z. Производство энтропии на единиду объема б задается соотношением

$$T\sigma = \sum_{p=1}^{3} J_p \mathscr{E}_p \tag{28.5.1}$$

здесь T - абсолютная температура, а $\mathscr{E}$ и связаны общим соотношением

$$\mathscr{C}_p = \sum_{q=1}^{3} r_{pq} J_q \tag{28.5.2}$$

где $r_{pq}(1 \leqslant p, q \leqslant 3)$ - тензор сопротивления. В частном случае в заданной системе единиц вектор поля $\mathscr{C}$ равен

$$\mathscr{E} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$$

и матрица сопротивления записывается следующим образом:

$$r = \begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{pmatrix}$$

Получить выражения для σ_i и σ_e через J_1, J_2, J_3. Если приближенное решение уравнения (28.5.2) имеет вид $J_p = \alpha\Gamma_p$, где

$$\Gamma = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$$

и α - произвольная постоянная, то; используя метод предыдущей задачи, одеиить значеиие Тб. Сравнить это выражение с точным значением и объяснить результат.

Solution

$$\sigma_i = \frac{1}{T}\sum_{p,q=1}^{3} r_{pq}J_pJ_q = \frac{1}{T}\left(3J_1^2 + 3J_2^2 + 3\cdot J_3^2 + 2J_1J_2 + 2J_2J_3 + 2J_3J_1\right)$$

$$\sigma_e = \frac{1}{T}\sum_{p=1}^{3} \mathscr{C}_pJ_p = \frac{1}{T}\left(J_1 + 2J_2 + 3J_3\right).$$

$40 - 0386$

Применяя предложенное пробное решение, положим $J_1 = \alpha$, $J_2 = 2\alpha, J_3 = 3\alpha$ и получим $T\left(\sigma_i - 2\sigma_e\right) = 64\alpha^2 - 28\alpha$. Чтобы найти минимальное значение разности $\sigma_i - 2\sigma_e$, приравняем производную $\partial\left(\sigma_i - 2\sigma_e\right)/\partial\alpha$ нулю; тогда получаем $128\alpha - 28 = 0$, откуда $\alpha = 7/32$. При этом значении α имеем

$$T\left(2\sigma_e - \sigma_i\right) = T\sigma = 3,06 \tag{28.5.3}$$

Чтобы найти точное значение $T\sigma$, нуяно сначала решить уравнение.(28.5.2) относительно J_7; это дает

$$J = -\frac{1}{10}\begin{pmatrix} -1 \\ 4 \\ 9 \end{pmatrix}$$

Используя (28.5.3), получаем

$$T_\sigma = 3,40 \tag{28.5.4}$$

как и следовало ожидать, приближенное значение (28.5.3) меньше точного значения. Численная ошибка приближенного значения стационарного тона гораздо больше:

$\begin{pmatrix} 0,22 \\ 0,44 \\ 0,66 \end{pmatrix}$, тогда как точное решение равно $\begin{pmatrix} -0,1 \\ 0,4 \\ 0,9 \end{pmatrix}$

Тем ше менее ошибка в величине много меньше (порядка 10%); это находится в соответствии с соображениями, приведенными в коиде задачи 28.4 .

13.40.2 Problems about Issues Related to Electron Flow

28.6. Рассмотрим теперь формулировку вариационных принципов для пропзводства энтропии, основанную на описании системы на атомном, а не на макроскопическом уровне, использовавшемся до сих пор. Для определенности ограничимся рассмотрением частиц, подчиняющихся статистике Ферми - Дирака, например электронов. Однако аналогичные результаты применимы и к частидам, подчиняющимся как статистике Максвелла, так и статистике Бозе - Эйнштейна.

В металле каждый электрон характеризуется трехмерным волновым вектором $\mathbf{k}$, а набор электронов с заданным спином и с одним и тем же волновым числом $\mathbf{k}$ обозначается числом заполнения $f(\mathbf{k})$. В тепловом равновесии при температуре T число заполнения $f(\mathbf{k})$ совпадает с функцией распределения Ферми - Дирака (см. решение задачи 3.12, п. «а»)

$$f^0(\mathbf{k}) = \frac{1}{\exp(E - \mu/kT) + 1} \tag{28.6.1}$$

где $E(\mathbf{k})$ - энергия электрона с волновым числом $\mathbf{k}, \mu$ - химический потенциал (постоянная величина) и κ - постоянная Больцмана. Однако в стационарном состоянии, когда существует поток электронов, значение $f(\mathbf{k})$ отличается от равновесного значения $f^0(\mathbf{k})$. Как известно, энтропия S ансамбля электронов задается соотношением

$$S = -\kappa \int \{f(\mathbf{k}) \ln f(\mathbf{k}) + [1 - f(\mathbf{k})] \ln[1 - f(\mathbf{k})]\} d\mathbf{k} \tag{28.6.2}$$

где интегрирование ведется по всему k-пространству [2]. Для функции $f(\mathbf{k})$, близкой к распределению Ферми - Дирака, можно положить

$$f(\mathbf{k}) = f^0(\mathbf{k}) - \kappa^{-1} f^0 \left(1 - f^0\right) \varphi(\mathbf{k}) \tag{28.6.3}$$

тде величина $\varphi(\mathbf{k})$, характеризующая отклонешие f от f^0, мала.
Используя (28.6.1) – (28.6.3), показать, что производство энтропии $\sigma(= \partial S/\partial t)$ задается соотношением

$$\sigma = \int \varphi \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{k} + \frac{1}{T} \int (E - \mu) \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{k} \tag{28.6.4}$$

в предположении, что члены со степенями φ больпе первой могут быть опущены .

Solution

Из приведенного в условиях задачи определения энтропии следует, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= -\kappa \int \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial t} \ln f - \frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f}{\partial t} \ln(1 - f) \right] d\mathbf{k} = \\ &= -\kappa \int \frac{\partial f}{\partial t} \ln \left(\frac{f}{1 - f} \right) d\mathbf{k} \end{aligned} \tag{28.6.5}$$

Из определения φ(28.6.3) следует, что

$$\frac{f}{1 - f} = \left[\frac{f^0}{1 - f^0} \right] \left[\frac{1 - \kappa^{-1} \left(1 - f^0\right) \varphi}{1 + \kappa^{-1} f^0 \varphi} \right] \tag{28.6.6}$$

Разлагая второй сомножитель в (28.6.6) в степенной ряд и сохраняя только члены, линейные по φ, получаем $1 - \varphi/k$. Подставляя выражение (28.6.1) для f^0 в первый сомножитель в (28.6.6), получаем

$$\frac{f}{1 - f} = \exp \left(\frac{\mu - E}{\kappa T} \right) \left(1 - \frac{\varphi}{\kappa} \right)$$

Это выражение можно подставить в (28.6.5), что дает окончательный результат

$$\sigma = \frac{\partial S}{\partial t} = \int \varphi \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{k} + \frac{1}{T} \int (E - \mu) \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{k} \tag{28.6.7}$$

где использован первый член разложения $\ln(1 - \varphi/\kappa)$.
28.7. Рассмотрим теперь применение уравнения (28.6.4). Пусть в проводнике, находящемся в стационарном состоянии, существует поток электронов, вызванный электрическим полем $\mathscr{E}$.

Значение f изменится по двум причинам. Во-первых, электрическое поле будет с постоянной скоростью увеличивать значение k каждого электрона. Можно показать, что это приводит к «конвективной» скорости изменения f, определяемой уравнением

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ОНВ}} = -e\mathscr{E} \cdot \mathbf{v} \frac{\partial f^0}{\partial E} \tag{28.7.1}$$

где e и v - соответственно заряд и скорость электрона. Во-вторых, значение f будет изменяться вследствие столкновений, испытываемых лектронами. Если мы ограничимся важным случаем столкновений с примесями в проводнике, то можно показать, что соответствующая «столкновительная» скорость изменения f описывается уравнеиием

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{столк}} = \int L(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \left[\varphi(\mathbf{k}) - \varphi(\mathbf{k}') \right] d\mathbf{k}' \tag{28.7.2}$$

[0]При проработке материала этой и двух последующих задач весьма полезна гл. 7 книги [3].

где $\varphi(\mathbf{k})$ определяется выражением (28.6.3) и интегрирование ведется по всему $\mathbf{k}'$-пространству. Функция $L(\mathbf{k},\mathbf{k}')$ представляет собой ядро, описывающее тип столкновения; в общем случае эта величин: обладает следующими свойствами:

$$L(\mathbf{k},\mathbf{k}') = L(\mathbf{k}',\mathbf{k}), \quad L(\mathbf{k},\mathbf{k}') \geqslant 0 \tag{28.7.3}$$

для всех $\mathbf{k},\mathbf{k}'$. В стационарном состоянии $\partial f/\partial t = 0_{\mathbf{a}}$ что соответствует условию

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{нонв}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столн}} = 0$$

Таким образом, получаем условие стационарности

$$\int L(\mathbf{k},\mathbf{k}')\left[\varphi(\mathbf{k}) - \varphi(\mathbf{k}')\right] d\mathbf{k}' = e\mathscr{E}\cdot\mathbf{v}\frac{\partial f0}{\partial E} \tag{28.7.4}$$

Мы получили знаменитое уравнение Больцмана, решая которое, можно найти величину электрического тока в проводнике. Это уравнение тесно связано с уравнешием Больцмана для газов, выведенным в задаче 17.10 .

Подставляя в (28.6.4) выражения, стоящие в правых частях соотношений (28.7.1) и (28.7.2), можно вычислить $\partial S/\partial t = \sigma$. Ситая, что $v(-\mathbf{k}) = -v(+\mathbf{k})$ и $E(-\mathbf{k}) = E(+\mathbf{k})$, доказать соотношение

$$\sigma_{\text{конв}} = -\frac{1}{T}\sum_{p=1}^{3}\mathscr{E}_p J_{p\not\prec} \tag{28.7.5}$$

где J - плотность тока. Используя первое из соотношений (28.7.3), доказать, что

$$\sigma_{\text{столк}} = \frac{1}{2}\iint L(\mathbf{k},\mathbf{k}')\left[\varphi(\mathbf{k}) - \varphi(\mathbf{k}')\right]^2 d\mathbf{k}d\mathbf{k}'$$

Можно показать, что при вычислении $\sigma_{\text{столк}}$ вклад второго члена в правой части соотношения (28.6.3) равен нулю; принять, что это предположение справедливо в настоящем случае.

Solution

Из (28.6.7) и (28.7.1) илеем

$$\sigma_{\text{конв}} = -e\mathscr{C}\cdot\int \mathbf{v}\varphi\frac{\partial f f^0}{\partial E}d\mathbf{k} - \frac{e\mathscr{C}}{T}\int (E-\mu)\mathbf{v}\frac{\partial f^0}{\partial E}d\mathbf{k} \tag{28.7.6}$$

Так как $v(-\mathbf{k}) = -v(+\mathbf{k})$ и $E(-\mathbf{k}) = +E(+\mathbf{k})$, второй подынтегральный член в правой части уравнения (28.7.6) является нечетной функцией $\mathbf{k}$, и поэтому значение интеграла равно нулю. Обратимся теперь к первому члену. Поскольку

$$\frac{\partial f^0}{\partial E} = -\frac{f^0\left(1-f^0\right)}{kT}$$

(это легко показать, исходя из определения f^0), то первый член может быть представлен в виде

$$-\frac{1}{T}\mathscr{E}\cdot\int e\mathbf{v}\left(f-f^0\right)d\mathbf{k} \tag{28.7.7}$$

где использовано соотношение (28.6.3). Интеграл в выражении (28.7.7) равен полному заряду, перенесенному через единицу площади за единицу времени, и поэтому равен плотности тока .

Мы получаем искомый результат

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\text{гнв}} = -\frac{1}{T}\sum_{p=1}^{3} J_p\mathscr{E}_{pt} \tag{28.7.8}$$

Из (28.6.7) и (28.7.2) меем

$$\sigma_{\text{столк}} = \iint L(\mathbf{k}\cdot\mathbf{k}')\left[\varphi(\mathbf{k}) - \varphi(\mathbf{k}')\right]\varphi(\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{k}' \tag{28.7.9}$$

так как можно предположить, что второй член в уравнении (28.6.7) не дает вклада в $(\partial S/\partial t)_{\text{столк}}$. Заменяя $\mathbf{k}$ на $\mathbf{k}'$ в уравнении (28.7.9), получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\text{столк}} = \iint L(\mathbf{k},\mathbf{k}')\left[\dot{\varphi}(\mathbf{k}') - \varphi(\mathbf{k})\right]\varphi(\mathbf{k}')\,d\mathbf{k}d\mathbf{k}' \tag{28.7.10}$$

так как $L(\mathbf{k},\mathbf{k}') = L(\mathbf{k}',\mathbf{k})$. Наконец, из (28.7.9) и (28.7.10) имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\text{столк}} = \frac{1}{2}\int L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\left[\varphi(\mathbf{k})-\varphi\left(\mathbf{k}'\right)\right]^2 d\mathbf{k}d\mathbf{k}'$$

28.8. Как видно из выражения (28.7.5), величина $-\sigma_{\text{новв}}$, вычисленная для потока электронов, совпадает по форме с выражением (28.5.1) для σ_e, полученным для макроскопических переменных. Таким образом, если в случае макроскопических переменных мы могли сформулировать вариационные принципы, устанавливающие связь между силами и потоками, основываясь на стадионарном значении производства энтропии, то аналогичным образом можно получить и уравнение Больцмана (28.7.4), причем роль J_p играет функция $\varphi(\mathbf{k})$. В стационарном состоянии, согласно (28.7.4), $-\sigma_{\text{конв}} = \sigma_{\text{столк}}$, и поэтому, как и при классическом подходе, мы можем формулировать вариационные принципы, используя - $\sigma_{\text{конв}}$ вместо σ_e и $\sigma_{\text{столк}}$ вместо σ_i.

Показать, что уравнение Больцмана (28.7.4) можно получить путем минимизации суммы $\sigma_{\text{столк}} + 2\sigma_{\text{конв}}$ по отношению к изменениям $\varphi(\mathbf{k})$ или путем максимизации величины $\sigma_{\text{столк}}$ при условии $\sigma_{\text{столк}} = -\sigma_{\text{конв}}$, или путем минимизации отношения $\sigma_{\text{столк}}/\sigma^2_{\text{конв}}$.

[У к а з а н и е: Необходимо применить такой же подход, как и в задаче 28.2, используя непрерывную переменную $\mathbf{k}$ вместо дискретной переменной p и заменяя суммы интегралами. Аналогом условия положительной определенности матрицы M_{pq} и ее симметричности являются соотношения (28.7.3) для $L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)$, так что для всех $\varphi(\mathbf{k})$ и $\theta(\mathbf{k})$,

$$\iint L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\left[\theta(\mathbf{k})-\theta\left(\mathbf{k}'\right)-\varphi(\mathbf{k})+\varphi\left(\mathbf{k}'\right)\right]^2 d\mathbf{k}d\mathbf{k}' \geqslant 0.\Big]$$

Solution

Рассмотрим общую функция $\theta(\mathbf{k})$ и функцию $\varphi(\mathbf{k})$, удовлетворяющую уравнению (28.7.4). Тогда, поскольку $L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right) \geqslant 0$ для всех $\mathbf{k},\mathbf{k}'$, имеем

$$\iint L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\left[\theta(\mathbf{k})-\theta\left(\mathbf{k}'\right)-\varphi(\mathbf{k})+\varphi\left(\mathbf{k}'\right)\right]^2 d\mathbf{k}d\mathbf{k}' \geqslant 0$$

и поэтому

$$\int L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\left[\theta(\mathbf{k})-\theta\left(\mathbf{k}'\right)\right]^2 d\mathbf{k}d\mathbf{k}' - 2\int L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\left[\theta(\mathbf{k})-\theta\left(\mathbf{k}'\right)\right]\times$$
$$\times\left[\varphi(\mathbf{k})-\varphi\left(\mathbf{k}'\right)\right]d\mathbf{k}d\mathbf{k}' + \int L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\left[\varphi(\mathbf{k})-\varphi\left(\mathbf{k}'\right)\right]^2 d\mathbf{k}d\mathbf{k}' \geqslant 0 \tag{28.8.1}$$

Далее,

$$\begin{aligned} L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\left[\theta(\mathbf{k})-\theta\left(\mathbf{k}'\right)\right]\left[\varphi(\mathbf{k})-\varphi\left(\mathbf{k}'\right)\right]d\mathbf{k}d\mathbf{k}' = \\ = \int L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\theta(\mathbf{k})\left[\varphi(\mathbf{k})-\varphi\left(\mathbf{k}'\right)\right]d\mathbf{k}d\mathbf{k}' - \\ - \int L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\theta\left(\mathbf{k}'\right)\left[\varphi(\mathbf{k})-\varphi\left(\mathbf{k}'\right)\right]d\mathbf{k}d\mathbf{k}' \end{aligned} \tag{28.8.2}$$

заменяя $\mathbf{k}$ на $\mathbf{k}'$ во втором члене и учитывая, что это не изменяет L, представим правую часть уравнения (28.8.2) в виде

$$2\int \theta(\mathbf{k})\left\{L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\left[\varphi(\mathbf{k})-\varphi\left(\mathbf{k}'\right)\right]d\mathbf{k}'\right\}d\mathbf{k}$$

С учетом уравнения (28.7.4) это выражение принимает вид

$$2e\mathscr{E}\cdot\int \mathbf{v}\frac{\partial f0}{\partial E}\theta(\mathbf{k})d\mathbf{k}$$

Подставляя это выражение во второй член неравенства (28.8.1), получаем

$$\int L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\left[\theta(\mathbf{k})-\theta\left(\mathbf{k}'\right)\right]^2 d\mathbf{k}d\mathbf{k}' - 4e\mathscr{C}\cdot\int \mathbf{v}\frac{\partial f0}{\partial E}\theta(\mathbf{k})d\mathbf{k} \geqslant$$
$$\geqslant -\int L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\left[\varphi(\mathbf{k})-\varphi\left(\mathbf{k}'\right)\right]^2 d\mathbf{k}d\mathbf{k}' =$$
$$= \int L\left(\mathbf{k},\mathbf{k}'\right)\left[\varphi(\mathbf{k})-\varphi\left(\mathbf{k}'\right)\right]^2 d\mathbf{k}d\mathbf{k}' - 4e\mathscr{C}\cdot\int \mathbf{v}\frac{\partial f0}{\partial E}\varphi(\mathbf{k})d\mathbf{k}$$

где произведено такое же преобразование, как п выше, но для случая $\theta = \varphi$. В левой части этого неравенства стоит величина $2\left(\sigma_{\text{столк}} + 2\sigma_{\text{конв}}\right)$, вычисленная с функцией θ, тогда как в правую часть входит та же величина, вычисленная с функцией φ. Отсюда следует, что φ минимизирует выражение $\sigma_{\text{столк}} + 2\sigma_{\text{нонв}}$.

Применяя методы, аналогичные использованным в задаче 28.2, можно подобным образом доказать другие два вариационных принципа.

Полученные здесь вариадионные принципы могут быть использованы для нахождения приближенных решений уравнения Больцмана с помощью методов, развитых в задачах 28.4 п 28.5 . Однако выбор подходящей пробной функции в общем случае гораздо более сложен.

ЦИТИРОВАННАЯ ИТЕРАТУРА

• Prigogine I., Thermodynamics of Irreversible Processes, New York, 1967.
• Landsberg P. T., Thermodynamics with Quantum Statistical Applications, New York, 1961, p. 233.
• Ziman J. M., Electrons and Phonons, Oxford, 1960. (Имеется перевод: Дж. Займан, Электроны и фононы, ИЛ, 1962.)
4*. Гленсдорд Пп., Приеожин И., Термодинамическая теория структуры, устойчивости и фжуктуаций, изд-во «Мир», 1973.

13.41 Other Problems in Applications

13.41.1 Problems about Statistical Physics in Gravitational Waves

(много статей про это есть, когда-то приведу мб их тут как задачи. выше ведь все методы для этого уже будут обсуждены)

Part VIII
Special Topics in a Nutshell

14 Deeper understanding of statistical physics in a nutshell

14.1 Main laws and parameters

(единственный раздел с теорией из 1 части.)

14.1.1 Main General Philosophy of SF and Connection with Mechanics

(ЛЛ5 начало - часть тут, часть в след разделе.)

Подсчет состояний и статистический вес (!!!!)

(!!!одна из первых тем на доработку!)

$$\rho(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \begin{cases} \Delta\Gamma^{-1}, & \text{в слое } E < H(\mathbf{r},\mathbf{p}) < E + \Delta E; \\ 0, & \text{вне этого слоя.} \end{cases}$$

$$\rho(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial E}\right)^{-1} \delta(H(\mathbf{r},\mathbf{p}) - E).$$

Связь распределения по состояниям с распределением по энергиям

У макроскопических систем уровни энергии идут экспоненциально часто, поэтому

$$< ... >= \sum_n ...\rho_n\left(E_n\right) = \int ...\rho\left(E'\right)\frac{\partial\Gamma}{\partial E'}dE'.$$

Значит,

$$w\left(E'\right) = \quad \rho\left(E'\right) \quad \times \frac{\partial\Gamma}{\partial E'},$$

$$\left(\begin{array}{c}\text{распределение}\\ \text{по энергиям}\end{array}\right) = \left(\begin{array}{c}\text{распределение}\\ \text{по состояниям}\end{array}\right) \times \left(\begin{array}{c}\text{плотность}\\ \text{состояний}\end{array}\right).$$

Непохожие «по внешнему виду» функции как δ-функция (в микроканоническом ансамбле) и экспонента (в каноническом) описывают одну и ту же физику. $\partial\Gamma/\partial E$ настолько резко возрастает, что помноженная на экспоненту, она дает резкий максимум при среднем $E' = E$.

Например, для идеального больцмановского газа,

$$\Gamma\left(E'\right) \sim {E'}^{\frac{3N}{2}}$$

$$w\left(E'\right) \sim e^{-\frac{E'}{T}} E^{\frac{3N}{2}}.$$

Здесь принята следующая система обозначений: E' - это E_n, а E - это $< E_n >$.

$$w\left(E'\right) \sim e^{-\frac{E'}{T} + \frac{3N}{2}\ln E'}$$

Показатель экспоненты имеет резкий максимум при $-1/T + 3N/2E' = 0$, то есть при $E = 3NT/2$.

Насколько пик резкий, показывает нам закон больших чисел. В пределе $N \gg 1$ распределение (4.25) переходит в δ-функцию. Раскладывая вблизи максимума показатель экспоненты (4.25) до членов второго порядка, получаем

$$w(E') \sim \exp\left(-\frac{E'}{T} + \frac{3N}{2}\ln E'\right) \sim \exp\left(-(E'-E)^2/2\overline{\Delta E^2}\right) \underset{N\to\infty}{\to} \delta(E'-E).$$

Это гауссовское распределение, где $\overline{\Delta E^2} = 3T^2N/2$ - ширина пика (?*???? у меня не получилось высчитать это, потом еще раз попробую). Столь узкое распределение отлично описывается δ-функцией. (?????)

Термодинамический предел и логарифмическая точность

$$\ln \Delta\Gamma = \ln\Gamma + \ldots \ln N + \ldots$$
$$S = \ln\Gamma \overset{\text{thermd lim}}{=} \ln\Delta\Gamma \overset{\text{thermd lim}}{=} \ln\frac{\partial\Gamma}{\partial E}.$$

Например, для идеального газа:

$$\Gamma \sim E^{\frac{3N}{2}}, \qquad \frac{\partial\Gamma}{\partial E} \sim \frac{3N}{2}E^{\frac{3N}{2}-1}, \qquad \Delta\Gamma \sim \frac{3N}{2}E^{\frac{3N}{2}}\frac{\Delta E}{E}.$$

Тогда получается, что

$$\ln\Delta\Gamma = \ln\Gamma + (\ldots)\ln N + \ldots$$

Первые два члена этого равенства пропорциональны числу частиц N, а остальными членами мы можем пренебречь, поскольку $N \gg \ln N$. Значит, в термодинамическом пределе зависимость от ΔE фактически отсутствует. Это обстоятельство раскрывает тайну выбора толщины энергетического слоя ΔE. Совершенно неважен конкретный способ его выбора: окончательные ответы от этого не зависят. В качестве ΔE мы можем взять характерное расстояние $E_{n+1} - E_n$ между энергиями соседних квантовых состояний системы или величину флуктуации энергии макроскопической системы $\Delta E \sim N^{-1/2}$. В термодинамическом пределе все эти выражения приведут к одинаковой энтропии. Поэтому мы можем воспользоваться тем определением энтропии, которое удобно в данной задаче. Если спектр системы явно, отчетливо дискретен, то удобнее комбинаторика и вычисление статистического веса $\Delta\Gamma$. Если спектр квазинепрерывен, то удобнее вычислить фазовый интеграл .

Ибо, если граница n-мерного шара радиусом R имеет толщину ΔR, то в ней сидит доля

$$\frac{\Delta V_n}{V_n} = 1 - \left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)^n$$

от общего объёма шара $V_n = v_n R^n$. (? добавлю формулу для v)

Термодинамический предел:

$$E, V, N \to \infty, \quad E/N = \text{const}, \quad V/N = \text{const}.$$
$$\ln\Delta\Gamma = S = \ln\Gamma$$

В термодинамике физические величины не флуктуируют. Поэтому в пренебрежении флуктуациями при расчетах в статистической физике мы имеем право сохранять только старший член разложения $\sim N$. Это связано с тем, что для обеспечения аддитивности макроскопических систем нужно пренебрегать влиянием поверхностных слоев подсистем в них (с точностью $\sim N^{-1/3}$), а для обеспечения статистической независимости подсистем нужно иметь возможность пренебрегать их флуктуациями и корреляциями (с точностью $\sim N^{-1/2}$). Кроме того, все вычисления в статистической физике производятся, как мы видели в предыдущем пункте, с логарифмической точностью $N \gg \ln N$. Это дает окончательный критерий макроскопичности системы

$$\ln N \gg 1.$$

Об уравнении Лиувилля (??)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(\rho \dot{\mathbf{r}}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}(\rho \dot{\mathbf{p}}) = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\}_{PB} = 0.$$

$$\frac{d\rho}{dt} = 0.$$

(!потом додумаю смысл!добавлю умные мысли Пухова)

Уравнение фон Неймана - квантовое ур Лиувилл

$\{,\}_{PB} \to (i\hbar)^{-1}[\ ]$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + [\hat{\rho}, \hat{H}] = 0,$$

Тут обратный, чем в уравнении Гейзенберга, порядок величин в коммутаторе. Это связано с тем, что матрица плотности - не наблюдаемая, а состояние, - и ее полная производная по времени равны нулю. (??? почему??)

Если система пришла в равновесие, то $\partial\hat{\rho}/\partial t = 0$, матрица плотности замкнутой системы коммутирует с гамильтонианом $[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$ и имеет совместный с ним базис $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$, в котором она диагональна:

$$\hat{\rho} = \sum_n \rho_n |n\rangle\langle n|.$$

О квантовой статистике (!?!??!?!)

Переход от квазиклассической статистики к квантовой статистике осуществляется естественным правилом суммирования:

$$\sum_n \ldots = \int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \ldots$$

Квантовая система вместе с термостатом является замкнутой системой с

$$\hat{H}_\Pi = \hat{H} + \hat{H}_T + \ldots, E_\Pi = E_n + E_m^T + \ldots$$

Микроканоническое распределение

$$\rho\left(E_\Pi\right) = \begin{cases} \Delta\Gamma_\Pi^{-1}, & \text{в слое } E < E_\Pi < E + \Delta E; \\ 0, & \text{вне слоя,} \end{cases}$$

$\Delta\Gamma_\Pi$ - статистический вес, т. е. число способов, которыми можно реализовать данный энергетический интервал квантовых состояний системы ΔE, который мы принимаем за данное макросостояние «П»-системы. Если спектр отчетливо дискретен, то $\Delta E = 0$. (????)

Нас интересует распределение вероятностей ρ_n нашей системы по ее состояниям n при любом из возможных состояний термостата m, т. е. нужно распределение полной системы «свернуть» по состояниям термостата:

$$\rho_n = \sum_m \rho\left(E_n + E_m^T\right) = \left(\Delta\Gamma_\Pi\right)^{-1} \sum_{\substack{\text{состояния} \\ \text{при которых } E_n}} 1. \quad \ll T \gg,$$

Таковых состояний термостата, при которых энергия нашей системы E_n, а энергия термостата, соответственно, $E_I - E_n$, имеется $\Delta\Gamma_T\left(E_I - E_n\right)$ штук. (????)

$$\rho_n\left(E_n\right) = \frac{\Delta\Gamma_T\left(E_\Pi - E_n\right)}{\Delta\Gamma_I\left(E_\Pi\right)}.$$

Из $S = \ln\Delta\Gamma$

$$\rho_n\left(E_n\right) \sim e^{S_T(E_I - E_n)}$$

Из $E_n << E_\Pi$

$$S_T\left(E_\Pi - E_n\right) = S_T\left(E_I\right) - \frac{\partial S_T}{\partial E_T}\left(E_\Pi\right)\cdot E_n.$$

Тут $\frac{1}{T} = \frac{\partial S_T}{\partial E_T}\left(E_\Pi\right)$. Отсюда появляется каноническое распределение Гиббса:

$$\rho_n\left(E_n\right) = Z^{-1}e^{-\frac{E_n}{T}} = e^{\frac{F-E_n}{T}}.$$

В энергетическом представлении матрица плотности диагональна:

$$\rho_n = Z^{-1}e^{-\frac{E_n}{T}} = e^{\frac{F-E_n}{T}}, \qquad Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{T}}, \qquad F = -T\ln Z.$$

А в операторном представлении общего вида, когда гамильтониан недиагонален

$$\hat{\rho} = Z^{-1}e^{-\frac{\hat{H}}{T}} = e^{\frac{F-\hat{H}}{T}}, \qquad Z = \operatorname{tr} e^{-\frac{\hat{H}}{T}}$$

(??? и что он там, диагонален ли?)

Эргодическая гипотеза в двух словах

Эргодическую гипотезу можно доказать по крайней мере для микроканонического ансамбля. Во-вторых, верна термодинамика - система, состоящая из огромного числа частиц, которая описывается и определяется всего несколькими функциями. В-третьих, в предположении $\rho = \rho(H(\mathbf{r},\mathbf{p}))$ можно показать, что энтропия аддитивна, а значит и все термодинамические величины аддитивны. Все это укрепляет нашу уверенность в том, что логика метода Гиббса верна.

$$< A(\mathbf{r}(t),\mathbf{p}(t)) >_{\text{врем}} =< A(\mathbf{r}(t),\mathbf{p}(t)) >_{\text{анс.}},$$

называется эргодической гипотезой. Её доказательство представляет собой сложную и до конца не решенную проблему, составляющую целый раздел математики под названием эргодическая теория.

Тут:

$$< A(\mathbf{r},\mathbf{p}) >_{\text{анс.}} = \int A(\mathbf{r},\mathbf{p})\rho(\mathbf{r},\mathbf{p})\frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}N!} \qquad dw = \rho(\mathbf{r},\mathbf{p})\frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^{3N}N!}$$

Примеры, когда эргодическая гипотеза не работает?

Когда эргодическая гипотеза может не сработать и почему?

(нпр почему некоторые считают, что в космологии такие методы нельзя применять? там важные аргументы про это, проудмаю их потом)

Принцип Ле-Шателье

Теорема Нернста

(!?!? пропишу, известная теорема)

14.1.2 Gibbs Systems and Distributions

(пока по Ландау 5, но тут скорее всего многое будет еще)

Распределение Гиббса

Распределение Максвелла

$$Z_1 = \frac{m^3 V}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3 v e^{-\beta m\vec{v}^2/2} = \frac{4\pi m^3 V}{(2\pi\hbar)^3}\int dv v^2 e^{-\beta m v^2/2}$$

$$f(v)dv = \mathcal{N} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}dv \qquad \mathcal{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}$$

$\langle v^2\rangle = \int\limits_0^\infty dv v^2 f(v) = \frac{3k_B T}{m}$

Proof by Maxwell:

$$F(v)dv_x dv_y dv_z = \phi(v_x)\,\phi(v_y)\,\phi(v_z)\,dv_x dv_y dv_z$$

$$\phi(v_x) = Ae^{-Bv_x^2}$$

$$F(v)dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 F(v)dv = 4\pi A^3 v^2 e^{-Bv^2}dv$$

Распределение вероятностей для осциллятора

Свободная энергия в распределении Гиббса

Термодинамическая теория возмущений

Разложение по степеням $\hbar$

$$dw_p = \text{ const }\cdot\exp\left\{-\frac{1}{T}\sum_i\frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{\hbar^2}{24T^3}\sum_{i,k}\frac{p_i p_k}{m_i m_k}\left\langle\frac{\partial U}{\partial q_i}\frac{\partial U}{\partial q_k}\right\rangle\right]\right\}dp$$

(?? смысл??)

Proof:

(see LL5 for now. напишу это словами, формулы эти вряд ли нужны будут, они в теории будут чуть что)

Распределение Гиббса с переменным числом частиц

Вывод термодинамических соотношений из распределения Гиббса

Выводы распределений Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака (?)

Рассмотрим систему из многих частиц без взаимодействия:

$$n = \{n_{\mathbf{p}_1} n_{\mathbf{p}_2} n_{\mathbf{p}_3}...\}$$

$$N_n = n_{\mathbf{p}_1} + n_{\mathbf{p}_2} + ... = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}$$

$$E_n = \varepsilon_{\mathbf{p}_1} + \varepsilon_{\mathbf{p}_2} + ... = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}$$

$$\rho_n = \rho\left(n_{\mathbf{p}_1}\right)\rho\left(n_{\mathbf{p}_2}\right)\rho\left(n_{\mathbf{p}_3}\right)... = \prod_{\mathbf{p}} \rho\left(n_{\mathbf{p}}\right).$$

$$\rho_n = e^{\frac{\Omega+\mu N_n - E_n}{T}}, \quad N_n = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}, \quad E_n = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}$$

$$\rho_n = \rho\left(n_{\mathbf{p}_1}\right)\rho\left(n_{\mathbf{p}_2}\right)... = e^{\frac{\Omega}{T}} \cdot e^{\frac{(\mu-\varepsilon_{\mathbf{p}_1})n_{\mathbf{p}_1}}{T}} \cdot e^{\frac{(\mu-\varepsilon_{\mathbf{p}_2})n_{p_2}}{T}}$$

(????)

$$\rho\left(n_{\mathrm{p}}\right) = Ce^{\xi_{\mathrm{p}} n_{\mathrm{p}}}$$

$$\xi_{\mathrm{p}} := \frac{\mu - \varepsilon_{\mathrm{p}}}{T}$$

$$\bar{n}_{\mathrm{p}} = \frac{\sum\limits_{n_{\mathrm{p}}=0}^{\max} n_{\mathrm{p}} \mathrm{e}^{\xi_{\mathrm{p}} n_{\mathrm{p}}}}{\sum\limits_{n_{\mathrm{p}}=0}^{\max} e^{\xi_{\mathrm{p}} n_{\mathrm{p}}}} = \frac{\partial}{\partial \xi_{\mathrm{p}}} \ln \sum_{n_{\mathrm{p}}=0}^{\max} e^{\xi_{\mathrm{p}} n_{\mathrm{p}}}$$

$$\text{FD} \qquad \sum_{n_{\mathrm{p}}=0}^{\max} = \sum_{n=0,1} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\partial}{\partial \xi_{\mathrm{p}}} \ln\left(1 + \exp\left(\xi_{\mathbf{p}}\right)\right)$$

$$\text{BE} \qquad \sum_{n_{\mathrm{p}}=0}^{\max} = \sum_{n=0,1,2,3}^{\text{geom pr}} \qquad \Rightarrow \quad -\frac{\partial}{\partial \xi_{\mathrm{p}}} \ln\left(1 - \exp\left(\xi_{\mathrm{p}}\right)\right)$$

$$\bar{n}_{\mathrm{p}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}-\mu}{T}} + \eta}$$

$\eta_{\mathrm{FD}} = +1$, $\eta_{\mathrm{BE}} = -1$, $\eta_{\mathrm{cl}} = 0$.

$$\bar{n}_{\mathrm{p}}(T \gg 1) = e^{\frac{\mu-\varepsilon_{\mathrm{p}}}{T}}$$

Распределения БЭ и ФД даются сразу из Ω-потенциала, но сперва его нужно преобразовать к виду:

$$\Omega = -\frac{T}{\eta} \sum_{\mathbf{p}} \ln\left(1 + \eta e^{\frac{\mu-\varepsilon_{\mathrm{p}}}{T}}\right).$$

$\eta_{\mathrm{FD}} = +1$, $\eta_{\mathrm{BE}} = -1$, $\eta_{\mathrm{cl}} = 0$.

(??? если для больцмана $\eta = 0$, то потенциал ноль, что это значит??)

$$\Omega = -T \ln \sum_n e^{\frac{\mu N_n - E_n}{T}} = -T \ln \sum_{n_{p_1} n_{p_2} \cdots} e^{\sum\limits_p \xi_p n_{\mathrm{p}}} = -T \ln \left\{ \sum_{n_{p_1}} e^{\xi_{p_1} n_{p_1}} \cdot \sum_{n_{p_2}} e^{\xi_{p_2} n_{p_2}} ... \right\} =$$

$$= -T \ln \prod_{\mathbf{p}} \sum_{n_{\mathrm{p}}} e^{\xi_{\mathrm{p}} n_{\mathrm{p}}} = -T \sum_{\mathbf{p}} \ln \sum_{n_{\mathrm{p}}} e^{\xi_{\mathrm{p}} n_{\mathrm{p}}} \equiv \sum_{\mathrm{p}} \Omega_{\mathrm{p}},$$

$$\Omega_{\mathrm{p}} := -T \ln \sum_{n_{\mathrm{p}}} e^{\xi_{\mathrm{p}} n_{\mathrm{p}}}.$$

$$\bar{n}_{\mathrm{p}} = -\frac{\partial \Omega_{\mathrm{p}}}{\partial \mu} \quad \Rightarrow \begin{cases} \text{FD} \\ \text{BE} \end{cases}$$

Распределения БЭ и ФД даются из неравновесной энтропии:

14.1.3 Linear Response, FDT and Kubo Formula: Basics

(write main formulas)

14.1.4 Open Quantum Statistical Systems: Basics

Об уравнении Линдблада (??)

Энтропия замкнутой квантовой системы $S = -\operatorname{tr}\hat{\rho}\ln\hat{\rho}$ сохраняется. Прямым дифференцированием получаем $-\dot{S} = \operatorname{tr}\dot{\hat{\rho}}\ln\hat{\rho} + \operatorname{tr}\dot{\hat{\rho}}$. Подставляя в первое слагаемое $\dot{\hat{\rho}}$ из уравнения фон Неймана (2.12) и используя циклическую перестановку под знаком следа, получаем $\operatorname{tr}\hat{H}\hat{\rho}\ln\hat{\rho}$ - $-\operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{H}\ln\hat{\rho} = 0$. Второе слагаемое также равно нулю из-за нормированности матрицы плотности $\operatorname{tr}\hat{\rho} = 1$. Таким образом, энтропия замкнутой системы не возрастает $dS/dt = 0$, она не может прийти к равновесию. Выход из этого противоречия заключается в том, чтобы учесть, что замкнутых систем не бывает и рассмотреть открытую систему.

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H},\hat{\rho}] + \hat{\mathcal{L}}\hat{\rho} \qquad \text{(Lindblad)}$$

(?????)

14.1.5 Thermalization: Basics

Eigenstate thermalization hypothesis: Basics

Reminder: Ergodicity and chaos in classical mechanics

(??? first, I'll write theory about it)
Let us consider classical system described by a set of N canonically conjugated coordinates $\Gamma = \{q_1, p_1, ..., q_N, p_N\}$. During its time evolution the system moves in the 2^N dimensional phase space $\mathscr{S}$. The system is called ergodic if the time average of observable O is equivalent to microcanonical average,

$$\lim_{\mathcal{T}\to\infty}\frac{1}{\mathcal{T}}\int_0^{\mathcal{T}} dtO(\Gamma(t)) \equiv \frac{\int_{\Gamma_E} d\Gamma O(\Gamma)}{\int_{\Gamma_E} d\Gamma}$$

Here Γ_E denotes the subspace of $\mathscr{S}$ in which the constants of motion, e.g. energy, remain fixed. Although the ergodicity exists in many systems, there is a class of systems in which ergodicity breaks down. They are so-called the integrable models. The phonon modes in the perfect harmonic crystal are an example of such system. For the system close to integrable one, the ergodicity occurs in the limit $N \to \infty$ as follows from the Kolmogorov-Arnold-Moser theorem.

Another important concept related to the classical systems is chaod. A chaotic system is such that, if one starts to evolve it from two close initial conditions, after sufficiently long time these two states will be in very different places of the phase space. This implies a divergence of the neighboring trajectories in the phase space. This divergence is characterized by the Lyapunov exponents. We underline that ergodicity and chaos are not interchangeable notions. However, in the limit $N \to \infty$ the majority of classical systems are ergodic and chaotic. Ergodicity and chaos of a classical system allow its thermalization.

Eigenstate thermalization hypothesis

It can be formulated in the following form. The matrix element of some operator A can be written as

$$\langle a|A|b\rangle = \mathcal{A}(E)\delta_{ab} + e^{-S(E)/2}g_{ab}(E,\omega)$$

where $E = (E_a + E_b)/2$ and $\omega = E_a - E_b$, and $g_{ab}(E,\omega)$ is a bounded smooth function. The entropy is defined as

$$e^{S(E)} = E\sum_a \delta_\Gamma\left(E - E_a\right) = \frac{E}{\pi}\sum_a \frac{\Gamma}{\left(E - E_a\right)^2 + \Gamma^2}.$$

Here Γ is a small broadening of the many-particle levels E_a, making function $S(E)$ smeared and monotonous,

$$dS/dE \equiv 1/T > 0$$

The entropy $S(E)$ is an extensive quantity proportional to the number of degrees of freedom in the quantum system. We assume that the energy E changes slowly on the energy scale of the order of temperature T. We note that the statistical properties of $g_{ab}(E,\omega)$ resemble the random independent quantities from the Gaussian distribution.

ETH hypothesis implies the ergodicity

(?? see Burmistrov, I'll start with theory about it)

Thermalization in not spin chains

(?? is something known about it??)

14.1.6 Thermalization: Other Features

(overview of what is going on there???)

14.1.7 0,1,2,3 laws of thermodynamics and basic general properties

0 law of thermodynamics

Zeroth Law: If two systems, A and B, are each in equilibrium with a third body C, then they are also in equilibrium with each other.

1 law of thermodynamics

First Law: The amount of work required to change an isolated system from state 1 to state 2 is independent of how the work is performed.

2 law of thermodynamics

Second Law à la Kelvin: No process is possible whose sole effect is to extract heat from a hot reservoir and convert this entirely into work

Second Law à la Clausius: No process is possible whose sole effect is the transfer of heat from a colder to hotter body

(one can write books about it but actually it is now so important to know many details of it. see theoretical part for all interesting ideas about it)

3 law of thermodynamics

The second law only talks about entropy differences. We can see this in (4.10) where the entropy is defined with respect to some reference state. The third law, sometimes called Nernst's postulate, provides an absolute scale for the entropy. It is usually taken to be

$$\lim_{T\to 0} S(T) = 0$$

In fact we can relax this slightly to allow a finite entropy, but vanishing entropy density S/N. We know from the Boltzmann definition that, at $T = 0$, the entropy is simply the logarithm of the degeneracy of the ground state of the system. The third law really requires $S/N \to 0$ as $T \to 0$ and $N \to \infty$. This then says that the ground state entropy shouldn't grow extensively with N.

The third law doesn't quite have the same teeth as its predecessors. Each of the first three laws provided us with a new function of state of the system: the zeroth law gave us temperature; the first law energy; and the second law entropy. There is no such reward from the third law.

One immediate consequence of the third law is that heat capacities must also tend to zero as $T \to 0$. This follows from the equation (1.10)

$$S(B) - S(A) = \int_A^B dT \frac{C_V}{T}$$

Максимальная работа

Carnot cycle

(see note on thermodynamics for now, later I'll briefly add info about it)

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$Q_H = \int_A^B \bar{d}Q = -\int_A^B dW = \int_A^B pdV = \int_A^B \frac{Nk_BT_H}{V} dV = Nk_BT_H \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$Q_C = -Nk_BT_C \log\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$dE = -pdV$.
$dE = C_V dT$
$C_V = \frac{3}{2} Nk_B$,

$$C_V dT = -\frac{Nk_BT}{V} dV \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{T} = -\left(\frac{Nk_B}{C_V}\right)\frac{dV}{V}$$

$$TV^{2/3} = \text{ constant}$$

Максимальная работа, производимая телом, находящимся во внешней среде

Термодинамические неравенства

Зависимость термодинамических величин от числа частиц

Равновесие тела во внешнем поле

Термодинамические соотношения в релятивистской области

Адиабатический процесс

14.1.8 Eigenstate thermalization hypothesis

14.1.9 Parameters and potentials for specific models

Special constructions of entropy

On the entropy density, $s \equiv S/V$ and the effective number of degrees of freedom in entropy

(here is in the context of cosmology, maybe it is used somewhere else also (????))

$$s = \frac{\rho + P}{T}.$$

(??)

Total entropy density for a collection of different particle species is

$$s = \sum_i \frac{\rho_i + P_i}{T_i} \equiv \frac{2\pi^2}{45} g_{\star S}(T) T^3,$$

where we have defined the effective number of degrees of freedom in entropy,

$$g_{\star S}(T) = g^{th}_{\star S}(T) + g^{dec}_{\star S}(T).$$

In thermal equilibrium $g^{th}_{\star S}(T) = g^{th}_{\star}(T)$. However, given that $s_i \propto T_i^3$, for decoupled species

$$g^{dec}_{\star S}(T) \equiv \sum_{i=b} g_i \left(\frac{T_i}{T}\right)^3 + \frac{7}{8} \sum_{i=f} g_i \left(\frac{T_i}{T}\right)^3 \neq g^{dec}_{\star}(T).$$

(????)

(!!тут раскрою мысль, зачем нужна такая конструкция!!!)

Это нужно в космологии (??? укажу, почему??)

Параметрах для электричества и магнетизма (???)

Намагниченность, восприимчивость

$$\begin{aligned} dU &= TdS - mdB \\ dF &= -SdT - mdB \qquad \Rightarrow \\ M &= \frac{m}{V} = -\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial B}\bigg|_T \end{aligned}$$

(??? для спиновых моделей как определять восприимчивость?)

Пока вроде как нужно считать Z, потом считать f, потом считать производную - получаем намагниченность, и еще производную - получаем восприимчивость.

(как это сделать - см. Такахаши пример)

(в ЛШ фигня написана (про вычисление намагниченности), вообще ничего не понять про это!потом перепишу нормально, когда сам пойму)

О параметрах для механики сплошных сред (???)

Квадрат скорости звука:

$$u^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S$$

Потенциалы для других типичных моделей

Потенциалы для вращающихся тел

(мб потом во 2ю 1ю перенесу, если не решаешь такую задачу, то можно и не думать вообще про это)

$$E'(p,q) = E(p,q) - \mathbf{\Omega M}(p,q)$$

$$\frac{\partial E'(p,q)}{\partial \mathbf{\Omega}} = -\mathbf{M}(p,q).$$

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial \mathbf{\Omega}}\right)_S = -\mathbf{M}$$

$$dE' = TdS - \mathbf{M}d\mathbf{\Omega}$$

$F' = E' - TS$

$$dF' = -SdT - \mathbf{M}d\mathbf{\Omega}$$

$$E' = E - \mathbf{M\Omega}$$

$$dE = TdS + \mathbf{\Omega}d\mathbf{M}. \qquad F = E - TS$$
$$dF = -SdT + \mathbf{\Omega}d\mathbf{M}.$$

14.2 Details of Typical Statistical Models

14.2.1 Boltzmann gases: details and other models

Основные формулы по Михеенкову (???)

(странные формулы, которые я не понимаю, потому что они не нужны и нужно теорию переучивать)

$$\Gamma(E) = \int d\Gamma_\alpha \theta\left(E - E_\alpha\right) = \frac{1}{N!}\int \prod_{i=1}^{N} \frac{d^3 r_i d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} \theta\left(E - \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}\right)$$

$$J_{3N}(E) = V_{3N}(P) = \int d^{3N}p\theta\left(P^2 - \sum_{i=1}^{N} p_i^2\right)$$

$$\sigma(E) = \ln\Gamma(E) = N\ln\left[\frac{Ve}{N(2\pi\hbar)^3}\left(\frac{4\pi emE}{3N}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

Но мы знаем, что $\frac{1}{\tau} = \frac{d\sigma}{dE} = \frac{3N}{2E}, \quad \tau = \frac{2E}{3N}$.
Видим, что статистическая температура - это и термодинамическая температура.

$$\frac{d^2\sigma}{dE^2} = -\frac{3N}{2E^2}$$

14.2.2 Quantum gases: details and other models

Exact formulas for quantum gases

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\mathrm{q}}^{d/2} &= (kT)^{d/2}\Gamma(1+d/2)e^{\mu/kT} && \text{Maxwell} \\ &= -(kT)^{d/2}\Gamma(1+d/2)\,\mathrm{Li}_{d/2}\left(-e^{\mu/kT}\right) && \text{Fermi} \\ &= (kT)^{d/2}\Gamma(1+d/2)\,\mathrm{Li}_{d/2}\left(e^{\mu/kT}\right) && \text{Bose.}\end{aligned} \tag{14}$$

$$\mu^* = \mu/\varepsilon_{\mathrm{q}} \tag{15}$$

$$\tau = kT/\varepsilon_{\mathrm{q}} \tag{16}$$

$z(\tau) = e^{\mu^*(\tau)/\tau}$.

$$\begin{aligned}\tau^{-d/2} &= \Gamma(1+d/2)z(\tau) && \text{Maxwell} \\ &= -\Gamma(1+d/2)\,\mathrm{Li}_{d/2}(-z(\tau)) && \text{Fermi} \\ &= \Gamma(1+d/2)\,\mathrm{Li}_{d/2}(z(\tau)) && \text{Bose}\end{aligned} \tag{17}$$

$$z(\tau) = \frac{1}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{-d/2} \qquad \text{Maxwell} \tag{18}$$

$$= -\,\mathrm{Li}_{d/2}^{-1}\left[\frac{-1}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{-d/2}\right] \qquad \text{Fermi} \tag{19}$$

$$= +\,\mathrm{Li}_{d/2}^{-1}\left[\frac{1}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{-d/2}\right] \qquad \text{Bose} \tag{20}$$

$$\mu^*(\tau) = \tau\ln\left\{\frac{1}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{-d/2}\right\} \qquad \text{Maxwell} \tag{21}$$

$$= \tau\ln\left\{-\,\mathrm{Li}_{d/2}^{-1}\left[\frac{-1}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{-d/2}\right]\right\} \qquad \text{Fermi} \tag{22}$$

$$= \tau\ln\left\{+\,\mathrm{Li}_{d/2}^{-1}\left[\frac{1}{\Gamma(1+d/2)}\tau^{-d/2}\right]\right\} \qquad \text{Bose.} \tag{23}$$

Relativistic gases

$$E = \sqrt{\hbar^2k^2c^2 + m^2c^4}$$

$$g(E) = \frac{VE}{2\pi^2\hbar^3c^3}\sqrt{E^2 - m^2c^4}$$

$$g(E) = \frac{VE^2}{2\pi^2\hbar^3c^3}$$

(I'll add properties later, also from note on cosmology)
(see Landsberg's book)

Dipolar quantum gases

(there is a special article about it)

14.2.3 Plasma: basic models

(details - kinetics or condensed matter)

78. **Термодинамические величины классической плазмы**

79. **Метод корреляционных функций**

80. Термодинамические величины вырожденной плазмы

14.2.4 Condensed matter at $T \neq 0$: Typical Methods and Models

(approximately the same is in the note on cond matter!!)

Задача 35 ЛШ (!?!?!?)

(впишу ее, там суть этого метода приведена, нужно подумать еще)

15 Overview of Numerical Methods in Statistical Physics

15.0.1 Monte Carlo simulations (??)

(пока не актуально, но когда-то в жизни мб дойду до этого)

Теория

• At heart, lattice models like the Ising model don't have time dependence. The Hamiltonian is not the generator of time translation as in Hamiltonian mechanics; all it does is assign energies to configurations. (One can change this by specifying a Poisson bracket/commutator structure, e.g. the standard angular momentum relations for the $O(n)$ model, but this is an additional layer of structure.)

• In thermal equilibrium, these configuration energies correspond to probabilities, but the model says nothing about how equilibrium is physically approached, or how the system evolves between states over time. However, most of the quantities we are concerned about, such as critical exponents, are independent of such details.

• Thus, when simulating the system, we are free to substitute any dynamics we want, no matter how realistic, as long as the resulting probability distribution is correct. We can think of a simulation as simply a way to sample from the canonical ensemble.

• One simple example of such an algorithm for the Ising model is as follows.

• At each step, pick a random spin i.

• Compute the energies $E_{\pm}$for $m_i = \pm 1$, holding all other spins fixed.

• Assign i to be spin up or down, with probability $p_{\pm} = e^{-\beta E_{\pm}} / \left(e^{-\beta E_{+}} + e^{-\beta E_{-}}\right)$.

Below, we will develop a theory that explains why this algorithm works correctly.

All of the algorithms we will consider will be Markov chains.

• A Markov chain is a stochastic process which, at each time step, randomly evolves the state of the system in a way that only depends on the current state. Thus, a Markov chain can be represented by a matrix whose elements $P_{\beta\alpha}$ represent the probability of a transition $\alpha \to \beta$.

• If the probabilities of occupancy of the states are ρ_α, then after a timestep,

$$\rho'_\beta = \sum_\alpha P_{\beta\alpha}\rho_\alpha$$

For the new probabilities to make sense, we require

$$0 \leq P_{\beta\alpha} \leq 1, \quad \sum_\beta P_{\beta\alpha} = 1$$

These enforce positivity and normalization of probability, respectively.

• Note that P is generally not symmetric, so we cannot just apply, e.g. the spectral theorem. For each distinct eigenvalue λ (defined as the diagonal elements in Jordan normal form), there is at least one corresponding right eigenvector and left eigenvector. However, these eigenvectors generally will not coincide, nor will there be a complete basis of eigenvectors.

• Note that normalization of probability tells us there is a left eigenvector with eigenvalue 1, namely $(1, 1, ..., 1)$. Thus, there exists at least one right eigenvector with eigenvalue 1.

• In addition, any right eigenvector $\boldsymbol{\rho}$ with eigenvalue $\lambda \neq 1$ must have components that sum to zero. To see this, note that

$$\lambda \sum_{\beta} \rho_\beta = \sum_{\alpha,\beta} P_{\beta\alpha}\rho_\alpha = \sum_{\alpha} \rho_\alpha$$

where we again used normalization of probability.

• We would like to ensure that our simulation reaches a unique stationary probability distribution, but this requires imposing more conditions. For example, the Markov chain might have totally disconnected components. A more subtle issue is that it may have deterministic cycles, like $\alpha \to \beta \to \gamma \to \alpha$, through which probability continually shuffles.

• To prevent these issues, we restrict to ergodic Markov chains, defined as Markov chains which do not have cycles, and which are irreducible, meaning that one can get from any state to any other in a finite sequence of moves. This definition is suited for what we will need below, but other definitions are used in physics and mathematics.

Note. Monte Carlo methods are used in many other fields. A more general sense of "Monte Carlo" is simply that of sampling from a given probability distribution. These distributions in general don't have the nice structure above, so other ideas are necessary.

It is easy and fast to sample from a uniform distribution, using a standard pseudorandom number generator. This leads to a trivial way to sample from an arbitrary one-dimensional distribution if its inverse cdf is known: we simply sample the percentile rank (in $[0, 1]$) and apply the inverse cdf function. However, evaluating the cdf is often intractable analytically - and if we could do it easily numerically, we probably wouldn't need to be doing Monte Carlo in the first place. Furthermore, it's not clear how this extends to higher-dimensional distributions.

A better, but still simple idea is von Neumann's accept-reject method. Suppose that the distribution is bounded between $x_{\min}$ and $x_{\max}$, and the probability density has a maximal value $f_{\max}$. Then we draw a number x uniformly in $[x_{\min}, x_{\max}]$, then accept it with probability $f(x)/f_{\max}$. Intuitively, this works because we can think of drawing the graph of the distribution on a piece of paper, and throwing darts at that piece of paper. It also clearly works for higher-dimensional distributions. However, it can be inefficient if there are too many rejections, which occurs for sharply peaked functions. The method can be refined by drawing from any distribution which bounds the desired distribution more closely.

Note. In general, Monte Carlo methods are better when dealing with high-dimensional distributions. If N describes the total computation time, the error of Monte Carlo methods falls as $1/\sqrt{N}$. A one-dimensional integral can be computed with the trapezoidal rule with error improving as $1/N^2$, but a d-dimensional integral has error improving as $1/N^{2/d}$, which is less efficient than Monte Carlo for high d. For lattice models we are always working with d large, in fact thermodynamically large. Monte Carlo is also very useful in particle physics, where it is used to simulate particle collisions and their subsequent detection; these are physical processes involving a large number of random choices.

15.0.2 Other Numerical Methods for Spin Chains: Main Ideas (??)

(потом подумаю про это, пока теор методов итак хватает, а на это нет времени. see tensors.net. добавлю потом коды)

Exact diagonalization (!!!???)

This short example code demonstrates the proper use of the standard sparse eigensolver 'eigs' built into MATLAB/Julia (which utilise ARPACK) to compute the exact ground and/or select excited states of a quantum many-body system described by a local Hamiltonian.

(очень типичный вопрос, напишу потом!!!!)

Density matrix renormalization group (DMRG)

It is widely used and powerful method for the study of quantum systems on D=1 dimensional lattices and small-width D=2 dimensional lattices. Our code implements DMRG for finite systems with open boundary conditions, following closely the original implementation of White. Two versions are presented: one for matrix product operator (MPO) Hamiltonians and the other for local Hamiltonians written as a sum of two-body terms.

Time evolving block decimation (TEBD) for matrix product states (MPS)

method for implementing real or imaginary time evolution of matrix product states (MPS), based on a suzuki-trotter decomposition of a local Hamiltonian. Our code, which follows closely the original proposal of Vidal, demonstrates the use of imaginary time evolution to find the ground state of an infinite (translation-invariant) quantum system in D=1 dimensions.

TEBD for infinite projected entangled pair states (iPEPS)

powerful algorithm for finding ground states of local Hamiltonians on lattices in D=2 dimensions via imaginary time evolution. Our code follows much of the original proposal, but makes use of the corner transfer matrix (CTM) approach to contract the iPEPS and utilizes some refinements introduced in the appendix of this reference.

Multi-scale entanglement renormalization ansatz (MERA)

tensor network ansatz particularly well-suited to the study of quantum critical systems. Our code implements variational energy minimization to optimize a scale-invariant MERA for the ground state of a quantum critical system in D=1 dimensions, following closely the method presented here while also incorporating some of the later improvements detailed here.

Boundary MERA

extension of the MERA approach for semi-infinite chains, useful for computing boundary conformal data from critical systems. Our code follows much of the methods introduced in the original boundary MERA manuscript, but is based on the version of boundary MERA introduced here. This code could be extended to more general impurity or interface systems as discussed here.

Tensor Renormalization Group (TRG)

method for contracting the partition function of a 2D classical system or the Euclidean path integral of a 1D quantum system. Although ultimately equivalent to the original proposal of Levin, our code utilizes optimized isometries rather than the SVD to contract the network, as discussed here.

Tensor Network Renormalization (TNR)

upgraded version of the tensor renormalization approach which makes use of disentanglers to achieve a computationally scalable coarse-graining step for 2D classical or 1D quantum systems at a critical point. Our code uses methods introduced in original manuscript in conjunction with some of the later refinements introduced here. Also demonstrated is the construction of MERA from TNR, and the extraction of conformal data using TNR.

16 Other methods and models

16.1 Other thermodynamic, gas phenomena

16.1.1 Molecular kinetic theory

(for more details see the note on thermodynamics)

Counting collisions

(see section of problems or books for now)

16.1.2 Reactions, Ionization, Dissociation

Описание химических реакций в двух словах (??)

$$\mu_1 + \mu_2 = \mu_3 + \mu_4.$$

$$\mu = \varepsilon_0 + T \ln \frac{N}{g_0 V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2}$$

Или $\mu = \varepsilon_0 + T \ln \left(\frac{N}{VT^{3/2}} \right) - \zeta_{\text{пост}}\, T$, где т.н. постоянная Тетроде: $\zeta_{\text{пост}} = \ln \left[\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} g_0 \right]$.

$$\mu_i = -T \ln \left(V/N_i \right) + \varphi_i$$

Константа химического равновесия:

$$K_V(T) = \exp \left(- \sum_i v_i \mu_i / T \right)$$

Число частиц можно достать из уравнения Больцмана:
(напишу потом, я пока это в контексте космологии изучал, так что пока об этом у меня только в космологии)

О диссоциации (??)

Об ионизации (??)

Формула Саха
(допишу абзац про модели в космологии, приведу графики.)
(там на самом деле целая профессиональная сфера деятельности - задачи про ионизации и особые с ней модели. мб потом порешаю что-то, пока на минимальном уровне прошел и хватит.)

Диссоциация двухатомного больцмановского газа

Диссоциация двухатомного газа $a_2 \rightleftarrows 2a$ имеет равновесие при $\mu_2 = 2\mu_1$, где индекс 2 относится к a_2, а индекс 1 к a. С помощью (7.31) запишем условие равновесия

$$\varepsilon_{02} + T \ln \frac{N_2}{V} - c_{V2} T \ln T - \zeta_2 T = 2\varepsilon_{01} + 2T \ln \frac{N_1}{V} - 2c_{V1} T \ln T - 2\zeta_1 T$$

Введем энергию диссоциации: $D = 2\varepsilon_{01} - \varepsilon_{02}, c_{V1} = 3/2, c_{V2} = 7/2$, полное число недиссоциированных атомов: $N_0 = N_2 + N_1/2$ и степень диссоциации газа: $\alpha = N_1/2N_0, m_2 = 2m_1 = 2m$. Химические постоянные реагентов равны

$$2\zeta_1 = \ln\left[g_{01}^2\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^3\right], \qquad \zeta_2 = \ln\left[g_{02}\left(\frac{m}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\cdot\frac{2I}{\hbar^2}\cdot\frac{1}{\hbar\omega}\right].$$

Из (7.50) получаем условие равновесия:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{g_{01}^2}{g_{02}}\frac{m^{3/2}\hbar^3\omega}{\pi^{3/2}I\cdot 64}\frac{V}{N_0}\frac{1}{\sqrt{T}}e^{-\frac{D}{T}}$$

где введено обозначение $\frac{g_{01}^2}{g_{02}}\frac{m^{3/2}\hbar^3\omega}{\pi^{3/2}I\cdot 64}\frac{V}{N_0}\frac{1}{\sqrt{T}} = G(T)$. Предэкспоненциальный множитель $G \approx T_{\text{кол}}\,T_{\text{вр}}\,/\left(T_{\text{выр}}^{3/2}\,T^{1/2}\right) \approx 10^5$ в (7.52) огромен, поскольку характерные температуры для газовой реакции диссоциации порядка $T_{\text{выр}} \approx 10^{-2}K, T \approx 10^4 K, T_{\text{кол}} \approx 10^3 K, T_{\text{вр}} \approx 10K$. Таким образом, так же как и ионизация, диссоциация начинается значительно раньше, чем достигается температура диссоциации: $T_D \approx D/\ln \mathrm{G}(D), T_D \ll D$.

(!!!think about it!!!)

Теплота химической реакции

Химические превращения - это равновесные состояния в системах с переменным составом реагентов и процессы вблизи этого равновесия. Это и химические реакции, ионизация, диссоциация, и фазовые превращения. Обозначим, как и ранее, через ε_{0i} энергию основного электронного состояния i-го реагента. Введем теплоту реакции q_0 при нулевой температуре:

$$q_0 = -\sum_i v_i\varepsilon_{0i}$$

Например, для реакции распада $a \to$ b+c+... величина q_0- это энергия связи реагента a.

При протекании химической реакции выделяется ($q < 0$, экзотермическая реакция) или поглощается ($q > 0$, эндотермическая реакция) тепло. Пусть реакция протекает при постоянных T, V. Если в такой слегка неравновесной реагирующей смеси происходит δN элементарных актов реакции $\sum_i v_i a_i = 0$, то в ней выделяется количество тепла: $\delta Q = q\cdot\delta N$. Таким образом, величина q есть теплота реакции в расчете на один элементарный акт. Химическая реакция - это неравновесный процесс, и изменение энтропии в этом процессе равно $\delta S = \delta Q/T$.

При постоянных T, V выделение тепла в реакции изменяет только внутреннюю энергию $\delta Q = \delta E$. Используя формулу Гиббса-Гельмгольца (4.38), получаем

$$\delta Q = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{\delta F}{T}$$

Изменение свободной энергии в δN актах реакции равно $\delta F = -\delta n\sum_i v_i\mu_i$, так что теплота реакции равна

$$q = T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{\sum_i v_i\mu_i}{T}$$

Вспоминая, что $\mu_i = -T\ln(V/N_i) + \varphi_i$ и константа химического равновесия $K_V(T) = \exp\left(-\sum_i v_i\mu_i/T\right)$, получаем

$$q = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K_V(T)$$

Если температура так высока, что теплоемкости можно считать постоянными, то $E = \sum_i N_i \left(c_{Vi} T + \varepsilon_{0i}\right)$. Таким образом $\delta Q = -\delta n \sum_i v_i \left(c_{Vi} T + \varepsilon_{0i}\right)$ и выражение (7.56) для теплоты реакции q упрощается:

$$q = -\sum_i v_i \left(c_{Vi} T + \varepsilon_{0i}\right)$$

При нулевой температуре это выражение переходит в (7.53). Из (7.43) видно, что если $q > 0$ (эндотермическая реакция), то с ростом температуры T константа равновесия реакции $K_V(T)$ падает. Равновесие сдвигается в сторону образования продуктов реакции. При $q < 0$ (экзотермическая реакция) с увеличением температуры T константа равновесия реакции $K_V(T)$ растет. Равновесие сдвигается в сторону образования исходных веществ.

Реакции частиц в ранней Вселнной в двух словах

$$\mu_1 + \mu_2 = \mu_3 + \mu_4.$$
$$\mu_\gamma = 0$$
$$\mu_{\bar{X}} = -\mu_X$$

Primordial Neutrino Decoupling

Primordial Electron-Positron Annihilation

16.1.3 Solutions

(ЛЛ5, скорее всего что-то умное написал)

85. Системы с различными частицами

86. Правило фаз

87. Слабые растворы

88. Осмотическое давление

89. Соприкосновение фаз растворителя

90. Равновесие по отношению к растворенному веществу

91. Выделение тепла и изменение объема при растворении

92. Растворы сильных электролитов

93. Смесь идеальных газов

94. Смесь изотопов

95. Давление пара над концентрированным раствором

96. Термодинамические неравенства в растворах

97. Кривые равновесия

98. Примеры диаграмм состояния

99. Пересечение особых кривых поверхности равновесия 100. Газ и жидкость

16.1.4 Chemical Reactions

(лл5 пока)
(см. ЛЛ5, а также методичку Г. А. Миронова, Н. Н. Брандт, А. М. Салецкий Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах, там в конце заадчи решены. возможно, начну писать про это в записи по термодинамике)

101. Условие химического равновесия

102. Закон действующих масс

103. Теплота реакции

104. Ионизационное равновесие

105. Равновесие по отношению к образованию пар

16.1.5 High Densities, Stellar Matter, Planets

(проработаю потом)

106. Уравнение состояния вещества при больших плотностях

107. Равновесие тел с большой массой

108. Энергия гравитирующего тела

109. Равновесие нейтронной сферы

White Dwarfs and the Chandrasekhar limit by Tong

$$E_{\text{grav}} = -\frac{3}{5}\frac{G_N M^2}{R}$$

In the problem set, you will minimise $E_{\text{grav}} + E_{\text{kinetic}}$,

$$R \sim M^{-1/3}$$

This is unusual. Normally if you throw some stuff on a pile, the pile gets bigger. Not so for stars supported by degeneracy pressure. The increased gravitational attraction wins and causes them to shrink.

$$g(E) = \frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3}\left(E^2 - \frac{m^2c^4}{2} + ...\right)$$

$$E_{\text{kinetic}} = \frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3}\left(\frac{1}{4}E_F^4 - \frac{m^2c^4}{4}E_F^2 + ...\right)$$

$$N = \frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3}\left(\frac{1}{3}E_F^3 - \frac{m^2c^4}{2}E_F + ...\right)$$

$$E_{\text{kinetic}} + E_{\text{grav}} = \left[\frac{3\hbar c}{4}\left(\frac{9\pi M^4}{4m_p^4}\right)^{1/3} - \frac{3}{5}G_N M^2\right]\frac{1}{R} + \mathcal{O}(R)$$

when the mass exceeds the Chandrasekhar limit, $M > M_C$. Neglecting factors of 2 and π, this limit is

$$M_C \sim \left(\frac{\hbar c}{G_N}\right)^{3/2}\frac{1}{m_p^2}$$

This is roughly 1.5 times the mass of the Sun. Stars that exceed this bound will not end their life as white dwarfs. Their collapse may ultimately be stopped by degeneracy pressure of neutrons so that they form a neutron star. Or it may not be stopped at all in which case they form a black hole.

(???????????)

Об атмосфере планет

Статистсумма для классического идеального газа, окружающего планету массы M с радиусом R. находится через потенциальную энергию $E_{\text{п}}$ отдельной молекулы в гравитационном поле:

$$E_{\text{п}} = -\gamma\frac{mM}{r}, \quad R \leqslant r < \infty$$

$$Z(T) = \int_R^\infty \exp\left(\gamma\frac{mM}{rkT}\right)4\pi r^2 dr$$

$Z(T)$ расходится, что означает, что состояние термодинамического равновесия для рассматриваемой системы невозможно.

(??? и какой вывод? статфиз не применим вообще для планет?)

16.1.6 Solar Systems, Galaxies, Universe

(см. пока запись по космологии)

4. Притяжение звезд друг к другу

Получим стационарное распределение $W(\mathbf{F})$ для силы $\mathbf{F}$, которая действует, например, на Солнце вследствие притяжения со стороны окружающих звезд различной массы [3]. Эта задача впервые была решена норвежским физиком Хольцмарком (Johan Peter Holtsmark) в 1919 году. Будем предполагать, что Солнце находится в начале координат. Опишем вокруг Солнца сферу радиуса R, которая содержит N звезд. Сила гравитационного притяжения, действующая на Солнце со стороны этих звезд, имеет вид

$$\mathbf{F} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}\left(\mathbf{r}_i\right) = Gm \sum_{i=1}^{N} \frac{M_i \mathbf{r}_i}{\left|\mathbf{r}_i\right|^3} \tag{25}$$

Здесь G - гравитационная постоянная, m - масса Солнца, M_i - масса i-й звезды с координатой $\mathbf{r}_i$. При этом $R \to \infty$, $N \to \infty$, но плотность звезд $n = N/\left(4\pi R^3/3\right)$ постоянна. Такой предельный переход справедлив, когда основная часть силы создается ближайшими к Солнцу звездами.

Рассмотрим распределение вероятностей $W_N(\mathbf{F})$ того, что

$$\mathbf{F}_0 - \delta\mathbf{F}_0/2 < \mathbf{F} < \mathbf{F}_0 + \delta\mathbf{F}_0/2.$$

Согласно (9) получаем

$$W_N(\mathbf{F}) = \frac{1}{8\pi^3} \int \exp\{-i\rho\mathbf{F}\} A_N(\boldsymbol{\rho}) d\rho \tag{26}$$

Здесь согласно (8) имеем

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \iint \ldots \prod_{i=1}^{N} \sum_{M_i - 0}^{\infty} w\left(\mathbf{r}_i, M_i\right) d\mathbf{r}_i \exp\left(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}\left(\mathbf{r}_i\right)\right) \tag{27}$$

Мы учли в (27), что звезды имеют различные массы, так что величина $w\left(\mathbf{r}_i, M_i\right)$ определяет вероятность, что i-я звезда находится в точке $\mathbf{r}_i$ и имеет массу M_i. Выше предполагалось, что плотность звезд n постоянна. Поэтому вероятность $w\left(\mathbf{r}_i, M_i\right)$ можно считать не зависящей от ее положения $\mathbf{r}_i$ и обратно пропорциональной объему сферы радиуса R. Тогда запишем ее в виде $w\left(\mathbf{r}_i, M_i\right) = \left(4\pi R^3/3\right)^{-1} w\left(M_i\right)$. Здесь величина $W\left(M_i\right)$ определяет вероятность, с которой встречаются звезды различной массы. Из (27) находим

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \left\{ \frac{3}{4\pi R^3} \int_{r=0}^{R} d\mathbf{r} \int_{M-0}^{\infty} dM \cdot w(M) \exp(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}(\mathbf{r}))_i \right\}^N;$$
$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -mMG\mathbf{r}/r^3.$$

Найдем предел $A_N(\mathbf{p})$ при $N \to \infty$. Перепишем (28) в виде

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \left\{ \frac{3}{4\pi R^3} \int_{r=0}^{R} d\mathbf{r} \int_{M-0}^{\infty} dM \cdot w(M) \exp(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}(\mathbf{r})) \right\}^{4\pi R^3 n/3} \tag{29}$$

По определению вероятности распределения масс $w(M)$ имеем

$$\frac{3}{4\pi R^3} \int_{r=0}^{R} d\mathbf{r} \int_{M=0}^{\infty} dM \cdot w(M) = 1 \tag{30}$$

С учетом (30) выражение (29) можно переписать в тождественной форме (добавили и вычли единицу):

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \left\{ 1 - \frac{3}{4\pi R^3} \int_{r=0}^{R} d\mathbf{r} \int_{M-0}^{\infty} dM \cdot w(M) \{1 - \exp(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}(\mathbf{r}))\} \right\}^{4\pi R^3 n/3}$$

Интеграл является сходящимся, поэтому верхний предел в этом соотношении можно заменить на $R \to \infty$:

$$A_N(\rho) = \left\{1 - \frac{3}{4\pi R^3}\int_0^\infty d\mathbf{r}\int_{M=0}^\infty dM \cdot w(M)\{1 - \exp(i\rho\mathbf{F}(\mathbf{r}))\}\right\}^{4\pi R^3 n/3}$$

При $R \to \infty$ в это выражение можно упростить:

$$\begin{aligned} A(\rho) &= \exp(-nC(\rho)) \\ C(\rho) &= \int_0^\infty d\mathbf{r}\int_{M=0}^\infty dM \cdot w(M)\left\{1 - \exp\left(imMG\mathbf{p}/r^3\right)\right\} \end{aligned} \tag{31}$$

Заменяем переменную интегрирования $\mathbf{r} = \sqrt{mMG}\mathbf{u}$. Из (31) находим

$$C(\rho) = (mG)^{3/2}\left\langle M^{3/2}\right\rangle\int_0^\infty d\mathbf{u}\left\{1 - \exp\left(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{u}/u^3\right)\right\} \tag{32}$$

Здесь величина $\left\langle M^{3/2}\right\rangle$ характеризует среднюю массу звезды. Интегрируем (32) по углу вектора $\boldsymbol{\rho}$:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty u^2 du\int_{-1}^1 2\pi dx\left\{1 - \exp\left(i\rho x/u^2\right)\right\} = \\ &= 4\pi\int_0^\infty u^2 du\left\{1 - \frac{u^2}{\rho}\sin\left(\frac{\rho}{u^2}\right)\right\} \end{aligned} \tag{33}$$

Замена переменной $\rho/u^2 = y$ в (33) приводит интеграл к виду

$$I = 2\pi\rho^{3/2}\int_0^\infty \frac{dy}{y^{7/2}}\{y - \sin y\} \tag{34}$$

Интегрирование по частям сводит интеграл (34) к виду

$$I = \frac{4\pi}{5}\rho^{3/2}\int_0^\infty \frac{dy}{y^{5/2}}\{1 - \cos y\} \tag{35}$$

Следующее интегрирование по частям приводит к интегралу

$$I = \frac{8\pi}{15}\rho^{3/2}\int_0^\infty \frac{dy}{y^{3/2}}\sin y \tag{36}$$

Третье интегрирование по частям позволяет вычислить интеграл аналитически:

$$I = \frac{16\pi}{15}\rho^{3/2}\int_0^\infty \frac{dy}{y^{1/2}}\cos y = \frac{32\pi}{15}\rho^{3/2}\int_0^\infty dz\cos\left(z^2\right) = \frac{4}{15}(2\pi\rho)^{3/2}$$

Итак,

$$C(\rho) = \frac{4}{15}(2\pi\rho mG)^{3/2}\left\langle M^{3/2}\right\rangle \tag{37}$$

Подставляя (37) в (31), находим

$$A(\rho) = \exp\left(-a\rho^{3/2}\right); \quad a \equiv \frac{4n}{15}(2\pi mG)^{3/2}\left\langle M^{3/2}\right\rangle \tag{38}$$

Подставляя (38) в (26), находим вероятность данной величины силы, действующей на Солнце со стороны звезд:

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{8\pi^3}\int \exp\left\{-i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F} - a\rho^{3/2}\right\} d\boldsymbol{\rho} \tag{39}$$

Интегрируя по углу вектора $\mathbf{F}$, получаем

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{2\pi^2 F}\int_0^\infty \exp\left\{-a\rho^{3/2}\right\}\sin(\rho F)\rho d\rho \tag{40}$$

Если теперь положить $\rho F = x$, то из (40) окончательно получаем

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{2\pi^2 F^3}\int_0^\infty \exp\left\{-a(x/F)^{3/2}\right\}\sin(x)xdx. \tag{41}$$

Перепишем это выражение, выразив силу F в виде $F = \beta a^{2/3}$:

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{2\pi^2 a^2\beta^3}\int_0^\infty \exp\left\{-(x/\beta)^{3/2}\right\}\sin(x)xdx \equiv \frac{H(\beta)}{4\pi a^2\beta^2} \tag{42}$$
$$H(\beta) = \frac{2}{\pi\beta}\int_0^\infty \exp\left\{-(x/\beta)^{3/2}\right\}\sin(x)xdx.$$

Далее определим

$$W(F) \equiv 4\pi F^2 W(\mathbf{F}) \tag{43}$$

Подставляя (42) в (43), находим окончательно:

$$W(F) \equiv \frac{H(\beta)}{a^{2/3}}. \qquad H(\beta) - \text{Holtzmark f.} \tag{44}$$

$$H(\beta) = \frac{4\beta^2}{3\pi}; \quad \beta \ll 1$$
$$H(\beta) = \frac{15}{8}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\beta^{5/2}}; \quad \beta \gg 1 \tag{45}$$

Подставляя второе соотношение (45) в (44) и используя (38), находим

$$w(F \to \infty) = \frac{2\pi(mMG)^{3/2}n}{F^{5/2}} \tag{46}$$

Таким образом, только для полей средней интенсивности функция Хольцмарка имеет заметную величину порядка единицы. Она мала как для слабых, так и для сильных полей. Выражение (42) имеет максимум при $\beta = 1.6$, равный 0.367.

Функция Хольцмарка справедлива в предположении случайного распределения звезд в соответствии с марковским приближением.

На рис. 1 представлена эта функция при различных значениях величины β.

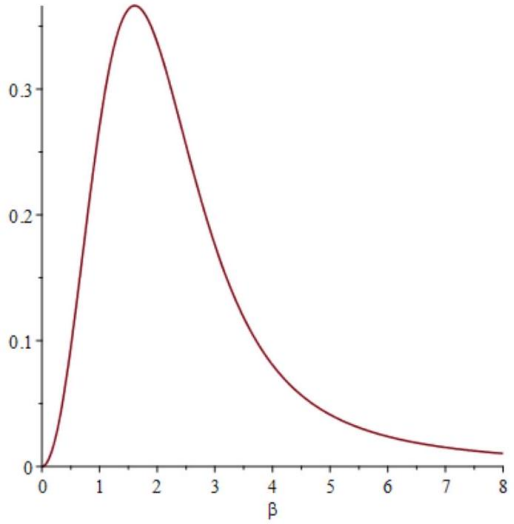


Рис. 1. Функция Хольцмарка (42)

Отметим определенный недостаток модели Хольцмарка, Если вычислять с этим распределением средний квадрат силы $\langle F^2 \rangle$, то он получится бесконечно большим, так как распределение Хольцмарка слишком медленно убывает на бесконечности: как $F^{-5/2}$. Это является следствием о полном беспорядке в распределении звезд.

Is statistical physics applied to the Universe?

(???? discuss it!!!)

Statistical in Cosmology

(???? discuss it!!!)

16.1.7 Real Gases: Other Equations of States

(я пока не знаю, какие используются, а какие очень не актуальные. потом допишу, если буду встречать.)

The Redlich-Kwong model

The Redlich-Kwong equation is another two-parameter equation that is used to model real gases. It is almost always more accurate than the van der Waals equation, and often more accurate than some equations with more than two parameters. The equation is

$$RT = \left(p + \frac{a}{\sqrt{T} V_\mathrm{m} \left(V_\mathrm{m} + b \right)} \right) \left(V_\mathrm{m} - b \right)$$

or alternatively:

$$p = \frac{RT}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_\mathrm{m} \left(V_\mathrm{m} + b \right)}$$

where a and b are two empirical parameters that are not the same parameters as in the van der Waals equation. These parameters can be determined:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_\mathrm{c}^{\frac{5}{2}}}{p_\mathrm{c}}$$
$$b = 0.08664 \frac{R T_\mathrm{c}}{p_\mathrm{c}}$$

The constants at critical point can be expressed as functions of the parameters a, b:

$$p_c = \frac{(\sqrt[3]{2} - 1)^{7/3}}{3^{1/3}} R^{1/3} \frac{a^{2/3}}{b^{5/3}}, \quad T_c = 3^{2/3} (\sqrt[3]{2} - 1)^{4/3} \left(\frac{a}{bR} \right)^{2/3}, \quad V_{m,c} = \frac{b}{\sqrt[3]{2} - 1}, \quad Z_c = \frac{1}{3}$$

Using $p_r = \frac{p}{p_\mathrm{c}}, V_r = \frac{V_\mathrm{m}}{V_\mathrm{m,c}}, T_r = \frac{T}{T_\mathrm{c}}$ the equation of state can be written in the reduced form:

$$p_r = \frac{3T_r}{V_r - b'} - \frac{1}{b' \sqrt{T_r} V_r \left(V_r + b' \right)} \text{ with } b' = \sqrt[3]{2} - 1 \approx 0.26$$

Berthelot and modified Berthelot model

The Berthelot equation (named after D. Berthelot) [1] is very rarely used,

$$p = \frac{RT}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{TV_\mathrm{m}^2}$$

but the modified version is somewhat more accurate

$$p = \frac{RT}{V_\mathrm{m}}\left[1 + \frac{9\frac{p}{p_\mathrm{c}}}{128\frac{T}{T_\mathrm{c}}}\left(1 - \frac{6}{\frac{T^2}{T_\mathrm{c}^2}}\right)\right]$$

Dieterici model

This model (named after C. Dietericic [2]) fell out of usage in recent years

$$p = \frac{RT}{V_\mathrm{m} - b}\exp\left(-\frac{a}{V_\mathrm{m}RT}\right)$$

with parameters a, b. These can be normalized by dividing with the critical point state [*note* 1 1]:

$$\tilde{p} = p\frac{(2be)^2}{a}; \quad \tilde{T} = T\frac{4bR}{a}; \quad \tilde{V}_m = V_m\frac{1}{2b}$$

which casts the equation into the reduced form: [3]

$$\tilde{p}\left(2\tilde{V}_m - 1\right) = \tilde{T}e^{2-\frac{2}{\tilde{T}\tilde{V}_m}}$$

Clausius model

The Clausius equation (named after Rudolf Clausius) is a very simple three-parameter equation used to model gases.

$$RT = \left(p + \frac{a}{T\left(V_\mathrm{m} + c\right)^2}\right)\left(V_\mathrm{m} - b\right)$$

or alternatively:

$$p = \frac{RT}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{T\left(V_\mathrm{m} + c\right)^2}$$

where

$$a = \frac{27R^2T_\mathrm{c}^3}{64p_\mathrm{c}}$$
$$b = V_\mathrm{c} - \frac{RT_\mathrm{c}}{4p_\mathrm{c}}$$
$$c = \frac{3RT_\mathrm{c}}{8p_\mathrm{c}} - V_\mathrm{c}$$

Peng-Robinson model

Peng-Robinson equation of state (named after D.-Y. Peng and D. B. Robinson [4]) has the interesting property being useful in modeling some liquids as well as real gases.

$$p = \frac{RT}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a(T)}{V_\mathrm{m}\left(V_\mathrm{m} + b\right) + b\left(V_\mathrm{m} - b\right)}$$

Wohl model

The Wohl equation (named after A. Woh [5]) is formulated in terms of critical values, making it useful when real gas constants are not available, but it cannot be used for high densities, as for example the critical isotherm shows a drastic decrease of pressure when the volume is contracted beyond the critical volume.

$$p = \frac{RT}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{TV_\mathrm{m}\left(V_\mathrm{m} - b\right)} + \frac{c}{T^2 V_\mathrm{m}^3}$$

or:

$$\left(p - \frac{c}{T^2 V_\mathrm{m}^3}\right)\left(V_\mathrm{m} - b\right) = RT - \frac{a}{TV_\mathrm{m}}$$

Isotherm (V/V$_0$− > p_r) at critical temperature for Wohl model, van der Waals

16.1.8 Magnetism: advanced properties of basic models

Typical phenomena of magnetism

Магнетизм в низкотемпературном приближении и сильных полях и эффект де Гааза–ван Альфена

Рассмотрим 2D электроны при $T = 0$. В магнитном поле N электронов газа распределены по уровням Ландау следующим образом. На уровнях $0, 1, 2, ..., j$ «сидит» по g_L электронов, а на последнем $j+1$-м уровне - оставшиеся $N - g_L(j+1)$ штук. Таким будет распределение электронов в интервале значений приложенного поля:

$$\frac{(j+1)}{B_0} < \frac{1}{\mathcal{B}} < \frac{(j+2)}{B_0},$$

$\mathcal{B}_0 = N\Phi_0/2S, S$ - площадь образца, $g_L = 2BS/\Phi_0$ - кратность вырождения уровня Ландау с учетом спина. Вычислим энергию основного состояния газа при $T = 0$:

$$E = g_L \sum_{k=0}^{j} \hbar\omega\left(k + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega\left(j + \frac{3}{2}\right)\left(N - g_L(j+1)\right) =$$
$$= 2N\mu_B\left[\frac{\mathcal{B}}{\mathcal{B}_0}\left(j + \frac{3}{2}\right) - \left(\frac{\mathcal{B}}{\mathcal{B}_0}\right)^2 (j+1)\left(\frac{j}{2} + 1\right)\right].$$

При нулевой температуре свободная энергия совпадает с внутренней $F = E - TS$, так что

$$M(\mathcal{B}) = -\partial E/\partial\mathcal{B} = N \cdot \frac{e\hbar}{mc} \cdot \left[(j+1)(j+2)\frac{\mathcal{B}}{\mathcal{B}_0} - j - \frac{3}{2}\right].$$

При изменении магнитного поля последний уровень Ландау постепенно заполняется, пока число j скачком не увеличится на единицу. В следующем по $j \to j+1$ интервале обратных полей повторяется точно такая же зависимость $M(\mathcal{B})$. Таким образом, магнитный момент M осциллирует в интервале $\pm N\mu_B$ с постоянным по обратному полю шагом:

$$\frac{1}{\mathcal{B}_0} = \frac{eS}{\pi\hbar cN} = \frac{\mu_B}{\varepsilon_F}.$$

Физический смысл осцилляций намагниченности связан с периодическим заполнением и опорожнением последнего по счёту заполняемого уровня Ландау. Чтобы эти осцилляции были выражены и не «размывались» температурными эффектами, необходимо, чтобы поле было квантующим, и электронный газ вырожденным: $T \ll \mu_B\mathcal{B} \ll \varepsilon_F$. Измеряя шаг осцилляций де Гааза-ван Альфена, можно судить о площади сечения поверхности Ферми.

Шаг осцилляций:

$$\Delta(1/B) = 2S/N\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{\Phi_0 m\varepsilon_F}$$

Proof: (???) Осцилляции де Гааза-ван Альфена происходят при целочисленных отношениях числа электронов N к кратности вырождения g_L, т. е. при $1/B = 2Sn/N\Phi_0$, $n = 1, 2, 3....$ Это значит, что шаг осцилляций по обратному полю равен $\Delta(1/B) = 2S/N\Phi_0$. Энергия Ферми находится из 2D-условия: $\pi p_F^2 = N(2\pi\hbar)^2/2S$ для «клеток» одночастичных состояний, получаем $\varepsilon_F = \frac{\pi\hbar^2}{m}\frac{N}{S}$. Видим, что шаг осцилляций де Гааза–ван Альфена очень мал.

(вставлю график. додумаю когда-то его, вечно с ним проблемы, непонтяно, что происхоидт вообще!)

О других моделях магнетизма

16.2 Kinetics: most well-known models

(гораздо подробнее - см. запись по кинетике)

16.2.1 Basic Laws of Kinetics

(см. пока запись по кинетике)

16.2.2 Some Special Nonequilibrium Models

(просто суть того, что тоже часто обсуждается. мб потом поменяю структуру, пока не выделяю эти темы.)

16.2.3 Diffusion: Special Well-known Models

(same in kinetics)

Features of diffusion

Диффузия невзаимодействующих непроницаемых частиц на прямой, закон $t^{(1/4)}$

(seems that this will be their law)

Вычисление Левитта.

(???)

Зависимость асимптотики на больших временах от начального распределения.

(some statements)

Время первого прохождения

Main featurs

(???)

Принцип отражения

распределение Леви

(???)

теорема Чанга-Феллера.

Статистики экстремумов гауссовых процессов.

Toy model и её физические реализации.

(??)

Точные результаты (по Monthus, le Doussal 2003).

Главная часть асимптотики в общем случае (по Huesler, Piterbarg 1999).

(??)

16.2.4 Replica Tricks, Special Distributions for Randomness, Random Processes

Replica: Модель случайных энергий (REM).

(write a sentence with the main idea, what are we doing and why?)
(now, overview of what is going on in replica tricks?)

Точное решение,

стандартное репличное решение,

«строгое репличное решение» Доценко.

Схемы нарушения репличной симметрии.

Обзорно: направленный полимер в 2D и распределение Трейси-Уидома.

Стохастическая теория экстремумов.

Основное состояние REM в низкотемпературной фазе.

Процесс Пуассона-Дирихле.

Концентрация свободной энергии, направленный полимер на дереве.

Распределение Гумбеля,

Распределение Вейбулла,

Распределение Фреше.

Случайные блуждания со степенным распределением длины шага. Распределение Леви.

Статистика величины гравитационного поля (распределение Хольцмарка)

(!!!delete all here, make it 1/2 of a page)

Статистика величины гравитационного поля (распределение Хольцмарка)

(!!!delete all here, make it 1/2 of a page)

Статистика величины гравитационного поля (распределение Хольцмарка)

(!!!delete all here, make it 1/2 of a page)

1. Марковское приближение

Запишем положение частицы $\mathbf{R}$ после N перемещений: $\mathbf{R} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i$. Здесь $\mathbf{r}_i$ обозначают различные перемещения. Обозначим через $w(\mathbf{r}_i)\, d\mathbf{r}_i$ вероятность того, что перемещение этой i-й частицы находится в интервале $[\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i + d\mathbf{r}_i]$. Далее введем силу $\mathbf{F}(\mathbf{r}_i)$, действующую со стороны i-й частицы на фиксированную частицу, которую мы помещаем для определенности в начале координат. Суммарная сила, действующая на эту частицу со стороны всех остальных частиц, равна $\mathbf{F} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}(\mathbf{r}_i)$. Задача заключается в следующем: какова вероятность, что эта сила находится в интервале

$$\mathbf{F}_0 - \delta\mathbf{F}_0/2 < \mathbf{F} < \mathbf{F}_0 + \delta\mathbf{F}_0/2 \tag{1}$$

Здесь $\mathbf{F}_0$ - некоторое наперед заданное значение силы $\mathbf{F}$.

$$W_N(\mathbf{F}_0)\, d\mathbf{F}_0 = \iint \ldots \prod_{i=1}^{N} w(\mathbf{r}_i)\, d\mathbf{r}_i \tag{2}$$

$$\Delta\left(\mathbf{r}_1\cdot\mathbf{r}_2...\mathbf{r}_N\right)=\left\{\begin{array}{ll}1, & \text{выполняется условие (1)}\\ 0, & \text{не выполняется условие (1)}\end{array}\right. \tag{3}$$

$$W_N\left(\mathbf{F}_0\right)d\mathbf{F}_0=\iint ...\Delta\left(\mathbf{r}_1\cdot\mathbf{r}_2...\mathbf{r}_N\right)\prod_{i=1}^{N}w\left(\mathbf{r}_i\right)d\mathbf{r}_i \tag{4}$$

$$\Delta=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin(\alpha\rho)}{\rho}\exp(i\gamma\rho)d\rho=\left\{\begin{array}{ll}1, & -\alpha<\gamma<\alpha;\\ 0, & \text{в остальных случаях.}\end{array}\right. \tag{5}$$

$$\alpha_k=dF_{0k}/2,\quad \gamma_k=F_k-F_{k0}=\sum_{i=1}^{N}F_k\left(\mathbf{r}_i\right)-F_{0k};\quad k=x,y,z \tag{6}$$

$$\begin{aligned}&W_N\left(\mathbf{F}_0\right)d\mathbf{F}_0=\\&=\frac{d\mathbf{F}_0}{8\pi^3}\iint ...\exp\left\{i\boldsymbol{\rho}\left(\sum_{i=1}^{N}\mathbf{F}\left(\mathbf{r}_i\right)-\mathbf{F}_0\right)\right\}d\boldsymbol{\rho}\prod_{i=1}^{N}w\left(\mathbf{r}_i\right)d\mathbf{r}_i.\end{aligned} \tag{7}$$

$$A_N(\boldsymbol{\rho}):=\iint ...\prod_{i=1}^{N}w\left(\mathbf{r}_i\right)d\mathbf{r}_i\exp\left(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}\left(\mathbf{r}_i\right)\right) \tag{8}$$

$$W_N\left(\mathbf{F}_0\right)d\mathbf{F}_0=\frac{d\mathbf{F}_0}{8\pi^3}\int\exp\left\{-i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}_0\right\}A_N(\boldsymbol{\rho})d\rho \tag{9}$$

Выражение (8) можно записать в простом виде, если все $w\left(\mathbf{r}_i\right)$ одинаковы:

$$A_N(\boldsymbol{\rho})=\left\{\int w(\mathbf{r})\exp(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}(\mathbf{r}))d\mathbf{r}\right\}^N \tag{10}$$

Согласно (9) функция $A_N(\rho)$ является преобразованием Фурье от функции $W_N\left(\mathbf{F}_0\right)$. Явный вид функции распределения $W_N\left(\mathbf{F}_0\right)$ зависит от конкретного вида вероятности $w(\mathbf{r})$.

Если вместо произвольного вектора $\mathbf{F}$ в (8), (9) выбрать координату $\mathbf{R}$, то получим распределение вероятности по $\mathbf{R}$:

$$W_N(\mathbf{R})=\frac{1}{8\pi^3}\int\exp\{-i\boldsymbol{\rho}\mathbf{R}\}A_N(\rho)d\rho \tag{11}$$

Здесь

$$A_N(\boldsymbol{\rho})=\iint ...\prod_{i=1}^{N}w\left(\mathbf{r}_i\right)d\mathbf{r}_i\exp\left(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{r}_i\right). \tag{12}$$

Марковское приближение называют также факторизационным приближением [2]. Марковские процессы - это процессы, для которых в каждый момент времени t вероятности событий в будущем, рассматриваемые в этот момент, зависят только от t и от случайной функции $X(t)$ в этот момент времени. Процессы, для которых эта вероятность зависит также и от прошедших времен (т.е. от значений $X(\tau)$ для $\tau<t$), называются процессами с памятью. В случае марковского процесса, если $t_0<t<t_1$, а $X(t)$ неизвестна, то между $X\left(t_0\right)$ и $X\left(t_1\right)$ могут быть корреляции. Напротив, если известна $X(t)$ и нет никаких сведений о $X\left(t_0\right)$ и $X\left(t_1\right)$, то по определению марковского процесса $X\left(t_1\right)$ независима от $X\left(t_0\right)$, и, наоборот, $X\left(t_0\right)$ независима от $X\left(t_1\right)$. Иными словами, знание настоящего делает прошедшее и будущее стохастически независимыми друг от друга. Можно также сказать: в марковском процессе прошедшее влияет на будущее только через настоящее.

Аналитическое определение марковского процесса состоит в следующем. Распределение вероятностей значений случайной функции $X(t)$ при $t > t$ ' в условиях, когда $X(\tau)$ известна для $\tau < t$, определяется формулой

$$W(X(t)) = F\left(t', x', t, x\right); \quad X\left(t'\right) = x'.$$

Здесь F как функция x определяет вероятность перехода. Именно она равна вероятности перейти в течение интервала времени $[t', t]$ от x' к другому значению, меньшему, чем x. Обозначим через dF ее малое приращение, когда x изменяется на dx, а величины t', x ', t остаются постоянными. Тогда величина dF есть вероятность перехода от x 'к значению в интервале $[x, x + dx]$.

Простейший пример - диффузия малой примеси тяжелого газа в легком. Здесь критерий марковского приближения - это отношение масс. Следующее столкновение тяжелой молекулы с легкой молекулой не знает о ее предыдущем столкновении, так как у тяжелой молекулы нет никакой отдачи. А в случае самодиффузии, например, малой примеси изотопа в основном газе это не так. При предыдущем столкновении молекула изотопа получает отдачу, и это влияет на ее следующее столкновение. Таким образом, в случае самодиффузии марковское приближение не выполняется.

Математически можно выразить высказанное выше утверждение о марковском приближении в форме уравнения Колмогорова - Чепмена для плотности вероятности $f\left(t', x'; t, x\right) = dF\left(t', x'; t, x\right)/dx$:

$$f\left(t', x'; t, x\right) = \int_{-\infty}^{\infty} f\left(t', x'; t_1, \xi\right) f\left(t_1, \xi; t, x\right) d\xi$$
$$t' < t_1 < t$$

2. Распределение Гаусса

Рассмотрим нормированную на единицу вероятность в гауссовой форме:

$$w\left(\mathbf{r}_i\right) = \frac{1}{\left(2\pi l_i^2/3\right)} \exp\left\{-\frac{3\mathbf{r}_i^2}{2l_i^2}\right\} \tag{13}$$

Здесь l_i^2 - средний квадрат перемещения i-й частицы. Каждое из этих перемещений может быть произведено в любом направлении. Подставляя (13) в (12), вычисляем гауссовы интегралы:

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \iint \ldots \prod_{i=1}^{N} \frac{1}{\left(2\pi l_i^2/3\right)} \exp\left\{-\frac{3\mathbf{r}_i^2}{2l_i^2} + i\boldsymbol{\rho}\mathbf{r}_i\right\} d\mathbf{r}_i. \tag{14}$$

Получаем

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \prod_{i=1}^{N} \exp\left\{-\frac{\boldsymbol{\rho}^2 l_i^2}{6}\right\} = \exp\left\{-\boldsymbol{\rho}^2 \sum_{i=1}^{N} \frac{l_i^2}{6}\right\}. \tag{15}$$

Введем среднее значение квадрата смещения:

$$\left\langle l^2 \right\rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} l_i^2 \tag{16}$$

Тогда из (15) имеем

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \exp\left\{-N\frac{\boldsymbol{\rho}^2 \left\langle l^2 \right\rangle}{6}\right\} \tag{17}$$

Подставляя (17) в (11), снова вычисляем интеграл Пуассона:

$$W_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{\left(2\pi N \left\langle l^2 \right\rangle /3\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2N \left\langle l^2 \right\rangle}\right) \tag{18}$$

Оно справедливо при любом N.

3. Перемещения частиц на одинаковую длину, но со случайным направлением

Пусть каждая частица перемещается на одинаковую величину l, но со случайным направлением. Нормированная функция распределения может быть записана в виде

$$w\left(\mathbf{r}_i\right)=\frac{1}{4\pi l^3}\delta\left\{\mathbf{r}_i^2-l^2\right\}. \tag{19}$$

Подставляя (19) в (12), находим

$$A_N(\boldsymbol{\rho})=\frac{1}{4\pi l^3}\iint\ldots\prod_{i=1}^{N}\delta\left\{\mathbf{r}_i^2-l^2\right\}d\mathbf{r}_i\exp\left(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{r}_i\right). \tag{20}$$

Интегралы вычисляем, переходя к сферическим координатам вдоль вектора $\boldsymbol{\rho}$:

$$A_N(\rho)=\left(\frac{\sin(|\boldsymbol{\rho}|l)}{|\boldsymbol{\rho}|l}\right)^N \tag{21}$$

Подставляя (21) в (11), находим

$$W_N(\mathbf{R})=\frac{1}{8\pi^3}\int\exp\{-i\boldsymbol{\rho}\mathbf{R}\}\left(\frac{\sin(|\boldsymbol{\rho}|l)}{|\boldsymbol{\rho}|l}\right)^N d\rho \tag{22}$$

Интеграл в (22) вычисляем в сферических координатах с осью вдоль вектора $\mathbf{R}$:

$$W_N(\mathbf{R})=\frac{1}{2\pi^2|\mathbf{R}|}\int_0^\infty\sin\{|\mathbf{p}|\cdot|\mathbf{R}|\}\left(\frac{\sin(|\mathbf{p}|l)}{|\mathbf{p}|l}\right)^N|\mathbf{p}|d|\mathbf{p}|. \tag{23}$$

Наибольший интерес представляет случай, когда $N\gg1$. Используем соотношение при разложении синуса в ряд Тейлора:

$$\lim\left(\frac{\sin(|\mathbf{p}|l)}{|\rho|l}\right)^{N\gg1}=\lim\left(1-\frac{|\rho|^2l^2}{6}+\ldots\right)^{N\gg1}=\exp\left(-\frac{N|\rho|^2l^2}{6}\right)$$

Подставляя его в (23), приходим к интегралу

$$W_N(\mathbf{R})=\frac{1}{2\pi^2|\mathbf{R}|}\int_0^\infty\sin\{|\boldsymbol{p}|\cdot|\mathbf{R}|\}\exp\left(-\frac{N|\rho|^2I^2}{6}\right)|\mathbf{p}|d|\mathbf{p}| \tag{24}$$

Вычисляя его, получаем гауссово распределение, совпадающее с (18). Но в данном случае оно справедливо, в отличие от (18), только при $N\gg1$.

4. Притяжение звезд друг к другу

Получим стационарное распределение $W(\mathbf{F})$ для силы $\mathbf{F}$, которая действует, например, на Солнце вследствие притяжения со стороны окружающих звезд различной массы [3]. Эта задача впервые была решена норвежским физиком Хольцмарком (Johan Peter Holtsmark) в 1919 году. Будем предполагать, что Солнце находится в начале координат. Опишем вокруг Солнца сферу радиуса R, которая содержит N звезд. Сила гравитационного притяжения, действующая на Солнце со стороны этих звезд, имеет вид

$$\mathbf{F}=\sum_{i=1}^{N}\mathbf{F}\left(\mathbf{r}_i\right)=Gm\sum_{i=1}^{N}\frac{M_i\mathbf{r}_i}{\left|\mathbf{r}_i\right|^3} \tag{25}$$

Здесь G - гравитационная постоянная, m - масса Солнца, M_i - масса i-й звезды с координатой $\mathbf{r}_i$. При этом $R\to\infty$, $N\to\infty$, но плотность звезд $n=N/\left(4\pi R^3/3\right)$

постоянна. Такой предельный переход справедлив, когда основная часть силы создается ближайшими к Солнцу звездами.

Рассмотрим распределение вероятностей $W_N(\mathbf{F})$ того, что

$$\mathbf{F}_0 - \delta\mathbf{F}_0/2 < \mathbf{F} < \mathbf{F}_0 + \delta\mathbf{F}_0/2.$$

Согласно (9) получаем

$$W_N(\mathbf{F}) = \frac{1}{8\pi^3}\int \exp\{-i\rho\mathbf{F}\}A_N(\boldsymbol{\rho})d\rho \tag{26}$$

Здесь согласно (8) имеем

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \iint ... \prod_{i=1}^{N}\sum_{M_i-0}^{\infty} w\left(\mathbf{r}_i, M_i\right) d\mathbf{r}_i \exp\left(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}\left(\mathbf{r}_i\right)\right) \tag{27}$$

Мы учли в (27), что звезды имеют различные массы, так что величина $w\left(\mathbf{r}_i, M_i\right)$ определяет вероятность, что i-я звезда находится в точке $\mathbf{r}_i$ и имеет массу M_i. Выше предполагалось, что плотность звезд n постоянна. Поэтому вероятность $w\left(\mathbf{r}_i, M_i\right)$ можно считать не зависящей от ее положения $\mathbf{r}_i$ и обратно пропорциональной объему сферы радиуса R. Тогда запишем ее в виде $w\left(\mathbf{r}_i, M_i\right) = \left(4\pi R^3/3\right)^{-1} w\left(M_i\right)$. Здесь величина $W\left(M_i\right)$ определяет вероятность, с которой встречаются звезды различной массы. Из (27) находим

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \left\{\frac{3}{4\pi R^3}\int_{r=0}^{R} d\mathbf{r}\int_{M-0}^{\infty} dM\cdot w(M)\exp(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}(\mathbf{r}))_i\right\}^N;$$
$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -mMG\mathbf{r}/r^3.$$

Найдем предел $A_N(\mathbf{p})$ при $N\to\infty$. Перепишем (28) в виде

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \left\{\frac{3}{4\pi R^3}\int_{r=0}^{R} d\mathbf{r}\int_{M-0}^{\infty} dM\cdot w(M)\exp(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}(\mathbf{r}))\right\}^{4\pi R^3 n/3} \tag{29}$$

По определению вероятности распределения масс $w(M)$ имеем

$$\frac{3}{4\pi R^3}\int_{r=0}^{R} d\mathbf{r}\int_{M=0}^{\infty} dM\cdot w(M) = 1 \tag{30}$$

С учетом (30) выражение (29) можно переписать в тождественной форме (добавили и вычли единицу):

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \left\{1 - \frac{3}{4\pi R^3}\int_{r=0}^{R} d\mathbf{r}\int_{M-0}^{\infty} dM\cdot w(M)\{1-\exp(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}(\mathbf{r}))\}\right\}^{4\pi R^3 n/3}$$

Интеграл является сходящимся, поэтому верхний предел в этом соотношении можно заменить на $R\to\infty$:

$$A_N(\rho) = \left\{1 - \frac{3}{4\pi R^3}\int_{0}^{\infty} d\mathbf{r}\int_{M=0}^{\infty} dM\cdot w(M)\{1-\exp(i\rho\mathbf{F}(\mathbf{r}))\}\right\}^{4\pi R^3 n/3}$$

При $R\to\infty$ в это выражение можно упростить:

$$A(\rho) = \exp(-nC(\rho))$$
$$C(\rho) = \int_{0}^{\infty} d\mathbf{r}\int_{M=0}^{\infty} dM\cdot w(M)\left\{1-\exp\left(imMG\mathbf{p}/r^3\right)\right\} \tag{31}$$

Заменяем переменную интегрирования $\mathbf{r} = \sqrt{mMG}\mathbf{u}$. Из (31) находим

$$C(\rho) = (mG)^{3/2} \left\langle M^{3/2} \right\rangle \int_0^\infty d\mathbf{u} \left\{ 1 - \exp\left(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{u}/u^3 \right) \right\} \tag{32}$$

Здесь величина $\left\langle M^{3/2} \right\rangle$ характеризует среднюю массу звезды. Интегрируем (32) по углу вектора $\boldsymbol{\rho}$:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty u^2 du \int_{-1}^1 2\pi dx \left\{ 1 - \exp\left(i\rho x/u^2 \right) \right\} = \\ &= 4\pi \int_0^\infty u^2 du \left\{ 1 - \frac{u^2}{\rho} \sin\left(\frac{\rho}{u^2} \right) \right\} \end{aligned} \tag{33}$$

Замена переменной $\rho/u^2 = y$ в (33) приводит интеграл к виду

$$I = 2\pi\rho^{3/2} \int_0^\infty \frac{dy}{y^{7/2}} \{ y - \sin y \} \tag{34}$$

Интегрирование по частям сводит интеграл (34) к виду

$$I = \frac{4\pi}{5} \rho^{3/2} \int_0^\infty \frac{dy}{y^{5/2}} \{ 1 - \cos y \} \tag{35}$$

Следующее интегрирование по частям приводит к интегралу

$$I = \frac{8\pi}{15} \rho^{3/2} \int_0^\infty \frac{dy}{y^{3/2}} \sin y \tag{36}$$

Третье интегрирование по частям позволяет вычислить интеграл аналитически:

$$I = \frac{16\pi}{15} \rho^{3/2} \int_0^\infty \frac{dy}{y^{1/2}} \cos y = \frac{32\pi}{15} \rho^{3/2} \int_0^\infty dz \cos\left(z^2 \right) = \frac{4}{15} (2\pi\rho)^{3/2}$$

Итак,

$$C(\rho) = \frac{4}{15} (2\pi\rho mG)^{3/2} \left\langle M^{3/2} \right\rangle \tag{37}$$

Подставляя (37) в (31), находим

$$A(\rho) = \exp\left(-a\rho^{3/2} \right); \quad a \equiv \frac{4n}{15} (2\pi mG)^{3/2} \left\langle M^{3/2} \right\rangle \tag{38}$$

Подставляя (38) в (26), находим вероятность данной величины силы, действующей на Солнце со стороны звезд:

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{8\pi^3} \int \exp\left\{ -i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F} - a\rho^{3/2} \right\} d\boldsymbol{\rho} \tag{39}$$

Интегрируя по углу вектора $\mathbf{F}$, получаем

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{2\pi^2 F} \int_0^\infty \exp\left\{ -a\rho^{3/2} \right\} \sin(\rho F) \rho d\rho \tag{40}$$

Если теперь положить $\rho F = x$, то из (40) окончательно получаем

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{2\pi^2 F^3} \int_0^\infty \exp\left\{ -a(x/F)^{3/2} \right\} \sin(x) x dx. \tag{41}$$

Перепишем это выражение, выразив силу F в виде $F = \beta a^{2/3}$:

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{2\pi^2 a^2 \beta^3} \int_0^\infty \exp\left\{-(x/\beta)^{3/2}\right\} \sin(x) x dx \equiv \frac{H(\beta)}{4\pi a^2 \beta^2} \tag{42}$$
$$H(\beta) = \frac{2}{\pi\beta} \int_0^\infty \exp\left\{-(x/\beta)^{3/2}\right\} \sin(x) x dx.$$

Далее определим

$$W(F) \equiv 4\pi F^2 W(\mathbf{F}) \tag{43}$$

Подставляя (42) в (43), находим окончательно:

$$W(F) \equiv \frac{H(\beta)}{a^{2/3}}. \tag{44}$$

Функция $H(\beta)$ называется функцией Хольцмарка [3-5]. Она имеет следующее поведение при малых и больших аргументах:

$$H(\beta) = \frac{4\beta^2}{3\pi}; \quad \beta \ll 1$$
$$H(\beta) = \frac{15}{8}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\beta^{5/2}}; \quad \beta \gg 1 \tag{45}$$

Подставляя второе соотношение (45) в (44) и используя (38), находим

$$w(F \to \infty) = \frac{2\pi (mMG)^{3/2} n}{F^{5/2}} \tag{46}$$

Таким образом, только для полей средней интенсивности функция Хольцмарка имеет заметную величину порядка единицы. Она мала как для слабых, так и для сильных полей. Выражение (42) имеет максимум при $\beta = 1.6$, равный 0.367. Функция Хольцмарка справедлива в предположении случайного распределения звезд в соответствии с марковским приближением.

На рис. 1 представлена эта функция при различных значениях величины β.

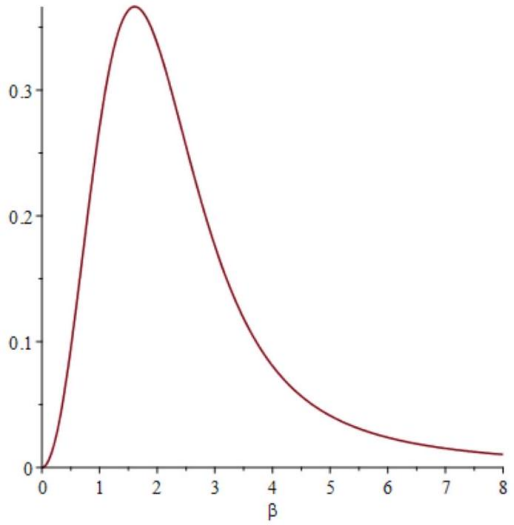


Рис. 1. Функция Хольцмарка (42)

Отметим определенный недостаток модели Хольцмарка, Если вычислять с этим распределением средний квадрат силы $\langle F^2 \rangle$, то он получится бесконечно большим, так как распределение Хольцмарка слишком медленно убывает на бесконечности: как $F^{-5/2}$. Это является следствием о полном беспорядке в распределении звезд.

5. Приближение ближайшей звезды

Определим вероятность $w(r)dr$ того, что ближайшая к Солнцу звезда находится от него на расстоянии $[r, r+dr]$. Эта вероятность равна произведению вероятности, что внутри r нет ни одной звезды, на вероятность обнаружить одну звезду внутри шарового слоя $[r, r+dr]$. Итак, получаем уравнение

$$w(r)dr = \left\{1 - \int_0^r w\left(r'\right) dr'\right\} \cdot 4\pi r^2 n dr. \tag{47}$$

Здесь n - число звезд в единице объема. При дифференцировании из (47) следует дифференциальное уравнение:

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{w(r)}{4\pi r^2 n}\right) = -w(r) \tag{48}$$

Из (47) вытекает граничное условие к уравнению (48):

$$w(r \to 0) \to 4\pi r^2 n \tag{49}$$

Решение уравнения (48) с граничным условием (49) имеет вид

$$w(r) = 4\pi r^2 n \cdot \exp\left(-\frac{4\pi r^3 n}{3}\right) \tag{50}$$

Эта формула дает закон распределения в приближении одной ближайшей звезды. Сила, действующая на Солнце, в этом приближении равна

$$F(r) = \frac{GmM}{r^2} \tag{51}$$

Тогда распределение (50) можно выразить через F. Подставляя (51) в (50), находим

$$w(F) = \frac{2\pi (mMG)^{3/2} n}{F^{5/2}} \exp\left\{-\frac{4\pi (mMG)^{3/2} n}{3F^{3/2}}\right\} \tag{52}$$

При $F \to \infty$ выражение (52) совпадает с (46). Физический смысл этого совпадения состоит в том, что наиболее сильное поле создается ближайшим соседом.

Используя вероятность (50), можно найти среднее расстояние между частицами:

$$D = \int_0^\infty r w(r) dr$$

Подставляя (50) в это соотношение и вычисляя интеграл, находим

$$D = \frac{\Gamma(4/3)}{(4\pi n/3)^{1/3}}$$

6. Уширение линий водородной плазмы

В этом разделе мы рассмотрим частично ионизованную плазму, состоящую из атомов водорода, протонов и электронов. Если мы пренебрегаем тепловым движением протонов, то они создают статическое электрическое поле с напряженностью F. Это поле производит линейное штарковское расщепление уровней атомов водорода. Для состояний с главным квантовым числом n и параболическими квантовыми числами (n_1, n_2) сдвиг энергии уровня равен

$$\Delta E_{n,n_1,n_2} = \frac{3}{2} n \left(n_1 - n_2\right) e F a_B. \tag{53}$$

Напряженность суммарного поля протонов равна

$$\mathbf{F} = -e\sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{R}_i}{R_i^3}. \tag{5}$$

Мы предполагаем, что протоны расположены случайно в пространстве (идеальная плазма). Нас интересует функция распределения интенсивности линий водородного спектра, которая пропорциональна функции распределения Хольцмарка $W(F)$. Математически задача эквивалентна рассмотренной выше задаче гравитационного притяжения звезд с заменой в (25) $GmM \to e$. Таким образом, согласно (38) получаем

$$\begin{aligned} &W(F)dF = H(\beta)d\beta \\ &\beta = F/F_0; \quad F_0 = 2\pi e\left(\frac{4n}{15}\right)^{2/3} \end{aligned} \tag{55}$$

Здесь n - концентрация протонов. Как и ранее, наиболее сильные поля создаются ближайшим протоном. А слабые поля создаются большим числом сравнительно удаленных протонов.

Сдвиг спектральной линии радиационного перехода запишем в виде

$$\begin{aligned} &a \to b; \quad a = n, n_1, n_2, m; \quad b = n', n_1', n_2', m'; \\ &\kappa_{ab} = B_{ab}F. \end{aligned}$$

Используя функцию Хольцмарка, находим общее распределение интенсивности в спектральной линии с учетом относительной интенсивности данного перехода I_{ab}:

$$I(\omega) = \sum_{a,b}\frac{I_{ab}}{B_{ab}}W\left(\frac{\omega-\omega_0}{B_{ab}}\right)d\omega. \tag{56}$$

Каждая из штарковских компонент спектральной линии уширяется независимо от всех остальных.

Аналогично можно рассмотреть случайно расположенные водородоподобные примеси в полупроводнике. Рассмотрим, например, примесь фосфора в кремнии. По сравнению с кремнием, фосфор имеет один дополнительный положительный заряд, который уравновешивается дополнительным валентным электроном. Положительный заряд иона донорной примеси экранируется статической диэлектрической постоянной ε кремния. Избыточный валентный электрон фосфора слабо связан и легко ионизуется термически. Он становится свободным электроном в кристалле. Напряженность электрического поля, создаваемая ионом фосфора в фиксированной точке пространства, выбираемой за начало координат, равна

$$\mathbf{E}_i = -\frac{e\mathbf{R}_i}{\varepsilon R_i^3}.$$

Таким образом, мы получаем снова распределение Хольцмарка для напряженности электрического поля в кристалле, причем по сравнению с рассмотренным выше случаем плазмы добавляется только диэлектрическая проницаемость $\mathcal{E}$. Это поле приводит к диффузии свободных электронов донорной примеси.

7. Спиновое стекло

В спиновом стекле атомы магнитной примеси со спином 1/2 распределены редко и случайно среди немагнитного материала. Сначала в приближении молекулярного поля для модели Изинга найдем спонтанное магнитное поле как функцию температуры.

В соответствии с распределением Гиббса средний магнитный момент данного i-го примесного атома с магнитным моментом μ в модели Изинга при температуре T равен

$$M_i = \mu\tanh\left(\frac{\mu H_i}{T}\right) \tag{57}$$

Здесь введена напряженность H_i спонтанного магнитного поля в точке этого атома. Магнитный момент (57) создает магнитное поле в точке, где находится какой-то другой атом примеси j:

$$H_j \propto \tanh\left(\frac{\mu H_i}{T}\right) \tag{58}$$

Магнитное поле в точке атома примеси j создается в действительности не одним атомом i, а большим количеством таких атомов, находящихся в тонком сферическом слое на расстоянии ближайшего соседа. При этом в модели Изинга будет в среднем одинаковое количество спинов, параллельных и антипараллельных спину атома примеси j. Поэтому среднее значение напряженности магнитного поля H_j равно нулю. Однако среднее значение квадрата напряженности магнитного поля отлично от нуля и пропорционально числу ближайших соседей. Ввиду случайности расположения атомов примеси его заданная величина определяется нормальным (гауссовым) распределением. Итак, можно записать:

$$\left\langle H^2 \right\rangle = H_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dH}{\sqrt{2\pi \left\langle H^2 \right\rangle}} \exp\left(-\frac{H^2}{2\left\langle H^2 \right\rangle}\right) \tanh^2\left(\frac{\mu H}{T}\right) \tag{59}$$

Величина H_0 введена из соображений размерности. Она определяется концентрацией атомов примеси и значением магнитного момента μ. Далее

вводим безразмерные величины: среднеквадратичное магнитное поле $h = \sqrt{\left\langle H^2 \right\rangle / H_0}$, безразмерную температуру $t = \frac{T}{\mu H_0}$ и безразмерную переменную интегрирования $x = \frac{H}{\sqrt{\left\langle H^2 \right\rangle}}$. Получаем из (59) уравнение для безразмерных величин:

$$h^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \tanh^2\left(\frac{hx}{t}\right). \tag{60}$$

Это уравнение определяет неявно среднеквадратичное спонтанное магнитное поле как функцию температуры. Как нулевое, так и отличное от нуля решение имеют место при $t < 1$ (рис. 2). На эксперименте реализуется ненулевое решение, так как оно соответствует меньшей энергии системы спинов.

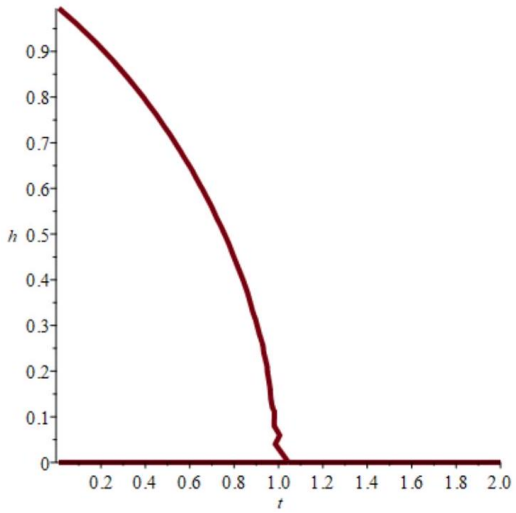


Рис. 2. Спонтанное магнитное поле как функция температуры

При $t > 1$ есть только нулевое решение уравнения (60). Это видно из рис. 2. Это видно и аналитически, если при малом h и $t = 1 + \delta$, $0 < \delta \ll 1$, разложить гиперболический тангенс в ряд Тейлора. Из (60) получим уравнение $h^2 = h^2/t^2$, которое имеет только нулевое решение. Если же $\delta < 0$, то появляется малое ненулевое решение за счет следующего члена разложения гиперболического тангенса в ряд Тейлора. На рис. 2 представлено численное решение неявного уравнения (60).

Недостаток полученного решения состоит в том, что мы постулировали гауссово распределение атомов примеси. Напряженность магнитного поля в данной точке пространства, выбираемой за начало координат, создаваемый случайно расположенными магнитными моментами атомов примеси (57), равна

$$\mathbf{H} \propto \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{\mu}_i}{R_i^3} \tanh\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_i \mathbf{H}_i}{T}\right). \tag{61}$$

В марковском приближении ближайших соседей используем формулу (50) (без экспоненциального фактора) $w(R) = 4\pi R^2 n$:

$$w(H) \propto n \left\{\frac{\mu \cdot \tanh(\mu H/T)}{H}\right\}^{3/2} \tag{62}$$

При низкой температуре (или в сильных полях) выражение (62) упрощается:

$$w(H) \propto n \left\{\frac{\mu}{H}\right\}^{3/2} \tag{63}$$

А при высокой температуре (или в слабых полях) выражение (62) выходит на константу.

16.2.5 Percolation

Main properties of percolation

(add from that youtube video)

Derivation of main properties of percolation

(add from that youtube video)

Other about percolation

On percolation by Kardar

Fluids do not pass through a solid with a small concentration of holes. However, beyond a threshold concentration, the holes overlap, and the fluid can percolate through a connected channel in the material. Percolation is a classical geometric phase transition, and has been used as a model of many breakdown or failure processes. The loss of rigidity in an elastic network, conductivity in resistor nets, magnetization in diluted magnets are but a few examples.

In simple models of percolation, elements of a lattice (sites or bonds) are independently occupied with a probability p. A cluster is defined as a connected (by neighboring bonds) set of these occupied elements. At small p, only small clusters exist, and the probability that two sites, separated by a distance r, are connected to each other decays as $\exp(-r/\xi)$. The correlation length $\xi(p)$ grows with increasing p, diverging at the percolation threshold p_c as $\xi(p) \sim |p_c - p|^{-\nu}$. An infinite cluster first appears at this threshold, and percolates through the (infinite) system for all $p > p_c$. The analog of the order parameter is the probability $P(p)$ that a site belongs to this infinite cluster. On approaching p_c from above, it vanishes as $P(p) \sim |p_c - p|^{\beta}$. While the value of p_c depends on the details of the model, the exponents β and ν are universal, varying only with the spatial dimension d.

In the following problems we shall focus on bond percolation, i.e. p denotes the probability that a bond on the lattice is occupied.

16.3 Special well-known phenomena

16.3.1 Polymers, molecules

127. Флуктуации изгиба длинных молекул

(сейчас это не актуально)

(вообще, про молекулы мб отдельный раздел создам, там в кинетике тоже про них методы есть, скоррелирую разделы)

В обычных молекулах сильное взаимодействие атомов сводит внутримолекулярное тепловое движение лишь к малым колебаниям атомов около их положений равновесия, практически не меняющим форму молекулы. Совсем иной характер имеет поведение молекул, представляющих собой очень длинные цепи атомов (например, длинные полимерные углеводородные цепи). Большая длина молекулы, а также сравнительная слабость сил, стремящихся удержать равновесную прямолинейную форму молекулы, приводит к тому, что флуктуационные изгибы молекулы могут стать весьма значительными, вплоть до скручивания молекулы. Большая длина молекулы позволяет рассматривать ее как своеобразную макроскопическую линейную систему, и для вычисления средних значений величин, характеризующих ее изгиб, можно применить статистические методы (С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, 1939). Пока рассмотрим только изолированную систему.

$$\Delta F_{\text{n}} = \frac{1}{2}\int \left(a_1\rho_1^p + a_2\theta_2^2\right) dl$$

и изменение свободной энергии при изгибе молекулы принимает вид

$$\Delta F_{\text{n}} = \frac{1}{2}\int \left[a_1\left(\frac{d\theta_1}{dl}\right)^2 + a_2\left(\frac{d\theta_2}{dl}\right)^2\right] dl$$

$$\Delta F_{\text{n}} = \frac{a_1\theta_1^2}{2l} + \frac{a_2\theta_2^2}{2l}$$

и поскольку $w \sim \exp\left(-\frac{\Delta F_{\text{n}}}{T}\right)$ (см. $(116,7)$), то для средних квадратов обоих углов получаем

$$\left\langle\theta_1^2\right\rangle = \frac{lT}{a_1}, \quad \left\langle\theta_2^2\right\rangle = \frac{lT}{a_2}.$$

Средний же квадрат интересующего нас угла $\theta(l)$ равен

$$\left\langle\theta^2\right\rangle = lT\left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}\right) \sim l.$$

$$\langle\cos\theta(l)\rangle \approx 1 - \frac{\langle\theta^2\rangle}{2} = 1 - \frac{lT}{a},$$

где введено обозначение

$$\frac{2}{a} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}.$$

Функция, удовлетворяющая обоим этим требованиям, есть

$$\langle\cos\theta\rangle = \exp\left(-l\frac{T}{a}\right).$$

О среднем квадрате расстояния

(!!кст, в кинетике это же почти!!!соберу потом эти теории, пока не актуально просто)

$$\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{t}(l)dl$$

(L - полная длина молекулы). Написав квадрат интеграла в виде двойного интеграла и усредняя его, получим

$$\left\langle R^2 \right\rangle = \int_0^L \int_0^L \mathbf{t}\left(l_1\right) \mathbf{t}\left(l_2\right) dl_1 dl_2 = \int_0^L \int_0^L \exp\left(-\frac{T}{a}\left|l_1 - l_2\right|\right) dl_1 dl_2.$$

$$\left\langle R^2 \right\rangle = 2\left(\frac{a}{T}\right)^2 \left(\frac{LT}{a} - 1 + e^{-LT/a}\right).$$

для низких температур ($LT \ll a$)

$$\left\langle R^2 \right\rangle = L^2\left(1 - \frac{LT}{3a}\right);$$

Для ($LT \gg a$)

$$\left\langle R^2 \right\rangle = \frac{2La}{T}.$$

16.3.2 Equilibrium Distributions: Specific Cases

Распределение Гиббса для вращающихся тел

(тут основная идея и формула)

Proof by Landau:

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{F' - E'(p,q)}{T}\right]$$

$$E'(p,q) = E(p,q) - \mathbf{\Omega M}(p,q)$$

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{F' - E(p,q) + \mathbf{\Omega M}(p,q)}{T}\right]$$

$$E' = \sum \frac{mv'^2}{2} - \frac{1}{2}\sum m[\mathbf{\Omega r}]^2 + U$$

$$E_0\left(\mathbf{v}', \mathbf{r}\right) = \sum \frac{mv'^2}{2} + U$$

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left\{\frac{1}{T}\left[F' - E_0\left(\mathbf{v}', \mathbf{r}\right) + \frac{1}{2}\sum m[\mathbf{\Omega r}]^2\right]\right\}$$

$dx_1 dy_1 dz_1 ... dp'_{1x} dp'_{1y} dp'_{1z}$,
$\mathbf{p}' = m\mathbf{v}' + m[\mathbf{\Omega r}]$

$$dw = C \exp\left\{\frac{F'}{T} - \frac{1}{T}\left[E_0\left(\mathbf{v}', \mathbf{r}\right) - \sum \frac{m}{2}[\mathbf{\Omega r}]^2\right]\right\} \times dx_1 dy_1 dz_1 ... dv'_{1x} dv'_{1y} dv'_{1z} ...$$

$$dw = C\mathrm{e}^{\frac{F - E_0(\mathrm{v},\mathrm{r})}{T}} dx_1 dy_1 dz_1 ... dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} ...$$

$$-\frac{1}{2}\sum m[\mathbf{\Omega r}]^2$$

16.3.3 Statistical Physics of Fields (??)

(именно теорпол при ненулевой температуре, подумаю, как же это работает?)

16.3.4 Basic Illustrative Models of Kinetics

(такие редко нужные модели, но тем не менее, типичные для некоторых других тем)

О модели Эренфеста (Erenfest model, dog-flea model)

Суть (????)

(пока по вики. вот это вообще нихрена не понял????)

The Ehrenfest model (or dog-flea model) of diffusion explains the second law of thermodynamics. The model considers N particles in two containers. Particles independently change container at a rate λ. If $X(t) = i$ is defined to be the number of particles in one container at time t, then it is a birth-death process with transition rates

- $q_{i,i-1} = i\lambda$ for $i = 1, 2, ..., N$

$q_{i,i+1} = (N - i)\lambda$ for $i = 0, 1, ..., N - 1$

and equilibrium distribution $\pi_i = 2^{-N} \begin{pmatrix} N \\ i \end{pmatrix}$.

Mark Kac proved in 1947 that if the initial system state is not equilibrium, then the entropy, given by

$$H(t) = -\sum_i P(X(t) = i) \log \left(\frac{P(X(t) = i)}{\pi_i} \right)$$

is monotonically increasing (H-theorem). This is a consequence of the convergence to the equilibrium distribution.

Interpretation of results

Consider that at the beginning all the particles are in one of the containers. It is expected that over time the number of particles in this container will approach $N/2$ and stabilize near that state (containers will have approximately the same number of particles). However from mathematical point of view, going back to the initial state is possible (even almost sure). From mean recurrence theorem follows that even the expected time to going back to the initial state is finite, and it is 2^N. Using Stirling's approximation one finds that if we start at equilibrium (equal number of particles in the containers), the expected time to return to equilibrium is asymptotically equal to $\sqrt{\pi N/2}$. If we assume that particles change containers at rate one in a second, in the particular case of $N = 100$ particles, starting at equilibrium the return to equilibrium is expected to occur in 13 seconds, while starting at configuration 100 in one of the containers, 0 at the other, the return to that state is expected to take $4 \cdot 10^{22}$ years. This supposes that while theoretically sure, recurrence to the initial highly disproportionate state is unlikely to be observed.

О применениях (??)

16.3.5 Crystals and Their Symmetries

(пока тут, мб в физ тв тела перенесу потом)

128. Элементы симметрии кристаллической решетки

(тут просто общеобразовательные слова, мб пару абзацев потом напишу, пока не вижу особого смысла в этом. Это же в конд средах. Просто названия соберу.)

129. Решетка Бравэ

(просто пара определений. Как применять эту теорию - все еще не понял, ну и ладно, это пока просто общие слова.)

130. Кристаллические системы

(классификация тут скучная, потом напишу когда-то ее. В конд средах это же. мб основные таблицы добавлю разных симметрий потом. в теории групп на это же указание.)

131. Кристаллические классы

Таким образом, для нахождения всех кристаллических классов надо начать с отыскания точечных групп наименее симметричной системы-триклинной, переходя затем поочередно к системам более высокой симметрии и пропуская при этом те из содержащихся в них точечных групп, т.е. классов, которые уже были отнесены к низшим системам.

Всего 32 класса.

Система	Классы
Триклинная	C_1, C_i
Моноклинная	C_s, C_2, C_{2h}
Ромбическая	C_{2v}, D_2, D_{2h}
Тетрагональная	S_4, D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}
Ромбоэдрическая	C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}
Гексагональная	C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}
Кубическая	T, T_h, T_d, O, O_h

(мб названия еще приведу, в определениях и смысл этого раздела, все.)

132. Пространственные группы

(еще все та же теория групп, которая вообще не актуальная и близко.)

133. Обратная решетка

$$\mathbf{a}_1\mathbf{b} = 2\pi p_1, \quad \mathbf{a}_2\mathbf{b} = 2\pi p_2, \quad \mathbf{a}_3\mathbf{b} = 2\pi p_3,$$

где p_1, p_2, p_3-целые положительные или отрицательные числа (включая нуль). Решение этих трех уравнений имеет вид

$$\mathbf{b} = p_1\mathbf{b_1} + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3,$$

где векторы $\mathbf{b}_i$ определяются через $\mathbf{a}_i$ посредством

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{v}\left[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3\right], \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{v}\left[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1\right], \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{v}\left[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\right], \quad v = \mathbf{a}_1\left[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3\right]$$

$$v' = \frac{(2\pi)^3}{v}$$

(?!!!тут про индексы Миллера важные замечания, вот и будет абзац про их определение!пока лень писать.)

Числа p_1, p_2, p_3 в $(133, 7)$ можно представлять себе всегда взаимно простыми, т. е. не имеющими общего делителя, за исключением единицы. Если такой делитель имелся бы, то можно было бы разделить на него обе стороны уравнения, причем получилось бы уравнение того же вида. Числа p_1, p_2, p_3 называются индексами Миллера данного семейства кристаллических плоскостей и обозначаются как $(p_1p_2p_3)$.

Плоскость $(133,7)$ пересекает оси координат (выбранные вдоль основных периодов $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) в точках $ma_1/p_1, ma_2/p_2, ma_3/p_s$. Отношение длин отрезков (измеренных соответственно в единицах a_1, a_2, a_3), отсекаемых плоскостью от осей координат, есть $\frac{1}{p_1} : \frac{1}{p_2} : \frac{1}{p_3}$, т. е. эти длины относятся обратно пропорционально индексам Миллера. Так, индексы Миллера плоскостей, параллельных координатным плоскостям (т. е. отсекающих от осей отрезки, относящиеся как $\infty : \infty : 1$), равны $(100), (010), (001)$ - соответственно для трех координатных плоскостей. Плоскости, параллельные диагональной плоскости основного параллелепипеда решетки, имеют индексы (111) и т. д.

134. Неприводимые представления пространственных групп

(теория групп, вообще не актуальная тема, хз, как ее применять?)

Задача о нахождении всех неприводимых представлений симморфных пространственных групп полностью сводится $\mathbf{k}$ классификации векторов $\mathbf{k}$ по их собственной симметрии и к известной задаче об отыскании неприводимых представлений конечных точечных групп.

135. Симметрия относительно обращения времени

136. Свойства симметрии нормальных колебаний кристаллической решетки

137. Структуры с одно- и двумерной периодичностью

138. Корреляционная функция в двумерных системах

139. Симметрия по ориентации молекул

140. Нематические и холестерические жидкие кристаллы

141. Флуктуации в жидких кристаллах

16.3.6 Chemical thermodynamics, solutions

115. Флуктуации в растворах

(?? maybe I'll look once)

16.3.7 Surfaces

(если раздел не актуальный - уменьшу до подпараграфа, потому что вряд ли это нужно, а в теории таких моделей будут сотни)

154. Поверхностное натяжение

155. Поверхностное натяжение кристаллов

(???)

156. Поверхностное давление

(???)

157. Поверхностное натяжение растворов

158. Поверхностное натяжение растворов сильных электролитов

159. Адсорбция

160. Смачивание

(???)

161. Краевой угол

162. Образование зародышей при фазовых переходах

163. Невозможность существования фаз в одномерных системах

16.4 Typical spin models: other properties

(from book Sachdev, etc.)

16.4.1 1D Ising model: other properties

Mapping of the quantum Ising chain to a classical Ising model

(??? see Sachdev)

16.4.2 1D XY model: other properties

XY model's Green's function and thermodynamics

(still don't understand it)
$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}}$,

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \left(J_1 a_i^+ a_{i+1} + J_1 a_{i+1}^+ a_i - 2B a_i^+ a_i \right);$$

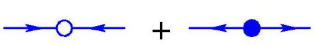
$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \left(J_2 a_i a_{i+1} + J_2 a_{i+1}^+ a_i^+ \right).$$

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_0 + \widehat{\mathcal{H}}_{\text{int}} ,$$

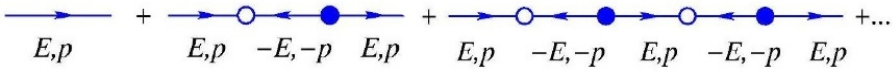
$$\widehat{\mathcal{H}}_0 = \int_{-\pi}^{\pi} \varepsilon_q a_q^+ a_q \frac{dq}{2\pi}, \quad \widehat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \int_{-\pi}^{\pi} i J_2 \sin q \left(a_{-q} a_q + a_{-q}^+ a_q^+ \right) \frac{dq}{2\pi},$$

$\varepsilon_q = 2\left(J_1 \cos q - B\right)$.

$$G_0(\varepsilon, q) = 1/\left(\varepsilon - \varepsilon_q + i\delta \operatorname{sign} \varepsilon\right)$$

$\widehat{V} =$ 

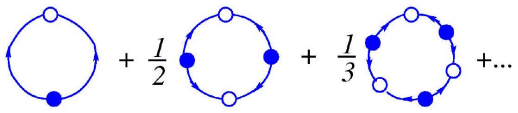
$2iJ_2 \sin q$ $\qquad$ $-2iJ_2 \sin q$



$$\left(-4J_2^2\sin^2 q\right)^n G_0^{n+1}(\varepsilon,q)G_0^n(-\varepsilon,-q).$$

$$G(\varepsilon,q)=\frac{G_0(\varepsilon,q)}{1+4J_2^2\sin^2 qG_0(\varepsilon,q)G_0(-\varepsilon,-q)}=\frac{\varepsilon+2\left(J_1\cos q-B\right)}{\varepsilon^2-4\left(\left(J_1\cos q-B\right)^2+J_2^2\sin^2 q\right)+i\delta}.$$

$$\varepsilon=\pm 2\sqrt{\left(J_1\cos q-B\right)^2+J_2^2\sin^2 q}.$$



$$\delta\Omega_n=\frac{1}{n}T\sum_{\varepsilon_m}\int_0^\pi\left(\left(2iJ_2\sin q\right)^2G_0\left(i\varepsilon_m,p\right)G_0\left(-i\varepsilon_m,-p\right)\right)^n\frac{dp}{2\pi}$$

$$\Omega-\Omega_0=-T\sum_{\varepsilon_m}\int_0^\pi\ln\left(1-\left(2iJ_2\sin q\right)^2G_0\left(i\varepsilon_m,p\right)G_0\left(-i\varepsilon_m,-p\right)\right)\frac{dp}{2\pi}=$$

$$=-T\sum_{\varepsilon_m}\int_0^\pi\ln\left(\frac{\varepsilon_m^2+4\left(J_1\cos p-B\right)^2+4J_2^2\sin^2 p}{\varepsilon_m^2+4\left(J_1\cos p-B\right)^2}\right)\frac{dp}{2\pi}$$

$$\Omega_0=T\sum_{m,\mathbf{p},\alpha}e^{i\varepsilon_m\tau}\ln\left(G_{0,\alpha}\left(i\varepsilon_m,\mathbf{p}\right)\right),\quad\tau\to+0;\qquad F(a):=-T\sum_{m=-\infty}^{\infty}e^{i\varepsilon_m\tau}\ln\left(i\varepsilon_m-a\right)$$

$$F(\xi)=-\int_\xi^\infty\left(e^{\beta a}+1\right)^{-1}da=T\int_{e^{-\beta\xi}}^0\left(1+e^{-\beta a}\right)^{-1}de^{-\beta a}=-T\ln\left(1+e^{-\beta\xi}\right),$$

$$\Omega-\Omega_0=-2T\int_0^\pi\ln\left(\frac{\operatorname{ch}\beta\sqrt{\left(J_1\cos p-B\right)^2+J_2^2\sin^2 p}}{\operatorname{ch}\beta\left(J_1\cos p-B\right)}\right)\frac{dp}{2\pi}$$

$$\Omega=-\frac{T}{\pi}\int_0^\pi\ln\left(2\operatorname{ch}\beta\sqrt{\left(J_1\cos p-B\right)^2+J_2^2\sin^2 p}\right)dp$$

(??? have no idea what to do next with it)

16.4.3 3D Ising model

3D Ising model on a cubic lattice.

Main properties

$$\beta\approx 0.32,\quad\delta\approx 4.8,\quad\gamma\approx 1.2$$

low-T $$Z_{I3D}=2e^{3NK}\sum_{\text{droplets}}e^{-2K\times\text{ area of boundary}}$$

high-T $$Z_{I3D}=2^N\cosh K^{3N}\sum_{\text{closed graphs}}t^{\text{bonds in graph}}$$

Droplets and closed graphs don't correspond in 3D, so the 3D Ising model is not self-dual.

On derivation

• To construct the dual, we start with the low-T expansion. Since it depends on the area of a boundary of a droplet, the high-temperature series of the dual model sums over closed sets of plaquettes. Therefore the plaquettes correspond to the bonds of the dual model.

• The objects connecting the plaquettes together are the bonds of the original model; hence the spins $\widetilde{\sigma}_i = \pm 1$ of the dual model sit on the bonds of the original model.

• Since we know the dual model's partition function is

$$Z \sim \sum_{\{\widetilde{\sigma}_P^i\}} \prod_P \left(1 + \tanh \widetilde{K}^1 \widetilde{\sigma}_P^2 \widetilde{\sigma}_P^3 \widetilde{\sigma}_P^4\right)$$

$$-\beta H = \widetilde{K} \sum_{\text{plaquettes } P} \prod \widetilde{\sigma}_P^i$$

• The dual model is called a $\mathbb{Z}_2$ lattice gauge theory, because it has a local symmetry: if we flip all spins on edges connected to a single site, the energy is unchanged. Since it is dual to the 3D Ising model, it must have a phase transition.

Note. Elitzur's theorem states that spontaneous symmetry breaking (SSB) is impossible in models with a local symmetry. Specifically, it states that the expectation value of any local, non-gauge invariant observable must vanish. In particular, the model above can't have a magnetized phase.

To understand the theorem, consider the case of the 2D Ising model. To see SSB, we consider adding a small symmetry-breaking field $h/2$, then taking the thermodynamic limit $N \to \infty$, then finally taking $h \to 0$. One way to prevent SSB is to transition from the ground state to the state with all spins flipped; this costs Nh energy, which becomes infinite in the thermodynamic limit, so it is impossible. (SSB can still be prevented by local spin flips, as in the 1D Ising model; here we're just saying the global $\mathbb{Z}_2$ symmetry plays no role.)

However, in the case of the lattice gauge theory, we can flip any spin by performing a local gauge transformation, which only costs energy $6h$. This goes to zero in the appropriate limits, so SSB is impossible.

(????)

Wilson loops and confinement (?????)

From Elitzur's theorem we know that the phase transition of the $\mathbb{Z}_2$ lattice gauge theory must have a nonlocal, gauge-invariant order parameter - here it is the Wilson loop:

$$C_S = \left\langle \prod_{i \in S} \tilde{\sigma}_i \right\rangle \qquad S \text{ - closed loop}$$

it is gauge-invariant because gauge transformations flip spins in pairs. We can think of C_S as simply a complicated correlation function. We can then detect a phase transition by seeing how C_S depends on the size of S.

• In the high-temperature limit, we have

$$C_S \sim \sum_{\{\widetilde{\sigma}_i\}} \prod_{i \in S} \widetilde{\sigma}_i \prod_P \left(1 + \tanh \widetilde{K} \widetilde{\sigma}_P^1 \widetilde{\sigma}_P^2 \widetilde{\sigma}_P^3 \widetilde{\sigma}_P^4\right).$$

The terms in the expansion are surfaces, and the terms that contribute are the surfaces with S as boundary, weighted by their area. Therefore

$$C_S \sim (\tanh \widetilde{K})^{\text{area of } S} \sim \exp(-f(\tanh \widetilde{K}) \times \text{ area of } S)$$

where we consider only the lowest-order term, i.e. the surface with minimal area.

• In the low-T limit, we expand over flipped bonds. The zeroth order term has $C_S = 1$, while there are P_S first order terms (with weight $e^{-8\widetilde{K}}$) with $C_S = -1$. Then

$$C_S \sim 1 - 2P_S e^{-8\widetilde{K}} \sim \exp\left(-2e^{-8\widetilde{K}} P_S\right)$$

where P_S is the perimeter of S.

• We see that the high and low-T limits have qualitatively different decays for the Wilson loop, depending on the area and perimeter respectively. Therefore they are separated by a phase transition.

• Lattice gauge theory can serve as an analog of QED; we can add a 'matter' field by placing spins on the sites. Adjacent sites are then connected by a gauge field spin. A gauge transformation consists of flipping a site and all adjacent edges.

• Regarding one of the lattice directions as time, consider a Wilson loop with time t and distance x. It corresponds to the statistical weight for creating two particles separated by distance x and propagating them for time t, which is $e^{-U(x)t}$.

• In the high-temperature phase, we have $U(x)t \sim |x|t$, so $U(x) \sim x$ and the particles are confined together. In the low-T phase, we instead find $U(x) \sim (|x| + t)/t$, which goes to a constant at large distances. Then the particles are asymptotically free.

Summing over Phantom Loops (high-T for the Ising model)

The high T series for the Ising model on a d-dimensional hypercubic lattice is

$$Z = 2^N \cosh^{dN} K \times S, \qquad S = \sum_{\text{closed graphs}} t^\ell$$

where ℓ is the total perimeter. A closed graph can be always decomposed into a sum of closed loops, where each loop doesn't intersect itself or any other loop.

$$S' : \qquad \Xi = \log S' = \sum_{\text{closed loops}} t^\ell$$

That is, Ξ is the sum over connected contributions to S. Usually, we would have $S' = S$. However, S' counts closed graphs containing loops that overlap each other, i.e. edges can be counted multiple times. We will neglect these in our approximation.

• We will further approximate by allowing edges to be counted multiple times in Ξ. Let

$$\Xi' = \sum_{\text{closed random walks}} t^\ell$$

and approximate $S \approx e^{\Xi'}$. Here, ℓ is the length of the walk. The true S is a gas of self-avoiding loops, while $e^{\Xi'}$ contains 'phantom loops' which pass through each other and themselves.

• Given a random walk, we can get about N identical random walks by translation (ignoring boundary effects). Moreover, every random walk is counted ℓ times, since the starting point in the walk is arbitrary. Then

$$\Xi' = N \sum_\ell \frac{t^\ell}{\ell} (\text{ number of closed walks of } \ell \text{ steps starting and ending at } \mathbf{0})$$

matrix $\quad \langle \mathbf{i}|W(\ell)|\mathbf{j}\rangle := \text{ number of walks from } \mathbf{j} \to \mathbf{i} \text{ in } \ell \text{ steps.}$

$$\frac{\Xi'}{N} = \frac{1}{2}\sum_\ell \frac{t^\ell}{\ell}\langle \mathbf{0}|W(\ell)|\mathbf{0}\rangle$$

The factor of 2 is because the same loop can be traversed in two directions.

• Next, consider the correlation function $\langle\sigma(\mathbf{0})\sigma(\mathbf{r})\rangle$. To compute this, we sum over all graphs consisting of a closed graph and a path from $\mathbf{0}$ to $\mathbf{r}$, and divide by the partition function (which just counts closed graphs). However, in the phantom loop approximation, the path from $\mathbf{0}$ to $\mathbf{r}$ doesn't affect anything else; the partition function cancels, giving

$$\langle\sigma(\mathbf{0})\sigma(\mathbf{r})\rangle \approx \sum_\ell t^\ell \langle \mathbf{r}|W(\ell)|\mathbf{0}\rangle$$

Given this setup, we now investigate the properties of $W(\ell)$ and the correlation function.

• Since the random walks are Markovian, they satisfy a simple recursion relation; in matrix form, this is just the statement $W(\ell) = T^\ell$ where $T = W(1)$ is the transfer/adjacency matrix.

• Because of the translational symmetry of the lattice, T is diagonalized in Fourier space, with

$$T|\mathbf{q}\rangle = \lambda_{\mathbf{q}}|\mathbf{q}\rangle, \quad \lambda_{\mathbf{q}} = 2\sum_\alpha \cos q_\alpha$$

$$\langle\sigma(\mathbf{0})\sigma(\mathbf{r})\rangle \approx \sum_\ell \left\langle \mathbf{r}\left|(tT)^\ell\right|\mathbf{0}\right\rangle = \left\langle \mathbf{r}\left|(1-tT)^{-1}\right|\mathbf{0}\right\rangle =$$

$$= \sum_{\mathbf{q}} \langle\mathbf{r}|\mathbf{q}\rangle \frac{1}{1-t\lambda_{\mathbf{q}}}\langle\mathbf{q}|\mathbf{0}\rangle \approx \int d^d\mathbf{q} \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}}{1-2t\sum_\alpha \cos q_\alpha}$$

• For small t (i.e. high-Ts), the correlation function is dominated by the shortest path, $\langle\sigma(\mathbf{0})\sigma(\mathbf{r})\rangle \sim t^r$, giving an exponential decay. We can think of the path as a string connecting the two points with a very high tension.

• As t increases, the 'string tension' decreases, and longer paths can contribute. Longer paths have less weight, but there are more of them. In our approximation, the number of paths goes roughly as $(2d)^\ell$, while the weight goes as t^ℓ. Then there is a singularity at $2dt_c = 1$, where arbitrarily long paths become important; this is the Ising ordering phase transition.

• Near the transition, the correlation function will be dominated by long paths, i.e. low momentum components. We thus expand the denominator at low q,

$$1 - 2t\sum_\alpha \cos q_\alpha = (1-2dt) + tq^2 + O\left(q^4\right) \approx t_c\left(\xi^{-2} + q^2 + O\left(q^4\right)\right), \quad \xi = \left(\frac{1-2dt}{t_c}\right)^{-1/2}$$

The correlation function is the Fourier transform of $1/\left(q^2+\xi^{-2}\right)$, exactly as we found through the Landau-Ginzburg approach.

• The correlation length diverges as $\xi \sim (t_c - t)^{-1/2}$, giving the Gaussian exponent $\nu = 1/2$. Note that here, t is not the reduced temperature parameter, it is $\tanh K$. In particular, t increases when the temperature decreases!However, this doesn't matter for the critical exponent because near the critical point, t and the reduced temperature are linearly related.

Free energy

• The singular part of the free energy is

$$f_{\text{sing.}} = \frac{\log S}{N} \approx \frac{\Xi'}{N} = \frac{1}{2}\sum_\ell \left\langle \mathbf{0}\left|\frac{t^\ell T^\ell}{\ell}\right|\mathbf{0}\right\rangle = -\frac{1}{2}\langle\mathbf{0}|\log(1-tT)|\mathbf{0}\rangle$$

$$\approx -\frac{1}{2}\int d\mathbf{q}\log\left(1-2t\sum_\alpha \cos q_\alpha\right)$$

(????)

Near the critical point, $1 - 2t\sum_\alpha \cos q_\alpha \sim q^2 + \xi^{-2}$. Then by the same reasoning as for the Gaussian model,

$$f_{\text{sing.}} \propto \xi^{-d} \propto (t_c - t)^{d/2}$$

All further critical exponents come out exactly the same.

• Like the Gaussian model, the phantom loop approximation is unstable below the critical point. For $t > t_c$, loops of greater length are favored more, and it becomes favorable for loops to retrace their steps over and over. In the true Ising model, this instability is stabilized by the fact that loops can't self-intersect.

• The Gaussian model and the phantom loop approximation contain essentially the same physics; their difference is analogous to the difference between wavefunction evolution and the path integral.

• The phantom loop approximation can also explain why there is no phase transition in 1D. We can think of each paths as carrying information with fidelity t^ℓ. In this case of the 1D Ising model, this means all correlation functions decay exponentially.

• We can also rederive the critical exponent ν heuristically. Paths shorter than the characteristic path length $\bar{\ell} = -1/\log(2dt) \sim (t_c - t)^{-1}$ have good information transfer, and since the paths are random walks, their diameter goes as $\bar{\ell}^{1/2}$. Then the sizes of correlated regions diverge as $(t_c - t)^{-1/2}$, exactly the divergence of the correlation length we saw before.

• The Gaussian model gives incorrect critical exponents for $d < 4$. To see why, note that random walks have Hausdorff dimension 2. Then two random walks will generically intersect if $d < 2 + 2$. As a result, we must account for intersections, which correspond to accounting for the um^4 term in the Gaussian model. For example, forbidding self-interactions swells the size of random walks, so $\nu > 1/2$ for $d < 4$.

16.5 Other about spin, vortex models

16.5.1 Overview of other 1D spin models

(!!!!!see Kardar's problems!!!!!!)

(!!!обзор и основные формулы и методы!чтобы полностью ориентировался и не сомневался!!!)

Overview all 1D spin models

(resuls about Ising)

(resuls about XY chain)

(??? чем отличаются классическая цепочка спинов от квантовых в плане результатов модели???)

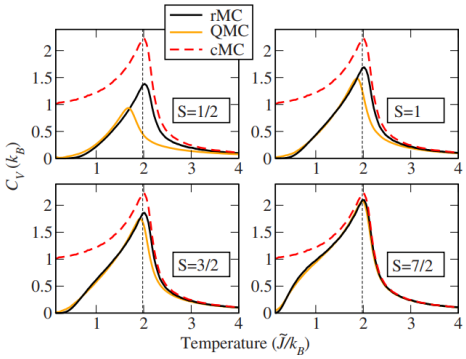
Результаты моделей по симуляциям следующие: (статья Walsh-a et. al.)

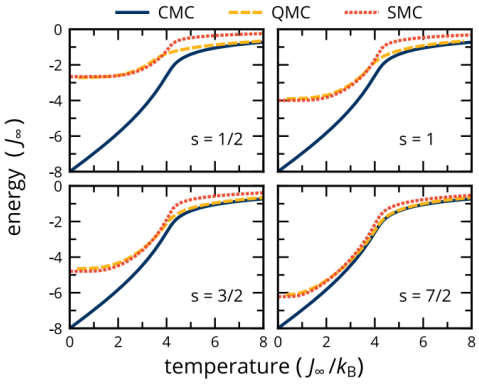
$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

$$\langle H \rangle_p = -\sum_{i,j} J_{ij} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle_p = -\sum_{i,j} J_{ij} \langle \mathbf{S}_i \rangle_p \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle_p ,$$

$$s(s+1)J_{ij} = s^2 J_{ij}^{\infty} \qquad \text{q - cl}$$

$$H_k = E_{i\neq k} - \mathbf{S}_k \cdot 2\sum_j J_{kj} \langle \mathbf{S}_j \rangle ,$$





• **The $O(n)$ model.**

Every lattice site is now occupied by an n-component unit vector $\mathbf{S}_i$. One possible nearest-neighbor interaction is

$$H = -J\sum_{\langle ij\rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \hat{\mathbf{h}} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i$$

More generally, the interaction term could be any function of $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$.

• The $O(n)$ model reduces to the Ising model, the XY model, and the classical Heisenberg model, for $n = 1, n = 2$, and $n = 3$ respectively. Coarse-graining it gives the Landau-Ginzburg Hamiltonian for general n, but note that this field does not have a unit length constraint, because averaging unit vectors doesn't necessarily yield a unit vector. If we want to include the unit length constraint explicitly, we get a nonlinear σ model.

• **The Potts model.**

Each lattice site is occupied by a q-valued spin $S_i \in \{1, ..., q\}$, and the interactions between the spins are described by

$$H = -J\sum_{\langle ij\rangle} \delta_{S_i,S_j} - \hat{h}\sum_i \delta_{S_i,1}$$

The field h now breaks an S_q permutation symmetry. The Ising model is the case $q = 2$, since $S_2 = \mathbb{Z}_2$. For higher q, very different behavior occurs; for instance the transitions for $q > 3$ in $d = 3$ are discontinuous.

• As a physical example, consider the absorption of Krypton onto graphene. The Krypton atoms are larger than the lattice spacing, so they forbid adjacent hexagons from being filled. This can be represented using a Potts model.

Overview of applications of spin models in real materials (???)

(see note on magnetism about it)

(тут про то, что почему-то прямое обменное вз-е не часто встречается. почему - непонятно)

AKLT model: overview

(специфика, интересно, но бесполезно)

Lieb-Linder model: overview

(???)

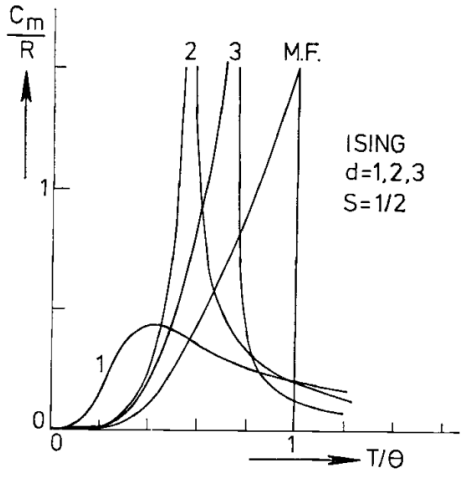
Overview of applications of 1D spin model

(не знаю, написано, что можно применений, если встречу какую-то - напишу. чуть попробовал найти информацию - таких прямо полезных и известных статей не увидел. когда-то мб подумаю про это)

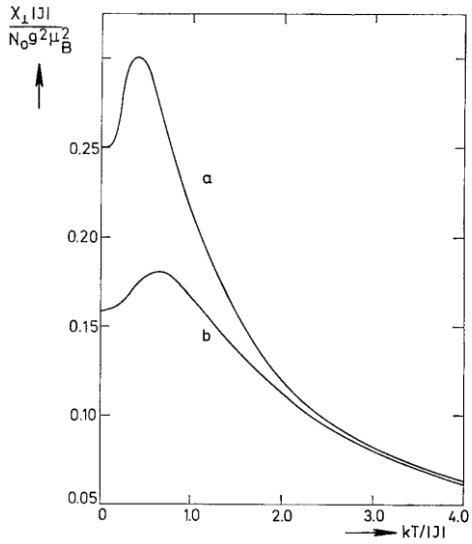
16.5.2 Overview of special 2D and 3D spin models

Overview all spin models regardless dimension

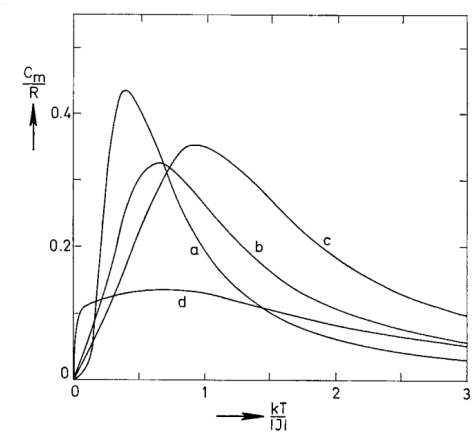
ising-heat-cap-dimensions:



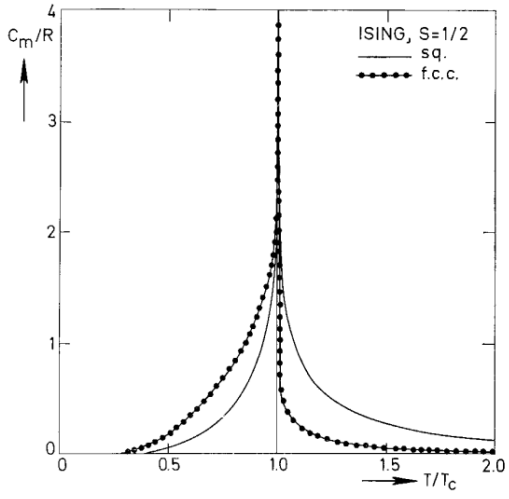
susept-a-ising-b-xy:



heat-cap-a-ising-b-xy-c-afmHeis-d-fmHeis:



ising-3d-solid-squarel-dotted-face-cent-cubicl:



Overview all 2D spin models

For $d = 2$, the exact solution (which goes quite substantially past this course) gives the critical exponents to be,

$$\begin{aligned} m_0 &\sim (T_c - T)^{\beta} \quad \text{with} \quad \beta = \tfrac{1}{8} \\ m &\sim B^{1/\delta} \quad \text{with} \quad \delta = 15 \\ \chi &\sim (T - T_c)^{-\gamma} \quad \text{with} \quad \gamma = \tfrac{7}{4} \end{aligned}$$

2D XY model

(?? see stat ph of fields, well-known model)

16.5.3 Critical indexes: other methods

Суть (???)

(ниже по вики)
Основные критические показатели описывают следующие величины: Теплоёмкость:

$$C_v \sim |\tau|^{-\alpha}$$

Среднее значение параметра порядка:

$$\langle \varphi \rangle \sim |\tau|^{\beta} \sim |h|^{\frac{1}{\delta}}$$

Восприимчивость:

$$\chi \sim |\tau|^{-\gamma}$$

Корреляционная функция:

$$G(x) \sim x^{-d+2-\eta} \, (x \ll r_c)$$

Радиус корреляции:

$$r_c \sim |\tau|^{-\nu}$$
$$\tau = T - T_c$$

h - внешнее поле Критические индексы связаны соотношениями:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$
$$\beta\delta = \gamma + \beta$$
$$d\nu = 2 - \alpha$$
$$\gamma = \nu(2 - \eta)$$

Показатель	$\boldsymbol{\alpha}$	$\boldsymbol{\beta}$	$\mathbf{V}$	$\boldsymbol{\delta}$	η	$\mathbf{v}$
Теория Ландау	0	1/2	1	3	0	1/2
Изинг, d = 2	0	1/8	7/4	≈ 15	1/4	1
Изинг, d = 3	$0,125 \pm 0,015$	$0,312 \pm 0,003$	$1,250 \pm 0,003$	$5,15 \pm 0,02$	$0,055 \pm 0,010$	$0,642 \pm 0,003$

Критические индексы, полученные в теории среднего поля (теории Ландау) плохо согласуются с экспериментальными значениями. (??????)

Классические критические индексы по Любшину

Скейлинговые соотношения. Среднеполевые значения. Вычисления для сферической модели.

Критические индексы в двумерной модели Изинга по Любшину

Решение Либа-Шульца-Маттиса. Асимптотики тёплицевских определителей (теорема Сегё). Сведение к модели димеров.

Критические индексы в двумерной перколяции по Любшину

RSOS и модели петель. Корреляторы для кулоновского газа. Модель Поттса и её критические индексы в 2D. Обзорно: меандры, несамопересекающиеся блуждания на шестиугольной решетке.

16.5.4 Special Models of Phase Transitions

Флуктуации как часть фазового перехода через континуальный интеграл

$$\exp\left(-\frac{F_0}{T}\right) = \int \mathcal{D}\varphi \exp\left(-\frac{\mathcal{F}_{(2)}}{T}\right) \equiv \prod_q \int d\varphi_q \exp\left(-\frac{\mathcal{F}_{(2)}}{T}\right).$$

$$G_0(\boldsymbol{q}) = \frac{T}{a + bq^2}$$

$$G_0(\boldsymbol{r}) = \frac{T}{4\pi br} \exp(-\sqrt{a/b}r).$$

$$G\left(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2\right) = \exp\left(\frac{F_{\text{sing}} - \mathcal{F}_0}{T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left\langle \left(\mathcal{F}_{\text{int}}/T\right)^n \varphi\left(\boldsymbol{r}_1\right) \varphi\left(\boldsymbol{r}_2\right) \right\rangle_0$$

$$\left\langle \varphi\left(\boldsymbol{r}_1\right) ... \varphi\left(\boldsymbol{r}_n\right) \right\rangle_0 \equiv \int \mathcal{D}\varphi \exp\left(\frac{F_0 - \mathcal{F}_{(2)}}{T}\right) \varphi\left(\boldsymbol{r}_1\right) ... \varphi\left(\boldsymbol{r}_n\right)$$

$$G(\boldsymbol{q}) = \frac{T}{a + bq^2 - T\Sigma(q)}$$

$$\Sigma^{(1)}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\lambda}{2T} G_0(\boldsymbol{r} = 0)\delta(\boldsymbol{r}),$$

$$\Sigma^{(1)}(\boldsymbol{k}) = -\frac{\lambda}{2} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{1}{a + bq^2}$$

$$\Sigma^{(2)}(\boldsymbol{q}) \sim \frac{\lambda^2 T}{b^3} \ln(\Lambda/q)$$

$$q_\star = T\lambda/b^2$$

$$\text{Gi} = \frac{T_c \lambda^2}{\alpha b^3}$$

$$G_{011}(\boldsymbol{r}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \exp(i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}) \frac{T}{2|a| + bq^2} = \frac{T}{4\pi br} \exp(-\sqrt{2|a|/b}r),$$
$$G_{0\mu\nu}(\boldsymbol{r}) = \delta_{\mu\nu} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \exp(i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}) \frac{T}{bq^2} = \delta_{\mu\nu} \frac{T}{4\pi br},$$

О скейлинге

$$|\langle\varphi\rangle| \sim |\tau|^{\beta}$$

$$r_c \sim |\tau|^{-\nu}.$$

$$G(q) \sim |\tau|^{-\gamma} g\left(q r_c\right)$$

$$\int d^3 r \exp(-i\boldsymbol{q}r) \left\langle\left\langle \varphi^2(\boldsymbol{r})\varphi^2(0)\right\rangle\right\rangle \sim |\tau|^{-\alpha} g_1\left(q r_c\right)$$

$$C_{\text{sing}} \simeq \frac{V}{4}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)^2 \int d^3 r \left\langle\left\langle \varphi^2(\boldsymbol{r})\varphi^2(0)\right\rangle\right\rangle$$

при $\tau \ll Gi$

$$C_{\text{sing}} \sim |\tau|^{-\alpha}$$

$$\mathcal{F}_h = -\int d^3 r h\varphi$$

$$\langle\varphi\left(\boldsymbol{r}_1\right)\rangle_h = T^{-1} \int d^3 r_2 G\left(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2\right) h\left(\boldsymbol{r}_2\right)$$

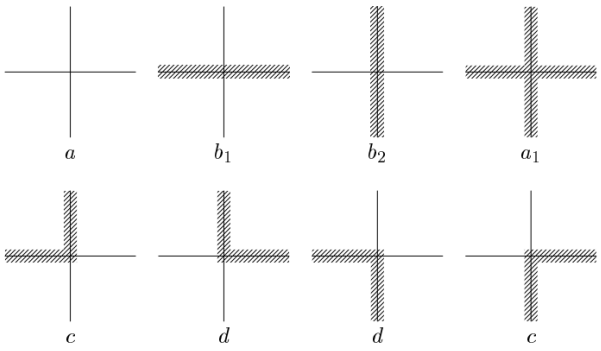
16.5.5 Special Spin Models: Overview

(see problems by Kardar and others for now)

Модель льда на квадратной решетке

16.5.6 Vortex models, Yang-Baxter Equation: Basics

Модель Изинга как вершинная модель



. 3.18. $n \times m$. n - m - .: $K_{\text{hor}} = K_1 K_{\text{vert}} = K_2$. . .:

$$Z \sim \sum_C \exp\left\{-2K_1\Delta_1 - 2K_2\Delta_2\right\}$$

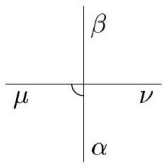
$\Delta_1\Delta_2$ - .: . «» «». . . 3.18. . () . 3.19. . . 3.18:

$$a = 1 \quad a_1 = e^{-2K_1-2K_2} \quad b_1 = e^{-2K_1}$$
$$b_2 = e^{-2K_2} \quad c = e^{-K_1-K_2} \quad d = e^{-K_1-K_2}.$$





$$R_{++}^{++} = a \qquad R_{--}^{--} = a_1$$
$$R_{+-}^{+-} = b_1 \qquad R_{-+}^{-+} = b_2$$
$$R_{+-}^{-+} = R_{-+}^{+-} = c \qquad R_{++}^{--} = R_{--}^{++} = d.$$



$= R_{\alpha\mu}^{\beta\nu}$

$$\prod_x R_{\alpha_x \mu_x \beta_x \nu_x}$$

$$Z_{\text{Ising}} = \sum_{\alpha_x \beta_x \mu_x \nu_x} \prod_x R_{\alpha_x \mu_x}^{\beta_x \nu_x}$$

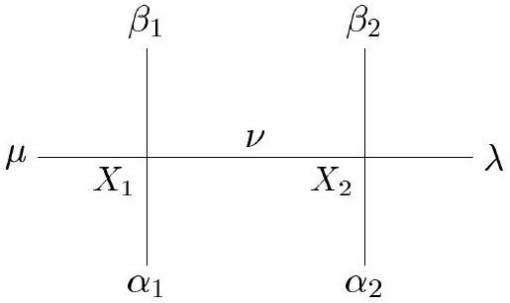


$$Z = \sum_{\{\alpha\}} \left(\prod_x R_x(\alpha\beta\mu\nu) \right)$$

$\{\alpha\}$ x. . x_1 x_2 . 3.22. (3.40)

$$Z = ... \sum_{\nu} \prod ... R_{x_1} (\alpha_1 \beta_1 \mu\nu) \, R_{x_2} (\alpha_2 \beta_2 \nu\lambda) ...$$

-. 4×4 R $\alpha\beta\mu\nu$



$$R^{\beta\nu}_{\alpha\mu} = R^{\beta\nu}_{\alpha\mu}(x) = R_x(\alpha\beta\mu\nu)$$

R R:

$$R : H(\alpha) \otimes H(\mu) \to H(\beta) \otimes H(\nu)$$

$H(...) = \mathbf{C}^2$ - . H. $\{\uparrow\downarrow\}$ $\{1-1\}$ $\{+-\}$. (. 3.20).

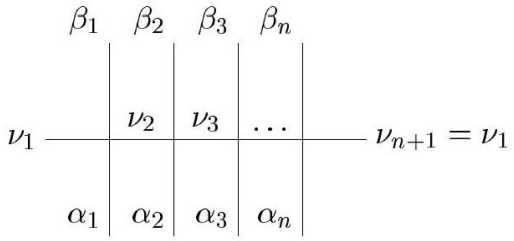
$$Z = \sum_{\{\alpha\}} W(\{\alpha\})$$

$W(\{\alpha\}) = \prod_x R^{\beta\nu}_{\alpha\mu}$ - $\{\alpha\}$. - $T = T^{\vec{\beta}}_{\vec{\alpha}}$

$$T : H(\alpha_1) \otimes ... \otimes H(\alpha_n) \to H(\beta_1) \otimes ... \otimes H(\beta_n).$$

T (. 3.23)

$$T^{\vec{\beta}}_{\vec{\alpha}} = \sum_{\vec{\nu}} \prod R^{\beta_1\nu_2}_{\alpha_1\nu_1} R^{\beta_2\nu_3}_{\alpha_2\nu_2} ... R^{\beta_n\nu_1}_{\alpha_n\nu_n}$$



. 3.23.

$$Z = \mathrm{Tr}\, T^m$$

T:

$$T\psi_i = \Lambda_i \psi_i \quad Z = \sum_{i=1}^{2^n} \Lambda_i^m$$

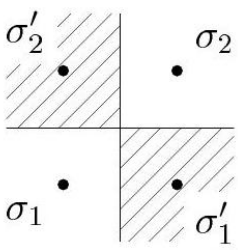
R $v_i \otimes v_j = \{+\otimes+ - \otimes + + \otimes - - \otimes -\}$:

$$R^{\beta\nu}_{\alpha\mu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & e^{-K_1-K_2} \\ 0 & e^{-2K_1} & e^{-K_1-K_2} & 0 \\ 0 & e^{-K_1-K_2} & e^{-2K_2} & 0 \\ e^{-K_1-K_2} & 0 & 0 & e^{-2K_1-2K_2} \end{pmatrix}$$

:

$$\prod_x R(x)$$

Квадрат модели Изинга как вершинная модель



. 3.24 . x (. 3.24).

$$V_x = V\left(\sigma_1\sigma_1'\sigma_2\sigma_2'\right) = e^{K_1\sigma_1'\sigma_2' + K_2\sigma_1\sigma_2}$$

K TO

$$Z^2_{\text{Ising}} = \sum_{\sigma}\sum_{\sigma'}\prod V_x$$

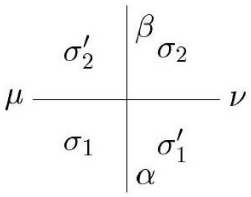
(. 3.25):

$$\mu = \sigma_1\sigma_2'; \quad \nu = \sigma_2\sigma_1'; \quad \alpha = \sigma_1\sigma_1'; \quad \beta = \sigma_2\sigma_2'$$

$$\sigma_2 = (\mu\beta)\sigma_1; \quad \sigma_2 = (\nu\alpha)\sigma_1; \quad \sigma_2' = (\mu\alpha)\sigma_1'; \quad \sigma_2' = (\nu\beta)\sigma_1'.$$

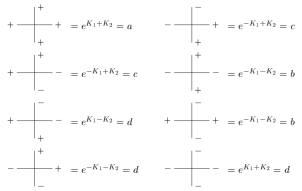
$$\alpha\beta\mu\nu = 1$$

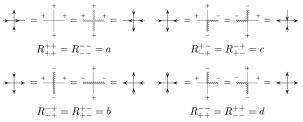
$\alpha\beta\mu\nu$ -

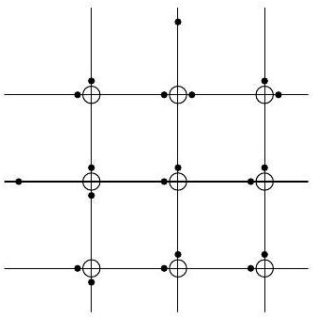


. 3.25. $\alpha\beta\mu\nu = 1$. - () (3.42) . $\{\alpha\beta\mu\nu\}$ . . 3.26.

Модель льда на квадратной решетке







$v_i \otimes v_j = \{+\otimes+ \; - \otimes + \; + \otimes \text{ - } \; - \otimes -\}$ R-:

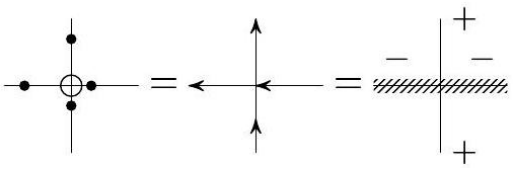
$$R^{\beta\nu}_{\alpha\mu} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & d \\ 0 & b & c & 0 \\ 0 & c & b & 0 \\ d & 0 & 0 & a \end{pmatrix}$$

Уравнения Янга-Бакстера

T). 3.23):

$$T^{\vec{\beta}}_{\vec{\alpha}} = T^{\beta_1 \ldots \beta_n}_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} = R^{\beta_1 \nu_2}_{\alpha_1 \nu_1} R^{\beta_2 \nu_3}_{\alpha_2 \nu_2} \ldots R^{\beta_n \nu_1}_{\alpha_n \nu_n}$$

(ν_i) . .



. 3.29

	β_1	β_2	β_n
μ_1	μ_2		
α_1	α_2	α_n	

. 3.30. $\widetilde{T}$ -. $\widetilde{T}$ T (. 3.30):

$$\widetilde{T}^{\vec{\beta}}_{\vec{\alpha}} = \widetilde{T}^{\beta_1 \ldots \beta_n}_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} = \widetilde{R}^{\beta_1 \mu_2}_{\alpha_1 \mu_1} \widetilde{R}^{\beta_2 \mu_3}_{\alpha_2 \mu_2} \ldots \widetilde{R}^{\beta_n \mu_1}_{\alpha_n \mu_n}$$

$T\widetilde{T}$ $\widetilde{T}T$ (. 3.31). S^{β}_{α} $\widetilde{S}^{\beta}_{\alpha}$ (. 3.32):

$$\left(S^{\beta}_{\alpha}\right)^{\nu_1 \nu_2}_{\mu_1 \mu_2} = \widetilde{R}^{\gamma \nu_1}_{\alpha \mu_1} R^{\beta \nu_2}_{\gamma \mu_2} \quad \left(\widetilde{S}^{\beta}_{\alpha}\right)^{\nu_1 \nu_2}_{\mu_1 \mu_2} = R^{\gamma \nu_1}_{\alpha \mu_1} \widetilde{R}^{\beta \nu_2}_{\gamma \mu_2}$$

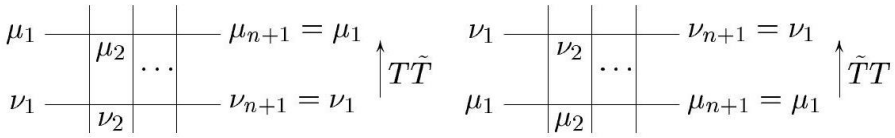
$T\widetilde{T}\widetilde{T}T$:

$$T\widetilde{T} = \mathrm{Tr}\, S^{\beta_1}_{\alpha_1} S^{\beta_2}_{\alpha_2} \ldots S^{\beta_n}_{\alpha_n} \quad \widetilde{T}T = \mathrm{Tr}\, \widetilde{S}^{\beta_1}_{\alpha_1} \widetilde{S}^{\beta_2}_{\alpha_2} \ldots \widetilde{S}^{\beta_n}_{\alpha_n}$$

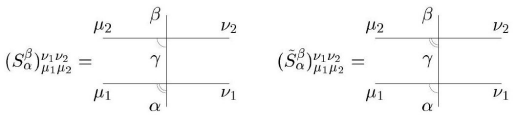
$T\widetilde{T} = \widetilde{T}T$ M $\alpha\beta$

$$S^{\beta}_{\alpha} = M \widetilde{S}^{\beta}_{\alpha} M^{-1}$$

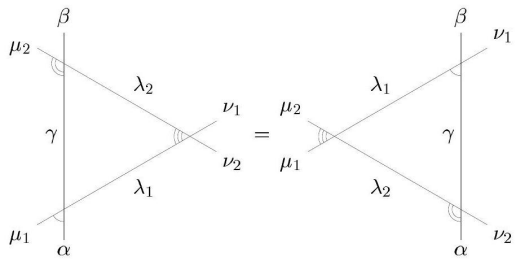
$$M \widetilde{S}^{\beta}_{\alpha} = S^{\beta}_{\alpha} M$$



. 3.31.



. 3.32.



. 3.33.

$$\widetilde{R}^{\beta\lambda_2}_{\gamma\mu_2} R^{\gamma\lambda_1}_{\alpha\mu_1} M^{\mu_1\mu_2}_{\lambda_1\lambda_2} = M^{\lambda_1\lambda_2}_{\mu_1\mu_2} R^{\beta\nu_1}_{\gamma\lambda_1} \widetilde{R}^{\gamma\nu_2}_{\alpha\lambda_2}$$

(3.45) - (YB) . . 3.33. (3.45) + - . 64 16 . M. . $H_{j_1} \otimes H_{j_2} \otimes ... \otimes H_{j_n}$ $H = (\mathbf{C})^2$ - . $R_{jk} (j \neq k)$ H_j H_k R - . $H_1 \otimes H_2 \otimes H_3$

$$R^{12} = \sum_i a_i \otimes b_i \otimes \mathrm{id} \quad R^{23} = \sum_i \mathrm{id} \otimes a_i \otimes b_i$$

$R = \sum\limits_i a_i \otimes b_i$ $a_i b_i \in \mathrm{End}(V)$.

$$R^{23} \widetilde{R}^{13} M^{12} = M^{12} \widetilde{R}^{13} R^{23}$$

- $H(\alpha) H(\beta)$ $H(\gamma)$ - $H(\mu_1) H(\nu_1) H(\lambda_1)$ - $H(\mu_2) H(\nu_2) H(\lambda_2)))$ (3.46).

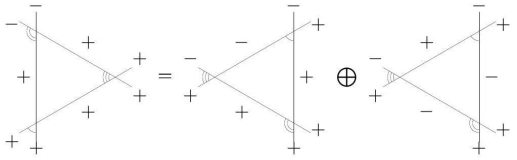
Уравнения Янга-Бакстера для модели льда

R- . abc. $R\widetilde{R}$ $M = \hat{R}$:

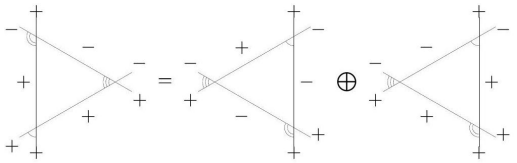
$$R \to abc; \quad \widetilde{R} \to a'b'c'; \quad \hat{R} \to a''b''c''$$

abc $a'b'c'$ $a''b''c''$. $R\widetilde{R}$ $\hat{R}$ . . - $R^{\beta\nu}_{\alpha\mu} \neq 0$ $\alpha + \mu = \beta + \nu$. $\widetilde{R}$ $\hat{R}$. - $\alpha + \mu_1 + \mu_2 = \beta + \nu_1 + \nu_2$. 20 . $R\widetilde{R}\hat{R}$. 20 10 . . .

$$ac'a'' = bc'b'' + ca'c''$$



. 3.34.



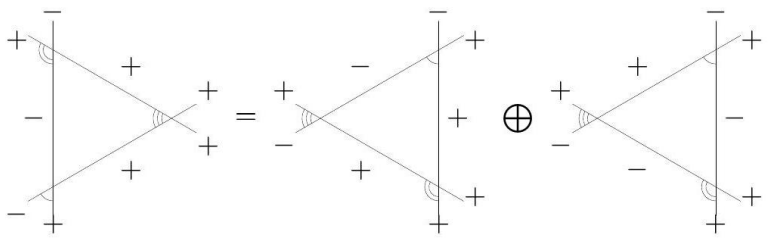
.

$$ab'c'' = cc'b'' + ba'c''$$

$$cb'a'' = ca'b'' + bc'c''$$

.

$$\begin{cases} ac'a'' = bc'b'' + ca'c'' \\ ab'c'' = cc'b'' + ba'c'' \\ cb'a'' = ca'b'' + bc'c'' \end{cases}$$



$$\frac{a^2+b^2-c^2}{ab} = \frac{(a')^2+(b')^2-(c')^2}{a'b'}.$$
$$\frac{a^2+b^2-c^2}{ab} = \frac{(a'')^2+(b'')^2-(c'')^2}{a''b''}$$

$\Delta(abc)$ $\frac{a^2+b^2-c^2}{ab}$. (3.48) (3.49) abc Δ (3.47)

$$x^2+y^2-z^2 = \Delta\cdot xy$$

$\{\rho u\eta\}$ Δ ρ u:

$$\begin{cases} a = \rho\,\mathrm{sh}(\eta+u) \\ b = \rho\,\mathrm{sh}\,uc = \rho\,\mathrm{sh}\,\eta \end{cases}$$

$\Delta = 2\,\mathrm{ch}\,\eta$. u . - T $\widetilde{T}$. $\{abc\}$ $\{a'b'c'\}$ η $(u$ $\rho)$:

$$\begin{array}{ll} a = \rho\,\mathrm{sh}(\eta+u) & a' = \rho'\,\mathrm{sh}\,(\eta+u') \\ b = \rho\,\mathrm{sh}\,u & b' = \rho'\,\mathrm{sh}\,u' \\ c = \rho\,\mathrm{sh}\,\eta & c' = \rho'\,\mathrm{sh}\,\eta. \end{array}$$

(3.49) $\{a''b''c''\}$:

$$\begin{cases} a'' = \rho''\,\mathrm{sh}\,(\eta+u'') \\ b'' = \rho''\,\mathrm{sh}\,u'' \\ c'' = \rho''\,\mathrm{sh}\,\eta \end{cases}$$

: $uu'u''$ $R\widetilde{R}\hat{R}$? (3.51) (3.52) (3.47)

$$\mathrm{sh}\,(u+u'+\eta) = \mathrm{sh}\,(u'+\eta)$$
$$\mathrm{sh}\,(u'-u) = \mathrm{sh}\,u''$$
$$\mathrm{sh}\,(u'-u'') = \mathrm{sh}\,u$$

(3.53) (3.54) (3.55):

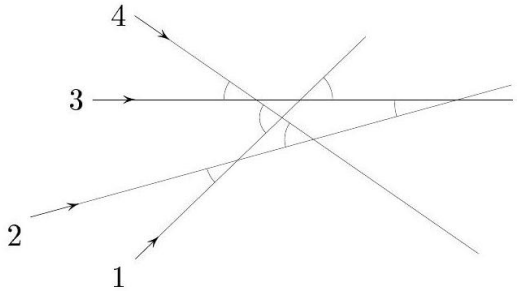
$$u' = u+u''+2\pi ik$$

k - . u' $2\pi ik$ abc;

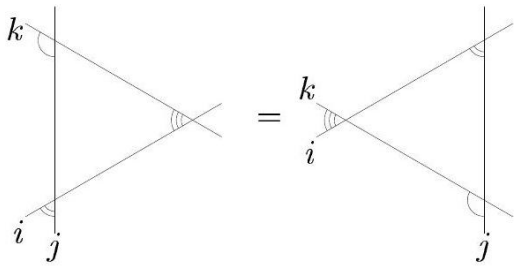
$$u' = u+u''$$

-:

$$R^{12}(u)R^{13}\,(u')\,R^{23}\,(u'-u) = R^{23}\,(u'-u)\,R^{13}\,(u')\,R^{12}(u)$$



. 3.37.

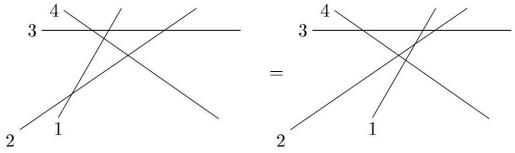


. 3.38. L (. 3.37) . $\alpha = 1...N$. u^{ij} $R^{ij}\,(u^{ij})$. R^{ij} -:

$$R^{ij}R^{kj}R^{ki} = R^{ki}R^{kj}R^{ij}$$

(. 3.38). Z- (. 3.39). - Z- . . - $T(u)$. . -

$$T(u)\psi = \Lambda(u)\psi$$



.

Связь модели льда с 1D цепочкой XXZ

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$
$$\sigma^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

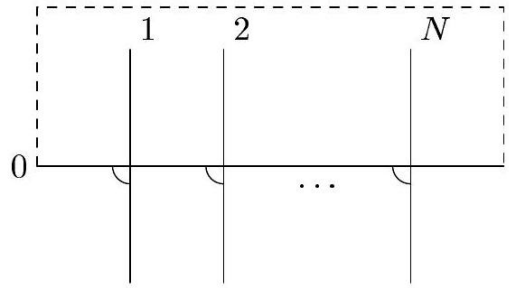
$$H_{XYZ} = \sum_k \left(J_x\sigma_k^x\sigma_{k+1}^x + J_y\sigma_k^y\sigma_{k+1}^y + J_z\sigma_k^z\sigma_{k+1}^z\right)$$

$$H_{XXZ} = \sum_k \frac{1}{2\,\mathrm{sh}(\eta)}\left(\sigma_k^x\sigma_{k+1}^x + \sigma_k^y\sigma_{k+1}^y + \mathrm{ch}(\eta)\sigma_k^z\sigma_{k+1}^z.\right)$$

$$T(u) = \mathrm{Tr}_0\, R_{01}(u)R_{02}...R_{0N}$$

R_{0k} $V_0 \otimes V_k$ V_0 - (. . 3.40). $\{+\otimes+-\otimes++\otimes--\otimes-\}$ R-:

$$R_{\alpha\mu}^{\beta\nu}(u) = \begin{pmatrix} w_0 + w_1\sigma^z & c\sigma^- \\ c\sigma^+ & w_0 - w_1\sigma^z \end{pmatrix}$$



. 3.40. $w_0 = \frac{a+b}{2} w_1 = \frac{a-b}{2}$.:

$$R_{\alpha\mu}^{\beta\nu}(0) = \mathrm{sh}\,\eta \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathrm{sh}\,\eta\delta_\alpha^\nu\delta_\mu^\beta$$

(ρ). $\{+\otimes++\otimes--\otimes+-\otimes-\}$ $\{+\otimes+-\otimes++\otimes--\otimes-\}$: $v\otimes w \to w\otimes v$. - $T(u)$ $T_{\alpha_1...\alpha_N}^{\beta_1...\beta_N}(0) = (\mathrm{sh}\,\eta)^N\delta_{\alpha_1}^{\beta_2}\delta_{\alpha_2}^{\beta_3}...\delta_{\alpha_N}^{\beta_1}$.:

$$T(0) : v_{\alpha_1}\otimes v_{\alpha_2}\otimes ...\otimes v_{\alpha_N} \to v_{\alpha_N}\otimes v_{\alpha_1}\otimes ...\otimes v_{\alpha_{N-1}}$$

T^{-1}.

$$\left(T^{\beta_1\dots\beta_N}_{\alpha_1\dots\alpha_N}(0)\right)^{-1} = (\operatorname{sh}\eta)^{-N}\delta^{\beta_n}_{\alpha_1}\delta^{\beta_1}_{\alpha_2}\dots\delta^{\beta_{N-1}}_{\alpha_N}$$

- $T(u)$ u .

$$\frac{d}{du}T^{\beta_1\dots\beta_N}_{\alpha_1\dots\alpha_N}(0) = (\operatorname{sh}\eta)^N\sum_{i=1}^{N}\delta^{\beta_2}_{\alpha_1}\dots\delta^{\beta_{i-1}}_{\alpha_{i-2}}\dot{R}^{\beta_i\beta_{i+1}}_{\alpha_{i-1}\alpha_i}\delta^{\beta_{i+2}}_{\alpha_{i+1}}\dots\delta^{\beta_1}_{\alpha_N}$$

$$\dot{R}(0) = \begin{pmatrix} -\operatorname{ch}\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\operatorname{ch}\eta \end{pmatrix}$$

$$\left(T^{-1}(0)\dot{T}(0)\right)^{\beta_1\dots\beta_N}_{\alpha_1\dots\alpha_N} = \sum_{i=1}^{N}\left(R^{-1}(0)\dot{R}(0)\right)^{\beta_i\beta_{i+1}}_{\alpha_i\alpha_{i+1}}$$

$$\frac{1}{2\operatorname{sh}\eta}\left(\sigma^x_i\sigma^x_{i+1} + \sigma^y_i\sigma^y_{i+1} + \frac{\operatorname{ch}\eta}{2}\left(I_iI_{i+1} + \sigma^z_i\sigma^z_{i+1}\right)\right)$$

$$T^{-1}(0)\dot{T}(0) = H_{XXZ}$$

Уравнения Янга-Бакстера для модели льда

Связь трансфер-матрицы модели льда с гамильтонианом одномерной квантовой цепочки XXZ

16.6 Continuous spin models in a nutshell

16.6.1 The Linear and typical nonlinear σ model

Background Field Method by Tong

Asymptotic Freedom and the $d = 2 + \varepsilon$ Expansion by Tong

$$\Lambda' = \frac{\Lambda}{\zeta} = \Lambda e^{-s}$$

$$\beta(e) := \frac{de}{ds} = (N-2)\frac{e^3}{4\pi}$$

$$d = 2 + \epsilon$$

$$\frac{de}{ds} = -\frac{\epsilon}{2}e + (N-2)\frac{e^3}{4\pi}\Lambda^\epsilon$$

$$e^2_\star = \frac{2\pi\epsilon}{N-2}\Lambda^{-\epsilon}$$

$e^2 = e^2_\star + \delta e^2$

$$\frac{d\left(\delta e^2\right)}{ds} = +\epsilon\delta e^2$$

$$\nu = \frac{1}{\epsilon}$$

$$\eta = \frac{\epsilon}{N-2}$$

	η	ν
MF	0	$\frac{1}{2}$
$d = 4 - \epsilon$	0	0.61
$d = 2 + \epsilon$	1	1
Actual	0.0386	0.702

Large N by Tong

$$Z = \int \mathcal{D}n\delta\left(\mathbf{n}^2-1\right)\exp\left(-\frac{1}{2e_0^2}\int d^dx\nabla\mathbf{n}\cdot\nabla\mathbf{n}\right)$$
$$= \int \mathcal{D}\mathbf{n}\mathcal{D}\sigma\exp\left(-\frac{1}{2e_0^2}\int d^dx\nabla\mathbf{n}\cdot\nabla\mathbf{n}-\frac{i}{2e_0^2}\int d^dx\sigma(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n}-1)\right)$$

the field $\sigma(\mathbf{x})$ plays the role of a Lagrange multiplier; integrating it out gives us k the delta-function, imposing the field constraint $\mathbf{n}^2=1$.

$$Z = \int \mathcal{D}\sigma\det{}^{-N/2}\left(-\nabla^2+i\sigma(\mathbf{x})\right)\exp\left(\frac{i}{2e_0^2}\int d^dx\sigma\right)$$
$$Z = \int \mathcal{D}\sigma\exp\left(-\frac{N}{2}\operatorname{tr}\log\left(-\nabla^2+i\sigma\right)+\frac{i}{2e_0^2}\int d^dx\sigma\right)$$
$$\frac{N}{2}G(\mathbf{x},\mathbf{x}) = \frac{1}{2e_0^2}$$
$$\sigma(\mathbf{x}) = -i\mu^2$$

$$\int^{\Lambda}\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{1}{k^2+\mu^2} = \frac{1}{e_0^2N}$$

Large N in $d=2$

$$\frac{1}{4\pi}\log\left(\frac{\Lambda^2+\mu^2}{\mu^2}\right) = \frac{1}{e_0^2N}$$

$e_0^2N \ll 1$, $\mu \ll \Lambda$

$$\mu \approx \Lambda e^{-2\pi/e_0^2N}$$

Large N in $d>2$

$$\frac{1}{e_0^2N} = \int^{\Lambda}\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{1}{k^2+\mu^2} \sim \begin{cases}\Lambda^{d-2}-\mu^2\Lambda^{d-4} & d\geq 4\\ \Lambda^{d-2}-\mu^{d-2} & 2<d<4\end{cases}$$
$$e_0^2N \lesssim \Lambda^{2-d}$$

By Zhou

- We consider n-component unit spins $\mathbf{s}(i)$ on a lattice, with

$$-\beta H = K\sum_{\langle ij\rangle}\mathbf{s}(i)\cdot\mathbf{s}(j) = K\sum_{\langle ij\rangle}\left(1-\frac{(\mathbf{s}(i)-\mathbf{s}(j))^2}{2}\right)$$
$$-\beta H = -\frac{K}{2}\int d^d\mathbf{x}(\nabla\mathbf{s}(\mathbf{x}))^2+\text{ const.}$$
$$\mathbf{s}(\mathbf{x}) = (\boldsymbol{\pi}(\mathbf{x}),\sigma(\mathbf{x}))$$

where $\boldsymbol{\pi}$ is an $n-1$ component vector representing the transverse Goldstone modes. Then

$$\int d\boldsymbol{\pi}d\sigma\delta\left(\pi^2+\sigma^2-1\right) = \int d\boldsymbol{\pi}d\sigma\delta\left[\left(\sigma-\sqrt{1-\pi^2}\right)\left(\sigma+\sqrt{1-\pi^2}\right)\right] = \int\frac{d\boldsymbol{\pi}}{2\sqrt{1-\pi^2}}$$

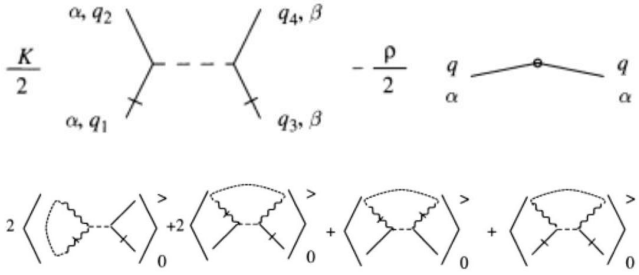
$$\beta\mathcal{H} = \frac{K}{2}(\nabla\pi)^2 + \frac{K}{2}\left(\nabla\sqrt{1-\pi^2}\right)^2 + \frac{\rho}{2}\log\left(1-\pi^2\right)$$

where $\rho = N/V = 1/a^d$ is the density of lattice points.

$$\beta\mathcal{H}_0 = \frac{K}{2}(\nabla\pi)^2, \quad \mathcal{U}_1 = \frac{K}{2}(\boldsymbol{\pi}\cdot\nabla\boldsymbol{\pi})^2 - \frac{\rho}{2}\pi^2$$

$$\beta H_0 = \frac{K}{2}\int đ\mathbf{q} q^2 |\boldsymbol{\pi}(\mathbf{q})|^2$$

$$U_1 = -\frac{K_{\text{int}}}{2}\int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 \pi_\alpha(\mathbf{q}_1)\,\pi_\alpha(\mathbf{q}_2)\,\pi_\beta(\mathbf{q}_3)\,\pi_\beta(-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3)\,(\mathbf{q}_1\cdot\mathbf{q}_3) - \frac{\rho}{2}\int d\mathbf{q}|\boldsymbol{\pi}(\mathbf{q})|^2$$



$$\widetilde{K} = K\left(1 + \frac{I_d(b)}{K}\right), \quad I_d(b) = \int_{\Lambda/b}^{\Lambda}\frac{d\mathbf{k}}{k^2} = \frac{K_d\Lambda^{d-2}\left(1-b^{2-d}\right)}{d-2}$$

$$K' = b^{d-2}\zeta^2\widetilde{K}$$

$$\frac{dT}{d\ell} = -(d-2)T + (n-2)K_d\Lambda^{d-2}T^2$$

16.6.2 The Nonlinear σ Model, Redux

O(N) Models by Tong

4.2.1 Goldstone Bosons

4.2.2 The $d = 4-\varepsilon$ Expansion

4.2.3 There Are No Goldstone Bosons in d = 2

By Zhou

$$(\nabla\phi)^2 \to (\nabla\theta)^2 + \sin^2\theta(\nabla\phi)^2$$

$$F[\mathbf{n}] = \int d\mathbf{x}\frac{1}{2e^2}\nabla\mathbf{n}\cdot\nabla\mathbf{n}, \quad e^2 = \langle|\phi|\rangle^{-2}$$

$K = 1/e^2$,

$$Z = \int \mathcal{D}\mathbf{n}\delta\left(\mathbf{n}(\mathbf{x})^2 - 1\right)e^{-F[\mathbf{n}]}$$

$$\mathbf{n}(\mathbf{x}) = (\boldsymbol{\pi}(\mathbf{x}), \sigma(\mathbf{x}))$$

$$n^a(\mathbf{x}) = \tilde{n}^a(\mathbf{x})\left(1-\chi(\mathbf{x})^2\right)^{1/2} + \sum_{\alpha=1}^{N-1}\chi_\alpha(\mathbf{x})e^a_\alpha(\mathbf{x})$$

$$\tilde{n}\cdot\tilde{n} = 1, \quad \tilde{n}\cdot e_\alpha = 0, \quad e_\alpha\cdot e_\beta = \delta_{\alpha\beta}.$$

$$\begin{aligned}\nabla n^a &= \nabla\tilde{n}^a\sqrt{1-\chi^2} + \tilde{n}^a\nabla\sqrt{1-\chi^2} + \nabla\left(\chi_\alpha e^a_\alpha\right)\\ &= \nabla\tilde{n}^a\left(1-\chi^2/2\right) - \tilde{n}^a\chi_\alpha\nabla\chi_\alpha + \nabla\left(\chi_\alpha e^a_\alpha\right) + O\left(\chi^2\right).\end{aligned}$$

$$(\nabla n^a)^2 = (\nabla\tilde{n}^a)^2\left(1-\chi^2\right) + (\nabla\chi_\alpha)^2 + \chi_\alpha\chi_\beta\nabla e^a_\alpha\nabla e^a_\beta + 2\nabla\tilde{n}^a\nabla\left(\chi_\alpha e^a_\alpha\right) + O\left(\chi^3\right)$$

• The partition function is

$$Z = \int\mathcal{D}\tilde{n}\delta\left(\tilde{n}^2-1\right)e^{-F_0[\tilde{n}]}\left\langle e^{-F_I[\tilde{n},\chi]}\right\rangle_0, \quad F_0[\tilde{n}] = \frac{1}{2e^2}\int d\mathbf{x}(\nabla\tilde{n})^2$$

$$F_I[\tilde{n},\chi] = \frac{1}{2e^2}\int d\mathbf{x}\left(-\chi^2(\nabla\tilde{n}^a)^2 + \chi_\alpha\chi_\beta\nabla e^a_\alpha\nabla e^a_\beta + 2\nabla\tilde{n}^a\nabla\left(\chi_\alpha e^a_\alpha\right)\right)$$

$$\left\langle e^{-F_I}\right\rangle_0 = 1 - \langle F_I\rangle_0 + \frac{1}{2}\left\langle F_I^2\right\rangle_0 + \ldots$$

• At lowest order, applying Wick's theorem, the linear term does not contribute and

$$\langle F_I\rangle_0 = \frac{1}{2e^2}\int d\mathbf{x}\left(-\delta_{\alpha\beta}(\nabla\tilde{n}^a)^2 + \nabla e^a_\alpha\nabla e^a_\beta\right)\langle\chi_\alpha(\mathbf{x})\chi_\beta(\mathbf{x})\rangle_0$$

$$\langle\chi_\alpha(\mathbf{x})\chi_\beta(\mathbf{x})\rangle_0 = e^2\delta_{\alpha\beta}I_d, \quad I_d = \int_{\Lambda/\zeta}^{\Lambda}\frac{d\mathbf{q}}{q^2} = \frac{\Omega_{d-1}}{(2\pi)^d}\Lambda^{d-2}\times\begin{cases}\zeta-1 & d=1\\ \log\zeta & d=2\\ 1-\zeta^{2-d} & d\geq 3\end{cases}$$

• The term $\nabla e^a_\alpha\nabla e^a_\beta$ also contributes to the gradient. To see this, use the completeness relation

$$\tilde{n}^a\tilde{n}^b + e^a_\alpha e^b_\alpha = \delta^{ab}$$

and $\tilde{n}^a e^a_\alpha = 0$, which implies $\tilde{n}^a\nabla e^a_\alpha = -\left(\nabla\tilde{n}^a\right)e^a_\alpha$, for

$$\begin{aligned}\nabla e^a_\alpha\nabla e^a_\alpha &= \nabla e^a_\alpha\nabla e^b_\alpha\left(\tilde{n}^a\tilde{n}^b + e^a_\beta e^b_\beta\right)\\ &= e^a_\alpha e^b_\alpha\left(\nabla\tilde{n}^a\right)\left(\nabla\tilde{n}^b\right) + \left(e^a_\beta\nabla e^a_\alpha\right)\left(e^b_\beta\nabla e^b_\alpha\right)\\ &= \nabla\tilde{n}^a\nabla\tilde{n}^a + \left(e^a_\beta\nabla e^a_\alpha\right)\left(e^b_\beta\nabla e^b_\alpha\right)\end{aligned}$$

where the first term is the gradient, and the second term is a new, irrelevant 'torsion' term.
• Finally, applying $\delta_{\alpha\beta}\delta^{\alpha\beta} = N-1$, we conclude

$$\langle F_I\rangle_0 = (2-N)I_d\int d\mathbf{x}\frac{1}{2}(\nabla\tilde{n}^a)^2$$

At the linear order we're working, $\left\langle e^{-F_I}\right\rangle_0 = e^{-\langle F_I\rangle_0}$, so we have

$$\frac{1}{e'^2} = \frac{1}{e_0^2} + (2-N)I_d$$

• We don't have to rescale the fields, since we aren't maintaining canonical normalization; we only need to scale the lengths by $1/\zeta$. Since $[e^2] = 2-d$ we conclude

$$\frac{1}{e^2(\zeta)} = \zeta^{d-2}\left(\frac{1}{e_0^2} + (2-N)I_d\right)$$

Note there is no running for $N = 2$, because in this case there is a single free Goldstone mode.

Next, we step back and look at our result.

• For $d < 2$, the coupling is relevant. That is, it gets stronger in the IR, so in the IR limit our perturbative expansion breaks down and we cannot determine whether the theory has gapless modes. By our earlier argument, we know there aren't.

• Defining $\xi = e^s$, the beta function for $d = 2$ is

$$\beta(e) = \frac{de}{ds} = (N-2)\frac{e^3}{4\pi}$$

In this case, the coupling e^2 is marginally relevant, in contrast to the marginally irrelevant coupling u at the Gaussian fixed point for $d = 4$. Then the coupling is weak in the UV limit, so we say the theory is asymptotically free. In general, an asymptotically free theory is one which has no irrelevant operators at all, only relevant and marginally relevant ones. They are special and rare; Yang-Mills is an important example.

• In the case $d = N = 2$, the coupling does not run, and one can show that it does not run to all orders. Then there do exist gapless modes, and hence a phase transition does occur, but it is not a symmetry breaking transition.

• Finally, we can expand in $d = 2 + \epsilon$, where

$$\frac{de}{ds} = -\frac{\epsilon e}{2} + (N-2)\frac{e^3}{4\pi}\Lambda^\epsilon$$

This has a perturbative fixed point,

$$e_\star^2 = \frac{2\pi\epsilon}{N-2}\Lambda^{-\epsilon}$$

However, the fixed point is unstable, so it is a UV fixed point rather than an IR fixed point.

• To understand this, note that if we start from the Wilson-Fisher fixed point and 'lower the temperature', we flow away from it to the zero-temperature fixed point, i.e. the ordered phase. In our sigma model, we've started in this ordered phase; by running our RG flow in reverse we can get back to the Wilson-Fisher fixed point!

• We can use the $d = 2 + \epsilon$ expansion to find the critical exponents at the Wilson-Fisher fixed point. Identifying $e^2 = t$, we have

$$\frac{dt}{ds} = -\epsilon t + (N-2)\frac{t^2}{2\pi}\Lambda^\epsilon$$

and linearizing about the fixed point gives $\Delta_t = \epsilon$, which implies $\nu = 1/\epsilon$. This isn't very accurate in $d = 3$, but we can match this with the $d = 4 - \epsilon$ expansion to get better results.

We can show that gapless modes do not exist for $d = 2$ and large N with the large N expansion.

• We rewrite the partition function in the unconstrained form

$$Z = \int \mathcal{D}n\mathcal{D}\sigma \exp\left(-\frac{1}{2e_0^2}\int d\mathbf{x}\nabla\mathbf{n}\cdot\nabla\mathbf{n} - \frac{i}{2e_0^2}\int d\mathbf{x}\sigma(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n}-1)\right)$$

The σ field is a Lagrange multiplier; integrating it out recovers the unit length constraint.

• However, since the free energy is quadratic in $\mathbf{n}$, we can instead integrate out $\mathbf{n}$, giving

$$Z = \int \mathcal{D}\sigma \det{}^{N/2}\left(-\nabla^2 + i\sigma(\mathbf{x})\right)\exp\left(\frac{i}{2e_0^2}\int d\mathbf{x}\sigma\right)$$

Using $\det A = \exp\operatorname{tr}\log A$, we can write this as part of the free energy density,

$$Z = \int \mathcal{D}\sigma \exp\left(-\frac{N}{2}\operatorname{tr}\log\left(-\nabla^2 + i\sigma\right) + \frac{i}{2e_0^2}\int d\mathbf{x}\sigma\right)$$

Note that there is an implicit UV cutoff on the functional traces and logs.

• Since N is large, we can apply saddle point integration. However, we really need both terms to be large, so we send $N \to \infty$ and $e_0^2 \to 0$, keeping $e_0^2 N$ fixed. Applying the identity

$$\delta \operatorname{tr} \log X = \operatorname{tr} X^{-1} \delta X$$

the saddle point for σ satisfies

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = \frac{1}{e_0^2 N}$$

where $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ is the Green's function for $(-\nabla^2 + i\sigma(\mathbf{x}))$.

• We guess a constant solution, of the form $\sigma(\mathbf{x}) = -i\mu^2$. Then in Fourier space,

$$\int^{\Lambda} \frac{d\mathbf{k}}{k^2 + \mu^2} = \frac{1}{e_0^2 N}$$

Integrating to solve for μ, in $d = 2$ we have

$$\frac{1}{4\pi} \log \left(\frac{\Lambda^2 + \mu^2}{\mu^2} \right) = \frac{1}{e_0^2 N}$$

Assuming we started with a weakly coupled UV theory, $e_0^2 N \ll 1$, then we can self-consistently assume $\mu \ll \Lambda$ to find

$$\mu \approx \Lambda e^{-2\pi / e_0^2 N}$$

• Now, the saddle point equations for σ tell us which configurations of σ count, when we integrate it out in the full path integral. Since a constant is a solution, integrating out the σ gives a quadratic term for $\mathbf{n}$, so the Goldstone bosons are no longer gapless for large N.

• One can show there are no gapless modes for all $N \geq 3$ and hence no phase transition. The effect is nonperturbative, since the Taylor expansion of μ in e_0^2 is identically zero.

• In the context of quantum field theory, the appearance of the dimensionful scale μ from a theory with only dimensionless couplings e_0^2 is called dimensional transmutation. In the Wilsonian picture, it is obvious that this scale really comes from the UV cutoff Λ.

• In the case $d > 2$, the same manipulations give

$$\frac{1}{e_0^2 N} = \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2 + \mu^2} \sim \begin{cases} \Lambda^{d-2} - \mu^2 \Lambda^{d-4} & d \geq 4 \\ \Lambda^{d-2} - \mu^{d-2} & 2 < d < 4 \end{cases}$$

where we took the two leading terms in the integral, i.e. by expanding in a series in μ/Λ. Then for sufficiently weak coupling, $e_0^2 N \lesssim \Lambda^{2-d}$, there is no solution for μ, indicating that a phase transition does occur, giving gapless Goldstone modes.

• Finally, we can extract another critical exponent from this result. We have $T - T_c \sim e^2 - e_\star^2$, where $e_\star$ is the critical coupling where $e_\star^2 N \sim \Lambda^{2-d}$, and $\xi \sim 1/\mu$. Then

$$T - T_c \sim \begin{cases} \xi^{-2} & d \geq 4, \\ \xi^{2-d} & 2 < d < 4, \end{cases} \qquad \nu = \begin{cases} 1/2 & d \geq 4 \\ 1/(d-2) & 2 < d < 4 \end{cases}$$

where the former result agrees with mean field theory, and the latter agrees with the $d = 2 + \epsilon$ expansion and with the $d = 4 - \epsilon$ expansion at large N.

Note. In a quantum field theory, gapless modes must appear for a phase transition to occur. This is because phase transitions separate distinct vacua, but if there were a gap, it would be possible to adiabatically transition from one to the other. The same statement holds in the statistical field theory, as gapless modes are gapless on both sides of the correspondence.

16.6.3 The 2D XY Model

In the previous section, we have shown that the $n = d = 2$ continuous spin model, called the XY model, has a strange behavior under RG. Numerical evidence suggests that there is a divergence of the susceptibility at finite temperature, indicating a phase transition. However, as Mermin-Wagner still applies, there can be no local order parameter.

• As for the lattice gauge theory, we are motivated to look at correlation functions, in particular the decay of $\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle$. We have

$$\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^{N} \left(\int_0^{2\pi} \frac{d\theta_i}{2\pi} \right) \cos(\theta_0 - \theta_r) \, e^{K \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j)}$$

and at high temperatures we can expand to lowest order in K,

$$\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^{N} \left(\int_0^{2\pi} \frac{d\theta_i}{2\pi} \right) \cos(\theta_0 - \theta_r) \prod_{\langle ij \rangle} \left[1 + K \cos(\theta_i - \theta_j) + O\left(K^2\right) \right].$$

Again, the diagrams that contribute are closed graphs with endpoints at 0 and r, as all other diagrams contain a factor of $\int_0^{2\pi} \cos(\theta) d\theta = 0$. Since we are expanding to lowest order in K, only the shortest paths from 0 to r matter.

• Note that every internal point gives a factor of $1/2$, as

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\theta_2}{2\pi} \cos(\theta_1 - \theta_2) \cos(\theta_2 - \theta_3) = \frac{1}{2} \cos(\theta_1 - \theta_3)$$

Therefore we have

$$\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle \approx \left(\frac{K}{2} \right)^r = e^{-r/\xi}, \quad \xi = \frac{1}{\log(2/K)}$$

In general there may be multiple shortest length paths, but there are at most exponentially many, so the decay of the correlation function is still exponential.

• At low temperatures, the Hamiltonian is approximately $\mathcal{H} = K(\nabla\theta)^2/2$ and the fluctuations are Gaussian. Then we can use the same reasoning as earlier; using the identity

$$\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle = \left\langle \mathrm{Re}\, e^{i(\theta_0 - \theta_r)} \right\rangle = \mathrm{Re} \exp\left[-\frac{1}{2} \left\langle (\theta_0 - \theta_r)^2 \right\rangle \right]$$

and the fact that fluctuations in two dimensions grow as

$$\frac{1}{2} \left\langle (\theta_0 - \theta_r)^2 \right\rangle = \frac{1}{2\pi K} \log(r/a)$$

we conclude that

$$\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle \approx \left(\frac{a}{r} \right)^{1/2\pi K}$$

Then at low temperatures, we have 'quasi long-range order', as correlations decay slowly.

• Since θ is dimensionless, we have an anomalous dimension

$$\langle \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{s}_r \rangle \propto \frac{1}{r^\eta}, \quad \eta = \frac{1}{2\pi K} = \frac{e^2}{2\pi}$$

• Since the decay of correlations is exponential at higher temperatures and algebraic at low temperatures, we expect there is a phase transition in between. However, this is a cheat, because the low temperature expansion never used the fact that $n = 2$!The decay of correlations is always algebraic at zero temperature, but for $n > 2$, the zero-temperature fixed point is unstable, so we don't get algebraic decay at finite temperature.

• The case $n = 2$ is more interesting. Since $dT/d\ell = 0$ at all orders, we have an RG fixed point for every temperature. At every one of these points, the decay of correlations is algebraic.

• Kosterlitz and Thouless showed that these fixed points switch from stable to unstable at a critical temperature T_c, corresponding to the XY model's expected phase transition. Above T_c, we RG flow to the high-temperature fixed point, which has exponential decay.

As we'll show below, the instability is due to the proliferation of topological defects.

• The XY model supports topological defects ($\pi_1(S^1) = \mathbb{Z}$) indexed by the topological charge

$$n = \frac{1}{2\pi}\int (\nabla\theta)\cdot d\mathbf{s}$$

Note that this expression only makes sense for a coarse-grained field. Our gradient expansion for the nonlinear σ model can't detect these defects, because they only look at small deformations about the ground state.

• For a symmetric vortex of charge n, obeying the equation of motion $\nabla^2\theta = 0$, we have

$$\nabla\theta = n\left(-y/r^2, x/r^2, 0\right) = -\frac{n}{r}(\hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{z}}) = -n\nabla\times(\hat{\mathbf{z}}\log r)$$

Note that while the $\nabla\theta$ configurations of vortices are intuitive, simply pointing along $\pm\hat{\boldsymbol{\theta}}$ for charge ±1, the θ configurations are not. The θ configurations of the $+1$ vortices point radially or clockwise or counterclockwise, while the -1 vortices point along hyperbolas.

• In the context of superfluids, $\mathbf{v} = \nabla\theta$ is the velocity of the superfluid, so the vortices are literally fluid vortices with clockwise or counterclockwise flow. The equation of motion is $\nabla\cdot\mathbf{v} = 0$, so the flow is incompressible.

• The approximation above breaks down at some length scale a, which we call the vortex core size, so the total energy is

$$\beta\mathcal{E}_n = \beta\mathcal{E}_n^0 + \frac{K}{2}\int_a^\infty d\mathbf{x}(\nabla\theta)^2 = -\beta\mathcal{E}_n^0 - \pi K n^2\log(L/a)$$

where $\mathcal{E}_n^0$ is the energy contribution from the core region.

• The total energy diverges with system size, but this doesn't mean vortex formation is impossible, because the number of vortex configurations also diverges with system size. In particular, the partition function for one vortex is

$$Z_1 \sim \left(\frac{L}{a}\right)^2 e^{-\beta\mathcal{E}_n} \sim \left(\frac{L}{a}\right)^{2-\pi K n^2}$$

Therefore, for $K < 2/\pi$, the spontaneous formation of vortices with unit charge is favored; past this point, our expression Z_1 isn't useful as there will generally be many vortices.

• If vortices didn't interact, this would be the end of the analysis. However, vortex configurations can substantially lower their energy by interaction; for example, a dipole of charges ±1 with separation $\mathbf{d}$ has gradient

$$\nabla\theta \approx \mathbf{d}\cdot\nabla\left(\frac{\hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{z}}}{r}\right)$$

at large distances, giving a finite energy. Therefore, dipoles generally appear at any finite temperature. The XY phase transition is due to dipoles unbinding into a 'plasma' of vortices.

• As in lattice gauge theory, this transition can be understood in terms of nonlocal quantities. Let $Q(\ell)$ be the topological charge in a square of side ℓ. Then in the low-temperature phase,

$$\langle Q(\ell)^2\rangle \propto \ell$$

due to dipoles straddling the perimeter, while in the high-temperature phase

$$\langle Q(\ell)^2\rangle \propto \ell^2$$

since all the charges in the loop are independent.

To make further progress, we have to understand the interaction of vortices.

• Naively, since $\mathbf{v} = \nabla\theta$ we must have $\nabla\times\mathbf{v} = 0$, so closed loop integrals of $\mathbf{v}$ must always be zero; the fact that vortices exist implies that there must be singularities in θ, and hence singularities in $\mathbf{v}$. Concretely, for vortices of charge n_i at locations $\mathbf{x}_i$, we require

$$\nabla\times\mathbf{v} = 2\pi\hat{\mathbf{z}}\sum_i n_i\delta^2(\mathbf{x}-\mathbf{x}_i)$$

Therefore we can separate $\mathbf{v}$ into a singular and nonsingular part,

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_0 = \nabla\phi$$

where ϕ is nonsingular.

• For convenience, we define $\nabla \times \mathbf{v}_1 = \hat{\mathbf{z}}\nabla^2\psi$, which yields

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_i n_i \log\left(|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|\right)$$

Here, ψ is analogous to the potential due to point charges in two dimensions. (To use threedimensional vector operations, we have implicitly extended $\mathbf{v}$ so that $\mathbf{v}(\mathbf{x}, z) = \mathbf{v}(\mathbf{x}, 0)$.) Note that there is an ambiguity in the definition of ψ, but it can be absorbed into that of ϕ.

• Using the curl of curl identity, we can solve for $\mathbf{v}_1$, giving

$$\mathbf{v} = \nabla\phi - \nabla \times (\hat{\mathbf{z}}\psi)$$

To understand the second term, note that $\nabla \times (\hat{\mathbf{z}}\psi)$ is just $\nabla\psi$ rotated by $\pi/2$. This lets us convert between electric charge intuition ($\nabla\psi$), where field flows in/out and fluid flow intuition ($\nabla \times (\hat{\mathbf{z}}\psi)$), where fluid flows around.

• The energy of a configuration decomposes into three terms,

$$\beta H = \frac{K}{2}\int d^2\mathbf{x}\left[(\nabla\phi)^2 - 2\nabla\phi \cdot \nabla \times (\hat{\mathbf{z}}\psi) + (\nabla \times \hat{\mathbf{z}}\psi)^2\right]$$

The first term is just the energy of topologically trivial spin waves. The second vanishes by integration by parts. The third term is equal to

$$(\nabla \times \hat{\mathbf{z}}\psi)^2 = (\nabla\psi)^2 \sim -\psi\nabla^2\psi$$

where we integrated by parts in the last step. Since ψ is analogous to potential, this term is analogous to the E^2 field energy and causes an interaction between charges.

• Plugging in the explicit forms of ψ and $\nabla^2\psi$, the interaction is

$$\beta H_1 = -2\pi^2 K \sum_{i,j} n_i n_j C\left(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\right), \quad C(\mathbf{x}) = \log(|\mathbf{x}|)/2\pi$$

The energy diverges for $i = j$ because our approximation breaks down; in that case we just recover the core energy $\mathcal{E}^0$, so we really have

$$\beta H_1 = \sum_i \beta\mathcal{E}^0_{n_i} - 4\pi^2 K \sum_{i<j} n_i n_j C\left(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\right)$$

• At low temperature, we can factor the partition function as

$$Z = Z_{\text{sw}} Z_{\text{vortex}}$$

where the terms represent spin waves and vortices. Since the spin wave contribution is nonsingular, the phase transition must be due to vortex unbinding.

• When integrating by parts, we dropped surface terms that contribute $\left(\sum_i n_i\right)(\log L)$ to the energy, like the divergent energy of a single vortex. Therefore at low temperature we only consider charge-neutral configurations, containing vortices of charge ± 1, as these have the lowest energy. Then

$$Z_{\text{vortex}} = \sum_{N=0}^{\infty} y_0^N \int \prod_{i=1}^{N} d\mathbf{x}_i \exp\left[4\pi^2 K \sum_{i<j} n_i n_j C\left(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\right)\right]$$

where $y_0 = \exp\left(-\beta\mathcal{E}^0_{\pm 1}\right)$ is the fugacity of vortices, $n_i = \pm 1$, and we sum over charge-neutral configurations where the vortices are separated by at least a distance a.

16.6.4 The Coulomb Gas

Coulomb Gas main formulas

(????????????)

(see also Lubshin 15th lecture)

(see also Kardar's problem!)

Coulomb Gas by Zhou

The phase transition of the XY model is due to the unbinding of vortex pairs, and has a direct analogue to the Coulomb gas. At low temperatures, charges appear only in tightly-bound dipole pairs. At high temperatures, the charges dissociate to form a plasma.

• In the Coulomb gas, the phase transition is an insulator to metal transition. The bare Coulomb interaction between two external charges is $C(x)$. In the low-temperature phase, the internal charges act as a dielectric, reducing the interaction to $C(x)/\epsilon$. In the high-temperature phase, the internal charges screen the external ones, so $C(x)$ decays exponentially.

• We can compute the effective interaction $V(x)$ perturbatively in y_0, so the lowest-order term contains one internal dipole. Equivalently, we can calculate the dielectric constant ϵ.

• Suppose the Coulomb gas forms a square of side length L. If we put in an electric field E, the internal field E' satisfies

$$(E - E')\, L = q_{\text{in}}$$

by Gauss's law, where q_{in} is due to dipoles straddling the edge of the Gaussian surface.

• Integrating over possible dipole lengths and orientations,

$$q_{\text{in}} = \int_a^\infty \frac{r dr}{a^2} \int_0^{2\pi} d\theta \frac{Lr\cos\theta}{a^2}(2\pi) e^{KE'(2\pi r)\cos\theta} y_0^2.$$

The factor $\mathrm{Lr}\cos\theta$ describes the possible positions of a dipole straddling the edge. The lengths are divided by a, because as justified earlier, we can only specify the dipole's position up to this resolution. The 2π factor is the charge, and the exponential factor is the Boltzmann weight describing dipole alignment, where $2\pi r$ is the dipole moment.

• Expanding the exponential to first order and performing the integrals shows

$$K_{\text{eff}} = K - 4\pi^3 K^2 y_0^2 a^{2\pi K - 4} \int_a^\infty dr r^{3-2\pi K} + O\left(y_0^4\right), \quad \epsilon = \frac{K}{K_{\text{eff}}}$$

Since y_0 is small, this is a valid perturbative expansion as long as the integral converges, which occurs for $K > K_c = 2/\pi$. Below this critical coupling, each term diverges; the situation is analogous to computing fluctuations in Landau-Ginzburg theory for $d < 4$.

• Now we perform RG. The microscopic cutoff is the core size a, which affects the parameters K and y_0. When we change a to ba, we demand that the partition function

$$Z_1 = y_0(a) \left(\frac{L}{a}\right)^{2-\pi K}$$

remain the same, as well as the coupling K_{eff}. Working to lowest order in y_0 gives

$$\frac{dK^{-1}}{d\ell} = 4\pi^3 a^4 y_0^2 + O\left(y_0^4\right), \quad \frac{dy_0}{d\ell} = (2 - \pi K) y_0 + O\left(y_0^3\right)$$

By construction, K_{eff} is the value of the coupling K once we have RG flowed to $y_0 = 0$. Then the true XY model with coupling K is equivalent to an XY model with no topological defects and coupling K_{eff}.

• We have a line of fixed points for $y_0 = 0$, which are stable for $K_{\text{eff}} > 2/\pi$. These represent the insulating phase. For smaller couplings, the fixed points are unstable and we are pushed to the $K \to 0, y_0 \to \infty$ fixed point, representing the conducting phase.

• To understand the critical behavior, we expand near the critical point, defining

$$x = K^{-1} - \pi/2, \quad y = y_0 a^2$$

which gives, to lowest order,

$$\frac{dx}{d\ell} = 4\pi^3 y^2, \quad \frac{dy}{d\ell} = \frac{4xy}{\pi}$$

We will derive these equations by another route below.

16.6.5 The Sine-Gordan Model

We can also compute the RG flow of the Coulomb gas by mapping it to the Sine-Gordan model.

$$F = \int d\mathbf{x} \frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 - \lambda \cos(\beta\phi)$$

ϕ is a real scalar field and we work in $d = 2$. The model is interesting because it contains solitons, and it is named after Klein-Gordan theory.

• We claim the Sine-Gordan model is equivalent to the Coulomb gas. To see this, consider discretizing space into lattice points $\mathbf{X}_\alpha$ separated by a, and write a Coulomb gas configuration as an assignment $V_\alpha \in \{-1, 0, 1\}$ reflecting the presence of absence of an (anti)-vortex. Then

$$Z_{\text{vortex}} \sim \sum_{\{V_\alpha\}} \exp\left(\frac{\pi}{e^2} \sum_{\alpha \neq \beta} V_\alpha V_\beta \log\left(\frac{|\mathbf{X}_\alpha - \mathbf{X}_\beta|}{a} \right) - \sum_\alpha V_\alpha^2 F_{\text{core}} \right)$$

We restrict to neutral configurations, so $\sum_\alpha V_\alpha = 0$.

• Next, we use the fact that the logarithm is the Green's function for the two-dimensional Laplacian, so by our path integral computations,

$$\int \mathcal{D}\phi \exp\left(-\int d\mathbf{x} \frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + f(\mathbf{x})\phi(\mathbf{x}) \right) \sim \exp\left(-\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{x} d\mathbf{y} f(\mathbf{x}) \log|\mathbf{x} - \mathbf{y}| f(\mathbf{y}) \right)$$

where we omit a constant normalization factor. Then the partition function becomes

$$Z_{\text{vortex}} \sim \sum_{\{V_\alpha\}} \int \mathcal{D}\phi \exp\left(-\int d\mathbf{x} \frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + \sum_\alpha \frac{2\pi i}{e} V_\alpha \phi(\mathbf{X}_\alpha) - V_\alpha^2 F_{\text{core}} \right)$$

That is, the vortices couple to the field ϕ, but with an imaginary energy.

• Finally, performing the sum over $\{V_\alpha\}$, the interaction factors become

$$\prod_\alpha \left(1 + 2e^{-F_{\text{core}}} \cos(2\pi\phi_\alpha/e)\right) \sim \exp\left(\frac{2}{a^2} e^{-F_{\text{core}}} \int d\mathbf{x} \cos\left(\frac{2\pi\phi}{e}\right) \right)$$

so that we arrive at the Sine-Gordan model with correspondences

$$\lambda = \frac{2e^{-F_{\text{core}}}}{a^2}, \quad \beta = \frac{2\pi}{e}$$

The cutoff a is to be interpreted as the cutoff scale.

Now we proceed to compute the RG flow at first order.

• As usual, we split the field into high and low Fourier components $\phi_{\mathbf{k}} = \phi^-_{\mathbf{k}} + \phi^+_{\mathbf{k}}$above and below Λ/ζ, and integrating out the high momentum modes gives the effective free energy

$$F'\left[\phi^-\right] = F_0\left[\phi^-\right] - \log\left\langle e^{-F_I\left[\phi^-+\phi^+\right]}\right\rangle_+, \quad F_0[\phi] = \int d\mathbf{x}\frac{1}{2}(\nabla\phi)^2, \quad F_I[\phi] = -\lambda_0\int d\mathbf{x}\cos\left(\beta_0\phi\right)$$

where the expectation value is taken in the free ensemble for the fast modes. We have added subscripts to the coupling constants λ and β since they are the values before renormalization.

• The parameter β_0 is not necessarily small, so we can't expand the cosine in a series. Hence diagrammatics don't make sense since have an infinite number of vertices. Instead, we expand in the small parameter λ_0, reflecting the fact that a single vortex has a high energy cost.

• Since λ_0 is small, we expand the exponential to lowest order,

$$\log\left\langle e^{-F_I\left[\phi^-+\phi^+\right]}\right\rangle_+ \approx \lambda_0\int d\mathbf{x}\left\langle\cos\left(\beta\left(\phi^-+\phi^+\right)\right)\right\rangle_+ = \frac{\lambda_0}{2}\int d\mathbf{x}\sum_{\sigma=\pm1}e^{i\beta\sigma\phi^-}\left\langle e^{i\beta\sigma\phi^+}\right\rangle_+$$

Now we need to evaluate the expectation value of an exponential in a Gaussian ensemble, which is done precisely by the Wick identity,

$$\left\langle e^{i\beta\sigma\phi^+(\mathbf{x})}\right\rangle_+ = e^{-\left(\beta_0^2/2\right)\left\langle\phi^+(\mathbf{x})\phi^+(\mathbf{x})\right\rangle_+}.$$

The propagator can be evaluated explicitly as

$$\left\langle\phi^+(0)\phi^+(0)\right\rangle_+ = \int_{\Lambda/\zeta}^{\Lambda}\frac{d\mathbf{k}}{k^2} = \frac{\log\zeta}{2\pi}$$

• Combining our results and performing the sum over σ, we find a renormalization of λ,

$$\lambda' = \lambda_0\zeta^{-\beta^2/4\pi}$$

We perform the usual rescaling $\mathbf{x}\to\mathbf{x}/\zeta$. No rescaling of the field is necessary, and we find

$$\lambda(\zeta) = \lambda_0 e^{2-\beta^2/4\pi}$$

• For $\beta^2 > 8\pi$ the RG flow reduces λ, so the coupling is irrelevant and we flow to a free field theory. For $\beta^2 < 8\pi$, the RG flow increases λ. In the limit of high λ, fluctuations of the field are suppressed, so we can expand the cosine to get a mass term $\lambda_0\beta^2\phi^2/2$ and hence a finite correlation length. Then we predict a phase transition at $\beta^2 = 8\pi$.

• This is equivalent to $e^2 = \pi/2$, which is remarkably exactly the same value we found by heuristic arguments earlier. At this phase transition, we have the universal result $\eta = 1/4$.

Next, we give the results at second order.

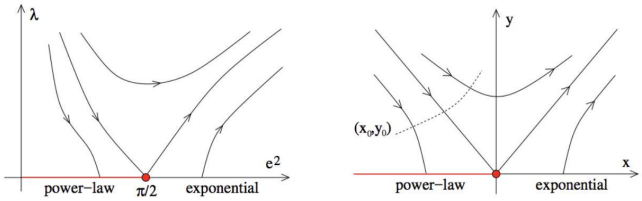
• At second order, we generate the term $\cos\left(2\beta_0\phi\right)$, reflecting the presence of two vortices at a lattice point, along with a renormalization of the kinetic term.

• Ignoring the new term, the RG flow equations are

$$\frac{d\lambda}{ds} = \left(2-\frac{\pi}{e^2}\right)\lambda, \quad \frac{de^2}{ds} = 8\pi^2C\lambda^2e^2$$

where C is a numerical constant we will not compute. Since the interaction energy of vortices is proportional to $1/e^2$, RG flow weakens the interaction, physically because of screening by vortex-antivortex pairs.

• The structure of the RG flow is shown below.



If λ starts very low, then our first-order results apply: we end up in the low temperature phase if $e^2 < \pi/2$. For finite λ, we require a slightly lower value of e^2.

• We can 'zoom in' around the phase transition, defining

$$x = e^2 - \frac{\pi}{2}, \quad y = \sqrt{8\pi^2 C}\lambda, \quad \frac{dx}{ds} = y^2, \quad \frac{dy}{ds} \approx \frac{4}{\pi}xy$$

The RG flows are hyperbola, with $x^2 - \pi y^2 = J$ conserved and the phase transition at $J = 0$.

• As we vary the temperature for a fixed system, both e^2 and λ are changed. Therefore we can think of J as a function of T, with leading behavior

$$J(T) \sim T_c - T$$

This allows us to infer some temperature dependence.

• Suppose we start with small $J < 0$. Then we find

$$s = \frac{\pi}{\sqrt{|J|}}\left(\tan^{-1}\left(\frac{x}{\sqrt{|J|}}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{x_0}{\sqrt{|J|}}\right)\right).$$

When $x \sim 1$, we have $y \sim 1$, so vortices are common, so the correlation length is $\xi \sim a$. Working backwards, and dropping coefficients, that means

$$\xi \sim ae^s \sim \exp\left(\frac{1}{\sqrt{|J|}}\right) \sim \exp\left(\frac{1}{\sqrt{T - T_c}}\right)$$

which is an extremely strong divergence, faster than any power.

• Applying hyperscaling, $F \sim (L/\xi)^2$ so that

$$F \sim \frac{1}{\xi^2} \sim \exp\left(-\frac{1}{\sqrt{T - T_c}}\right)$$

This is an extremely weak singularity, weaker than any power. In terms of Ehrenfest's classification, the Kosterlitz-Thouless transition is of infinite order.

• Just below the transition, the quantity $1/e^2$ flows to $2/\pi$, while just above it, it flows to zero. Then we predict a discontinuity of $2/\pi$ in $1/e^2$ at the transition, a universal result, with a subleading square root singularity in T. This has been confirmed in superfluid helium.

The Kosterlitz-Thouless transition can also be used to understand melting.

• Solids spontaneously break translational symmetry, which is regained when the solid melts. However, by the Mermin-Wagner theorem, translational symmetry can't be broken in the first place in $d \leq 2$, which means we should not see a sharp melting phase transition. Despite this, it is observed in $d = 2$.

• More quantitatively, fixing a crystal lattice and writing the distortion field as $\mathbf{u}(\mathbf{x})$, we have

$$\langle u_i(\mathbf{q}) u_j(\mathbf{q}')\rangle \sim \frac{\phi(\mathbf{q} + \mathbf{q}')}{q^2} T_{ij}$$

for some tensor T_{ij} which depends on the crystal lattice, so

$$\left\langle (\mathbf{u}(\mathbf{x}) - \mathbf{u}(\mathbf{0}))^2 \right\rangle \sim \int d\mathbf{q} \frac{2 - 2\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{x})}{q^2}.$$

This integral diverges for large $\mathbf{x}$ for $d \leq 2$. The order parameter can be taken to be $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{x})}$ for any $\mathbf{G}$ in the reciprocal lattice, and its correlators decay algebraically for $d = 2$.

• We may also define an order parameter for orientational order,

$$\Psi(\mathbf{x}) = e^{in\theta(\mathbf{x})}, \quad \theta(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2}\hat{z}\cdot\nabla\times\mathbf{u}(\mathbf{x})$$

where $n = 6$ for a triangular lattice and $n = 4$ for a square lattice.

• Unlike translational order, there is long-range orientational order. This is rather subtle; it doesn't contradict the Mermin-Wagner theorem because soft phonons mediate a long-range interaction between orientations at different lattice points. A related subtlety is that solids

don't have any low-energy excitations corresponding to orientational deformations, since at long distances these "tear up the lattice".

• In the KTHNY theory, a two-dimensional solid is disordered by topological defects called dislocations, which result from extra or missing half lattice planes; they are associated with $\pi_1(T^2)$. There is a Kosterlitz-Thouless-style phase transition where the dislocations unbind, above which the orientational order decays algebraically.

• This "hexatic" phase is not a liquid. Instead, there is a further phase transition involving the unbinding of a new set of topological defects called disinclinations, which are very similar to the vortices in the XY model.

16.6.6 The Kosterlitz-Thouless Transition,... (others)

4.4.1 Vortices 127
4.4.2 From Coulomb Gas to Sine-Gordon 131
4.4.3 RG Flows in Sine-Gordon

16.6.7 $O(2)$ model

(see Polyakov, not an easy topic)

O(2)-модель и переход Костерлица-Таулеса по Лашкевичу

Вихри в O(2)-модели и кулоновский газ.
Запись через нелокальное поле и эквивалентность модели sin-Гордон.
Переход плазма-газ.
Масштабная размерность возмущающего оператора и точное значение точки перехода.

16.6.8 Other Special One-Dimensional Systems (after Lashkevich) (?????)

(потом добавлю указания, пока отдельная запись на эту специфику. Не стоит ей заниматься, пока не понадобилось это.)

Бозонизация модели Тирринга

Представление фермионов через бозонные поля (бозонизация).
Сокращение расходящихся частей в лагранжиане и точная связь между константами связи.

Ренормгруппа для перехода Костерлица-Таулеса

Перенормировка констант связи в модели синус-Гордона во втором порядке по теории возмущений.
Ренормгруппа и ренормгрупповые потоки.

O(3)-модель: генерация массы инстантонами

Топологические свойства O(3)-модели, топологически нетривиальные решения в евклидовой плоскости.
Качественное описание генерации массы инстантонами.

O(N)-модель: 1/N-разложение

Теория возмущений по 1/N для O(N)-модели.
Генерация массы.
Кинематические условия рассеяния и вычисление S-матрицы по теории возмущений.

O(N)-модель: интегрируемость и точная S-матрица

Высшие интегралы движения и факторизация S-матриц.
Уравнение Янга-Бакстера.
Вычисление S-матрицы O(N)-модели из условий факторизации и пертурбативного результата.

Модель Тирринга: решение методом анзатца Бете

Псевдовакуум и волновые функции модели Тирринга в анзатце Бете.
Уравнения Бете и их термодинамический предел.
Спектр и S-матрица модели.

Спиновая цепочка Гайзенберга и ее скейлинговый предел

XYZ-модель.
Преобразование Йордана-Вигнера и XY-модель.
Скейлинговый предел и связь с моделью Тирринга/sin-Гордона.

Уравнение Янга-Бакстера и анзатц Бете

XXZ-модель и шестивершинная модель.
Уравнение Янга-Бакстера и коммутирующие трансфер-матрицы.
Координатный анзатц Бете

Алгебраический анзатц Бете. Решение уравнений Бете

Псевдовакуум и собственные состояния в рамках алгебраического анзатца Бете.
Уравнения Бете и их решение в термодинамическом пределе.
Вычисление свободной энергии шестивершинной модели.

Задача Кондо: вывод анзатца Бете

Эффект Кондо.
Приведение задачи к одномерной.
Первичный и вторичный анзатц Бете.
Система уравнений Бете для задачи Кондо.

Задача Кондо: решение уравнений Бете

Основное состояние в нулевом магнитном поле.
Обсуждение вывода формулы для намагниченности для системы во внешнем магнитном поле.
Краткое обсуждение случая конечной температуры.

16.7 Noises: Methods for Calculation

16.7.1 Correlation of fluctuations, FDT: other properties

(some specific methods for them, in which I am not sure yet)

116. Пространственная корреляция флуктуации плотности

Пространственная корреляционная функция флуктуаций плотности:

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = \overline{n_1 n_2} - \bar{n}^2,$$

$\Delta n = n - \bar{n}$, индексы 1 и 2 отличают значения $n(\mathbf{r})$ в двух точках пространства $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$.

$$\langle n_1 dV_1 \cdot n_2 dV_2 \rangle = \bar{n} dV_1 \cdot \bar{n} w_{12} dV_2$$

Отсюда: $\langle n_1 n_2 \rangle = w_{12} \bar{n}^2$.

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = \bar{n} \delta (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \bar{n} v(r),$$
$$v(r) := \bar{n} \left[w_{12}(r) - 1 \right].$$

(???)

$$\int v dV = \frac{\langle (\Lambda N)^2 \rangle}{\bar{N}} - 1$$

$$\int v dV = -\frac{TN}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - 1$$

Изменение свободной энергии:

$$\Delta F_{\mathrm{n}} = \frac{1}{2} \iint \varphi(r) \Delta n_1 \Delta n_2 dV_1 dV_2$$

После разложение в Фурье $\Delta n = \sum\limits_{\mathbf{k}} \Delta n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}$, $\Delta n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int \Delta n e^{-i\mathbf{kr}} dV$, $\varphi(k) = \int \varphi(r) e^{-i\mathbf{kr}} dV$ получим

$$\Delta F_{\mathrm{a}} = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} |\Delta n_{\mathrm{k}}|^2 \varphi(k),$$

$$w \sim \exp \left\{ -\frac{V}{T} \varphi(k) |\Delta n_{\mathrm{k}}|^2 \right\}.$$

$$\left\langle |\Delta n_{\mathrm{k}}|^2 \right\rangle = \frac{T}{V \varphi(k)}.$$

А из далеко вначале равенства: $\left\langle |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \right\rangle = \frac{\bar{n}}{V}[1 + v(k)]$, $\quad v(k) = \int v(r) e^{-i\mathrm{kr}} dV$. Поэтому

$$v(k) = \frac{T}{\bar{n} \varphi(k)} - 1$$

(??? мб это важная формула, пока не разобрался полностью.)

117. Корреляция флуктуации плотности в вырожденном газе

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma \sigma' \mathrm{p}_{\mathrm{p}'}} \hat{a}^+_{\mathrm{p}\sigma} \hat{a}_{\mathrm{p}'\sigma'} \psi^*_{\mathrm{p}\sigma}(\mathbf{r}) \psi_{\mathrm{p}'\sigma'}(\mathbf{r}),$$

Для $\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle$

$$\Delta \hat{n} = \hat{n}(\mathbf{r}) - \bar{n} = \sum_{\sigma \mathrm{pp}}{}' \hat{a}^+_{\mathrm{p}\sigma} \hat{a}_{\mathbf{p}'\sigma} \psi^*_{\mathrm{p}} \psi_{\mathbf{p}'}$$

$$\frac{1}{V^2} \sum_{\sigma \mathrm{pp}'}{}' (1 \mp n_{\mathbf{p}'\sigma}) \, n_{\mathrm{p}\sigma} e^{i(\mathbf{p} - \mathrm{p}')(r_2 - r_1)/\hbar}$$

В итоге

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = \frac{1}{V^2} \sum_{\sigma p'}{}' (1 \mp \bar{n}_{\mathrm{p}'\sigma}) \, \bar{n}_{\mathrm{p}\sigma} e^{i(\mathrm{p} - \mathrm{p}')(\mathrm{r}_2 - \mathrm{r}_1)/\hbar}$$

(??? отсылки на прошлый параграф)

$$v(r) = \mp\frac{1}{\bar{n}}\sum_{\sigma}\left|\int e^{i\mathrm{pr}/\hbar}\bar{n}_{\mathrm{p}\sigma}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\right|^2.$$

Получаем $v(r) = \mp\frac{g}{n}\left|\int \frac{e^{i\mathrm{pr}/\hbar}}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}\pm 1}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\right|^2$, или после интегрирования по направлениям $\mathbf{p}$

$$v(r) = \mp\frac{g}{4\pi^4\bar{n}r^2\hbar^4}\left|\int_0^\infty \frac{\sin(pr/\hbar)pdp}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}\pm 1}\right|^2.$$

Видим, что для ферми-газа $v(r) < 0$, а для бозе-газа $v(r) > 0$. Другими словами, у бозе-газа присутствие в некоторой точке пространства частицы увеличивает вероятность нахождения другой частицы вблизи этой точки, т. е. частицы испытывают своеобразное притяжение. В ферми-газе, напротив, частицы проявляют аналогичное отталкивание. (???)

Также

$$\left\langle|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2\right\rangle = \frac{g}{V}\int \bar{n}_{\mathrm{p}}\left(1\mp n_{\mathrm{p}+\hbar\mathbf{k}}\right)\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

В классическом пределе корреляционная функция обращается в нуль: при $\hbar\longrightarrow 0$ за счет $\exp(i\mathrm{pr}/\hbar)$ интеграл стремится к нулю.

При $r\longrightarrow 0$ функция $v(r)$ стремится к постоянному пределу:

$$v(0) = \mp\frac{g}{n}\left|\int \bar{n}_{\mathbf{p}}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\right|^2 = \mp\frac{\widetilde{n}}{g}.$$

Для ферми-газа при $T=0$: $\bar{n}_{\mathrm{p}}=1$ при $p<p_F$ и $\bar{n}_{\mathrm{p}}=0$ при $p>p_F$, $p_F=\hbar\left(6\pi^2 n/g\right)^{1/3}$-граничный импульс. Поэтому находим

$$v(r) = -\frac{g}{4\pi^4\hbar^4\bar{n}r^2}\left|\int_0^{p_F} p\sin\frac{pr}{\hbar}dp\right|^2 \approx -\frac{3\hbar}{2\pi^2 p_F r^4}\cos^2\frac{p_F r}{\hbar} \approx -\frac{3\hbar}{4\pi^2 p_F r^4}$$

Тут при $p_F r/\hbar \gg 1$, я сохранил член с наименьшей степенью $1/r$. Квадрат косинуса быстро меняется на интервалах Δr, малых по сравнению с рассматриваемыми расстояниями. Усредним по такому интервалу.

(тут задачи есть, так что скорее всего пройти это придется еще раз подробно!!!)

118. Корреляция флуктуации во времени

$$\varphi\left(t'-t\right) = \frac{1}{2}\left\langle\hat{x}(t)\hat{x}\left(t'\right)+\hat{x}\left(t'\right)\hat{x}(t)\right\rangle,$$

усредняем по квантовому состоянию.

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x$$
$$\varphi(t) = \left\langle x\xi_x(t)\right\rangle,$$
$$\xi_x(t) = xe^{-\lambda t}$$
$$\varphi(t) = \left\langle x^2\right\rangle e^{-\lambda t}$$

Уравнение $\dot{x} = -\lambda x$ для самой величины x (а не для ее среднего значения ξ_x) справедливо, как уже указывалось, лишь при больших по сравнению со средней флуктуацией значениях x.

При произвольных же значениях x напишем $\dot{x}$ в виде

$$\dot{x} = -\lambda x + y,$$

являющемся определением новой величины y - случайной силы.

$$\langle y(0)y(t)\rangle = 2\lambda \left\langle x^2 \right\rangle \delta(t) = \frac{2\lambda}{\beta}\delta(t).$$

$$x(t) = e^{-\lambda t} \int\limits_{-\infty}^{t} y(\tau)e^{\lambda\tau}d\tau$$

119. Временная корреляция флуктуации нескольких величин

$$\varphi_{ik}\left(t' - t\right) := \left\langle x_i\left(t'\right) x_k(t)\right\rangle .$$

Отсюда $\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t)$.

Примерно

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik}x_k$$
$$\dot{\xi}_i = -\lambda_{ik}\xi_k$$

Для $\varphi_{il}(t) := \langle \xi_i(t)x_l(0)\rangle$ получим

$$\frac{d}{dt}\varphi_{il}(t) = -\lambda_{ik}\varphi_{kl}(t), \quad t > 0$$

$$\varphi_{ik}(0) = \langle x_i(0)x_k(0)\rangle \equiv \langle x_i x_k\rangle = \beta_{ik}^{-1}$$

(??? и в чем суть этого? мб я упустил основную идею, но пока думаю, что это не такая важная тема.)

120. Симметрия кинетических коэффициентов

$$X_i = \beta_{tk}x_k$$
$$\beta_{tk} = \beta_{ki}.$$
$$\dot{x}_t = -\gamma_{lk}X_k,$$
$$\gamma_{ik} := \lambda_{il}\beta\beta^1_{lk}$$

Это и есть кин коэффициенты.

Принцип Онсагера:

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}.$$

(????) Доказательство основано на том, что таким же уравнениям $(120, 1)$ или $(120, 5)$ удовлетворяют величины, характеризующие флуктуации в равновесной системе. (??)

$$\gamma_{ll}\left\langle X_l x_k\right\rangle \gamma_{kl}\left\langle X_l x_l\right\rangle$$

(тут есть пара оговорок, которые сперва в теории напишу, потом тут в абзац соберу, чисто особенности теории.)

Скорости x_i могут быть представлены в виде производных

$$\dot{x}_i = -\frac{\partial f}{\partial X_i}, \quad f = \frac{1}{2}\gamma_{ik}X_iX_k$$

от квадратичной функции величин X_i, построенной на коэффициентах γ_{ik}. Важность функции f связана с тем, что ею определяется скорость изменения энтропии системы S. Действительно, имеем

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial x_i}\dot{x}_i = -X_i\dot{x}_i = X_i\frac{\partial f}{\partial X_i},$$

а поскольку f-квадратичная функция от X_i, то по теореме Эйлера получаем

$$\dot{S} = 2f$$

$$\dot{X}_i = -\frac{\partial f}{\partial x_i}, \quad f = \frac{1}{2}\zeta_{ik}x_ix_k.$$

Для системы во внешней среде, полагая $R_{\min} = \Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V$ (E, S, V относятся к телу, а T_0, P_0-температура и давление среды), получим

$$\dot{E} - T_0\dot{S} + P_0\dot{V} = -2fT_0.$$

В частности, если отклонение от равновесия происходит при постоянных (равных T_0 и P_0) температуре и давлении, то

$$\dot{\Phi} = -2fT,$$

а при постоянных температуре и объеме

$$\dot{F} = -2fT.$$

(??? мб это важные формулы, подумаю потом)

121. Диссипативная функция

(теоретические важные слова тут в абзац соберу потом)

$$P_i = \frac{\partial K\left(\dot{Q}_i\right)}{\partial\dot{Q}_i} \qquad \dot{Q}_i = \frac{\partial K\left(P_i\right)}{\partial P_i} \qquad \dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i}.$$

$$X_{Q_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial R_{\min}}{\partial Q_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial Q_i}, \quad X_{P_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial R_{\min}}{\partial P_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial K}{\partial P_i},$$

$$\gamma_{Q_iP_i} = -T = -\gamma_{P_iQ_i}$$

(еще будет абзац умных мыслей)

Вследствие симметрии коэффициентов, эти силы можно написать в виде производных по соответствующим скоростям от квадратичной функции

$$f = \frac{1}{2}\sum_{i,k}\gamma_{ik}\dot{Q}_i\dot{Q}_k,$$

называемой диссипативной функцией. Тогда

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \frac{\partial f}{\partial\dot{Q}_i}.$$

Таким образом, получаем систему равенств вида

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^{s}\gamma_{ik}\frac{\partial K}{\partial P_k},$$

где постоянные коэффициенты γ_{1k} связаны соотношениями $\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$. Заменив $\frac{\partial K}{\partial P_k} = \dot{Q}_k$, получаем систему уравнений движения:

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^{s} \gamma_{ik}\dot{Q}_k$$

Силы трения линейно зависят от скоростей. Через диссипативную функцию f:

$$f := \frac{1}{2}\sum_{i,k} \gamma_{ik}\dot{Q}_i\dot{Q}_k,$$

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} - \frac{\partial L}{\partial Q_i} = -\frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}, \qquad L := K - U.$$

Энергия меняется как $\frac{d}{dt}(K+U) = -\sum_i \dot{Q}_i \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i} = -2f$, что можно увидеть, записав ее через P, Q и преобразовав.

(с магнитным полем приколы, потом допишу их, пока не до них)

122. Спектральное разложение флуктуации

Разложения: $x_\omega = \int\limits_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{i\omega t}dt$, и $x(t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} x_\omega e^{-i\omega t}\frac{d\omega}{2\pi}$. Поэтому кор функция:

$$\varphi\left(t'-t\right) := \left\langle x\left(t'\right)x(t)\right\rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \left\langle x_\omega x_{\omega'}\right\rangle e^{-i(\omega t+\omega' t')}\frac{d\omega d\omega'}{(2\pi)^2}$$

Физично, если зависимость именно от разности времен, тогда

$$\varphi(t) \equiv \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(x^2\right)_\omega e^{-i\omega t}\frac{d\omega}{2\pi}$$

в частности:

$$\varphi(0) = \left\langle x^2\right\rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(x^2\right)_\omega \frac{d\omega}{2\pi} = \int\limits_{0}^{\infty} 2\left(x^2\right)_\omega \frac{d\omega}{2\pi}.$$

Обратно:

$$\left(x^2\right)_\omega = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \varphi(t)e^{i\omega t}dt.$$

В квантовом случае

$$\frac{1}{2}\left\langle \hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega\right\rangle = 2\pi\left(x^2\right)_\omega \delta\left(\omega+\omega'\right).$$

Из $\varphi(t) = \left\langle x^2\right\rangle e^{-\lambda|t|} = \frac{1}{\beta}e^{-\lambda|t|}$ (????)

$$\left(x^2\right)_\omega = \frac{1}{\beta}\left[\frac{1}{\lambda - i\omega} + \frac{1}{\lambda + i\omega}\right] = \frac{2\lambda}{\beta\left(\omega^2+\lambda^2\right)}.$$

В терминах случайной силы y: $\dot{x} = -\lambda x + y$.

$$\left(y^2\right)_\omega = \left(\omega^2 + \lambda^2\right)\left(x^2\right)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta}.$$

Для нескольких величин:

$$\left(x_i x_k\right)_\omega = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \varphi_{ik}(t) e^{i\omega t} dt \equiv \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left\langle x_l(t) x_k(0)\right\rangle e^{i\omega t} dt$$

$$\left\langle x_{i\omega} x_{k\omega'}\right\rangle = 2\pi \left(x_i x_k\right)_\omega \delta\left(\omega + \omega'\right).$$

порядок важен. Из $\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t)$ (??)

$$\left(x_i x_k\right)_\omega = \pm \left(x_i x_k\right)_{-\omega} = \pm \left(x_i x_k\right)^*_\omega,$$

(?? откуда-то) можно получить, что

$$-\varphi_{il}(0) - i\omega \left(x_i x_l\right)^{(+)}_\omega = -\lambda_{lk} \left(x_k x_l\right)^{(+)}_\omega, \qquad \left(x_i x_l\right)^{(+)}_\omega := \int\limits_0^{\infty} \varphi_{il}(t) e^{i\omega t} dt$$

$$\left(\zeta_{ik} - i\omega\beta_{ik}\right)\left(x_k x_l\right)^{(+)}_\omega = \delta_{il}, \qquad \zeta_{ik} = \beta_{il}\lambda_{lk}.$$

Решение дается через обратную матрицу:

$$\left(x_k x_l\right)^{(+)}_\omega = \left(\zeta - i\omega\beta\right)^{-1}_{kl},$$

С другой стороны:

$$\left(x_i x_k\right)_\omega = \left(\zeta - i\omega\beta\right)^{-1}_{ik} + \left(\zeta + i\omega\beta\right)^{-1}_{\bar{k}i}.$$

(можно еще это в другом виде написать, но не вижу пока в этом важности. плюс это использует теорию, которую я не очень продумывал еще.)

О флуктуациях осциллятора

Для осциллятора $U = \frac{m\omega_0^2}{2} Q^2$ с случайной вынуждающей силой флуктуация равна:

$$\left\langle Q^2\right\rangle = \frac{T}{m\omega_0^2}.$$

(!??!? в пар 112 это выведено, подумаю потом!) Уравнения движения:

$$\dot{Q} = \frac{P}{m},$$
$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \gamma\frac{P}{m},$$

$-\gamma P/m = -\gamma\dot{Q}$ есть сила трения. Это же

$$\dot{x}_l = -\gamma_{lk} X_k,$$

где

$$\gamma_{11} = 0, \quad \gamma_{12} = -\gamma_{21} = -T, \quad \gamma_{22} = \gamma T$$

Для флуктуаций:

$$\dot{Q} = \frac{P}{m},$$
$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \frac{\gamma}{m}P + y$$

По $(y_l y_k)_\omega = \gamma_{lk} + \gamma_{kl}$ (????)

$$\left(y^2\right)_\omega = 2\gamma_{22} = 2\gamma T.$$

И из $m\ddot{Q} + \gamma\dot{Q} + m\omega_0^2 Q = y$

$$\left(Q^2\right)_\omega = \frac{2\gamma T}{m^2\left(\omega^2 - \omega_0^2\right)^2 + \omega^2\gamma^2}.$$

(?? вроде как важная иллюстр модель. качественно добавлю обсуждение, что получено??)

123. Обобщенная восприимчивость

На тело действует оператор возмущения вида:

$$\hat{V} := -\hat{x}f(t),$$

$\hat{x}$-оператор данной физической величины, а возмущающая обобщенная сила f - заданная функция времени.

$$\bar{x}(t) = \hat{\alpha}f \equiv \int_0^\infty \alpha(\tau)f(t-\tau)d\tau$$

$$\bar{x}_\omega = \alpha(\omega)f_\omega, \qquad \alpha(\omega) := \int_0^\infty \alpha(t)e^{i\omega t}dt$$

- обобщенная восприимчивость.

$$\alpha(\omega) \equiv \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega).$$

Вещественность отклика: $\alpha(-\omega) = \alpha^*(\omega)$, также $\alpha'(-\omega) = \alpha'(\omega)$, $\alpha''(-\omega) = -\alpha''(\omega)$, т. е. $\alpha'(\omega)$-четная, а $\alpha''(\omega)$-нечетная функция частоты. При $\omega = 0$ функция $\alpha''(\omega)$ меняет знак, проходя через нуль (или иногда через бесконечность). (??? потом подумаю про это, верю, что легко понять, почему так)

Для монохроматической силы:

$$f(t) = \mathrm{Re}\, f_0 e^{-i\omega t} = \frac{1}{2}\left[f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t}\right]$$

$$\bar{x} = \frac{1}{2}\left[\alpha(\omega)f_0 e^{-i\omega t} + \alpha(-\omega)f_0^* e^{i\omega t}\right]$$

$$\frac{dE}{dt} = -\bar{x}\frac{df}{dt}.$$

То есть по выражению для изменения энергии в том или ином конкретном процессе, можно установить, какая величина играет роль «силы» f по отношению к интересующей нас переменной x!

Средняя величина теряемой энергии в единицу времени Q определяется мнимой частью восприимчивости:

$$Q = \frac{i\omega}{4}\left(\alpha^* - \alpha\right)|f_0|^2 = \frac{\omega}{2}\alpha''(\omega)\,|f_0|^2.$$

Или для произвольной функции f, действующей ограниченное время, потеря энергии:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} Q dt = -\int\limits_{-\infty}^{\infty} i\omega\alpha(\omega)\left|f_\omega\right|^2 \frac{d\omega}{2\pi} = \int\limits_{0}^{\infty} 2\omega\alpha''(\omega)\left|f_\omega\right|^2 \frac{d\omega}{2\pi}.$$

(текст на страницу, хз, о чем)
Для мнимых частот: $\alpha\left(-\omega^*\right) = \alpha^*(\omega)$.
(укажу потом вывод Крамерса-Кронига, пока не до этого, известное свойство)

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi-\omega} d\xi,$$

$$\alpha''(\omega) = -\frac{1}{\pi}\int\limits^{\infty} \frac{\alpha'(\xi)}{\xi-\omega} d\xi.$$

или $\alpha'(\omega) = \frac{2}{\pi}\int\limits_0^\infty \frac{\xi\alpha''(\xi)}{\xi^2-\omega^2} d\xi$.

А еще (?? зачем она???)

$$\int\limits_0^\infty \alpha(i\omega) d\omega = \int\limits_0^\infty \alpha''(\omega) d\omega.$$

125. Флуктуационно-диссипативная теорема для нескольких величин

(пока не нужно это)

Суть

$$\left(f_i f_k\right)_\omega = \frac{i\hbar}{2}\left(\alpha_{ik}^{-1} - \alpha_{ki}^{-1*}\right)\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}.$$

(??? просто обобщение того, что было раньше.)
(мб потом что-то тоже важное допишу)

$$\left(f_i f_k\right)_\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega T\left(\gamma_{ik}^{-1} + \gamma_{ki}^{-1}\right)\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}$$

Для $y_i = \gamma_{ik} f_k / T$:

$$\left(y_i y_k\right)_\omega = \left(\gamma_{ik} + \gamma_{ki}\right)\frac{\hbar\omega}{2T}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}.$$

О выводе

(?? я не думаю, что это нужно, но все-таки пусть будет)

$$\hat{V} = -\hat{x}_t f_l(t)$$

$$\bar{x}_{i\omega} = \alpha_{ik}(\omega) f_{k\omega}.$$

$$\dot{E} = -\dot{f}_i \bar{x}_i.$$

$$\bar{x}_i(t) = \frac{1}{2}\left[\alpha_{ik}(\omega) f_{0k} e^{-i\omega t} + \alpha_{ik}^*(\omega) f_{0k}^* e^{i\omega t}\right]$$

$$Q = \frac{i\omega}{4}\left(\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki}\right) f_{0i} f^*_{0k}.$$

$$Q \equiv \frac{\pi}{2\hbar}\omega \sum_m f_{0i} f^*_{0k} \left[(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\,\delta(\omega+\omega_{nm}) - (x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\,\delta(\omega+\omega_{mn})\right],$$

получим

$$\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki} = \\ = -\frac{2\pi i}{\hbar}\sum_m \left[(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\,\delta(\omega+\omega_{nm}) - (x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\,\delta(\omega+\omega_{mn})\right].$$

$$(f_t f_k)_\omega = \alpha^{-1}_{il}\alpha^{-1}_{km}(x_l x_m)_\omega.$$

Подставив сюда $(125,10)$, получим

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{i\hbar}{2}\left(\alpha^{-1}_{ik} - \alpha^{-1*}_{ki}\right)\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}.$$

Полученные результаты позволяют сделать определенны заключения о свойствах симметрии обобщенных восприимчивостей $\alpha_{ik}(\omega)$ (Callen, Barrash, Jackson, Green, 1952). Предположим сначала, что величины x_i, x инвариантны относительно обращения времени; тогда их опера торы $\hat{x}_i, \hat{x}_k$ вещественны. Кроме того, будем считать, что телс не обладает магнитной структурой (см. ниже примечание, стр. 436, и не находится во внешнем магнитном поле; тогда веществennь и волновые функции его стационарных состояний 1). Поэтому будут вещественны также и матричные элементы величин x а учитывая эрмитовость матриц x_{nm}, имеем: $x_{nm} = x^*_{mn} = x_{mn}$ Тогда правая, а потому и левая стороны равенства $(125,9)$ сим метричны по индексам i,k. Таким образом, $\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki} = \alpha^*_{ki} - \alpha_i$ или $\alpha_{ik} + \alpha^*_{ik} = \alpha_{ki} + \alpha^*_{ki}$, т. е. мы приходим к выводу о симме тричности вещественной части α_{ik}.

О случае магнитного поля

(на пару страниц доп указания, пока не до них, не актуально.)

$$\alpha^*_{ik}(\mathbf{H}) - \alpha_{ki}(\mathbf{H}) = \alpha^*_{kl}(-\mathbf{H}) - \alpha_{ik}(-\mathbf{H})$$

О связи с квазистационарными флуктуациями еще раз (?)

$$T\alpha_{ik}(0) = \beta^{-1}_{ik}$$

$$\bar{x}_i = \alpha_{ik}(0) f_k = \beta^{-1}_{ik} f_k/T, \quad \bar{X}_i = \beta_{ik}\bar{x}_k = f_i/T.$$

$$\dot{x}_i = -v_{ik}\left(X_k - \frac{f_k}{T}\right)$$

$$-i\omega\alpha_{im} f_{0m} = -\gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm} f_{0m} + \frac{1}{T}\gamma_{im} f_{0m}$$

$$\alpha_{ik} = \frac{1}{T}\left(\beta_{ik} - i\omega\gamma^{-1}_{ik}\right)^{-1}$$

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega T\left(\gamma^{-1}_{ik} + \gamma^{-1}_{ki}\right)\operatorname{cth}\frac{\hbar_\omega}{2T}.$$

$y_i = \gamma_{ik} f_k/T$;

$$(y_i y_k)_\omega = (\gamma_{ik} + \gamma_{ki})\frac{\hbar\omega}{2T}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}.$$

(по идее просто про формулы можно подумать больше, чисто теория, приложений пока не видно.)

О коэффициентах (!??!)

(Ландау на несколько страниц про них что-то пишет, пока не актуально потом мб пойму)

126. Операторное выражение обобщенной восприимчивости

Суть

$$\alpha(\omega) = \frac{t}{\hbar}\int\limits_0^\infty e^{i\omega t}\langle\hat{x}(t)\hat{x}(0) - \hat{x}(0)\hat{x}(t)\rangle dt$$

(R. Kubo, 1956). Она справедливая при усреднении по всякому заданному стационарному состоянию системы, и также она остается без изменений и после усреднения по распределению Гиббса. (????)

(и в конд. средах есть на это какие-то задачи. дорешаю - впишу суть их!мб абзац про приложения сделаю!)

(!?!?!порешаю задачи про это!!!)

О выводе

$$\alpha''(\omega) = \frac{1}{2\hbar}\ \text{th}\ \frac{\hbar\omega}{2T}\int\limits_{-\infty}^\infty e^{i\omega t}\langle\hat{x}(0)\hat{x}(t) + \hat{x}(t)\hat{x}(0)\rangle dt.$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_m a_{mn}\Psi_m^{(0)}$$

a_{mn}:

$$i\hbar\frac{da_{mn}}{dt} = V_{mn}e^{i\omega_{mn}t} = -\frac{1}{2}x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}\left(f_0e^{-i\omega t} + f_0^*e^{i\omega t}\right)$$

$$a_{mn} = \frac{1}{2\hbar}x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}\left[\frac{f_0e^{-i\omega t}}{\omega_{mn}-\omega-i0} + \frac{f_0^*e^{i\omega t}}{\omega_{mn}+\omega-i0}\right].$$

$$\bar{x} = \int\Psi_n^*\hat{x}\Psi_n\quad dq = \sum_m\left(a_{mn}x_{nm}e^{i\omega_{nm}t} + a_{mn}^*x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}\right) =$$

$$= \ \tfrac{1}{2\hbar}\sum_m x_{mn}x_{nm}\left[\tfrac{1}{\omega_{mn}-\omega-i0} + \tfrac{1}{\omega_{mn}+\omega+t0}\right]f_0e^{-i\omega t} + \text{ к.с.}$$

Сравнив этот результат с определением $(123,9)$, найдем,

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\hbar}\sum_m|x_{mn}|^2\left[\frac{1}{\omega_{mn}-\omega-i0} + \frac{1}{\omega_{mn}+\omega+i0}\right].$$

$$\alpha(t) = \frac{i}{\hbar}\sum_m\left[x_{nm}(t)x_{mn}(0) - x_{nm}(0)x_{mn}(t)\right] == \frac{i}{\hbar}\sum_m|x_{nm}|^2\left[e^{i\omega_{nm}t} - e^{i\omega_mn^t}\right],$$

(!??!?? кст, тут как раз связь с формулами Кубо в конд средах!напишу потом точнее в обоих записях это!)

16.8 Noises: Examples

16.8.1 Thermal noise (???)

О связи с теорией упругости (!??!?!?)

(!!!там модуль Юнга может возникнуть, так что важно понимать связку для применений!)

16.8.2 Seismic noise

How to reduce it?

16.8.3 thermal noise

How to reduce it?

16.8.4 Mechanical Dissipation

How to reduce it?

16.8.5 quantum and shot noises

(?? не, я тут не разобрался, то ли это одно и то же, то ли нет???)

16.8.6 gas noises

How to reduce it?

16.8.7 Fluctuations in Electrodynamics

(это в твердом теле пока что)

Рассеяние света флуктуациями

(см. Аминов)

$$\boldsymbol{P} = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{4\pi}\boldsymbol{E}, \quad \Delta\boldsymbol{P} = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi}\boldsymbol{E}, \quad \Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\Delta\rho$$

Дипольный момент небольшого элемента объема δV, обусловленный флуктуацией, равен $\boldsymbol{p}(t) = \delta V \Delta\boldsymbol{P}$. Выберем δV так, чтобы удовлетворялись условия:

$$\lambda^3 \gg \delta V \gg {r_0}^3,$$

где λ - длина волны, а r_0 - «радиус корреляции» флуктуаций плотности. Вдали от критической точки r_0 - величина порядка радиуса действия межмолекулярных сил, и для световых волн возможно одновременное выполнение указанных условий. Они дают возможность считать поле в пределах объема δV однородным, а флуктуации плотности

в соседних элементах объема δV_1 и δV_2 независимыми, что значительно упрощает дальнейшие расчеты.

Усредненная по флуктуациям интенсивность излучения диполя $\boldsymbol{p}(t)$ в направлении $\boldsymbol{n}(\angle \boldsymbol{np} = \theta)$ на большом расстоянии r от диполя равна

$$\langle \delta I \rangle = \frac{\langle |\ddot{\boldsymbol{p}}|^2 \rangle \sin^2\theta}{4\pi c^3 r^2} = \frac{\omega^4 \sin^2\theta}{(4\pi c)^3 r^2} E_0^2 (\delta V)^2 \left\langle \Delta\varepsilon^2 \right\rangle = \frac{\omega^4 \sin^2\theta}{(4\pi c)^3 r^2} E_0^2 \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)^2 \tau \kappa_\tau \delta V.$$

Здесь κ_τ изотермическая сжимаемость; учтено соотношение (7.13). Полная интенсивность рассеяния излучения получается сложением вкладов от отдельных объемов δV, то есть просто заменой в (7.15) δV на полный объем V среды. Для газов с большой степенью точности

$$\varepsilon - 1 = 4\pi\alpha\rho/m, \quad \rho(\partial\varepsilon/\partial\rho) = \varepsilon - 1 \approx 2(n-1)$$

где α, m, - соответственно, поляризуемость и масса молекулы газа, а n - коэффициент преломления. Кроме того, $\kappa_\tau = 1/p$, где p - давление. Таким образом, для отношения интенсивности рассеянного света
(с частотой ω) к интенсивности радиации $I_0 \cong cE_0{}^2/4\pi$ получаем формулу Рэлея

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2\theta (n-1)^2 V}{4\pi^2 c^4 r^2 N_1}$$

где N_1 - число молекул на единицу объема газа. Рассеянный свет полностью поляризован, если поляризован падающий свет ($\boldsymbol{E}_{\text{расс}}$ полностью определяется диполем $\boldsymbol{p}(t)$), но этот вывод ограничен неявно принятым выше условием изотропности (сферичности) молекул газа.

Вблизи критической точки ($\kappa_\tau \to \infty$) возникает явление критической опалесценции - резкого возрастания рассеяния. В этой области нарушается условие $\lambda > r_0$ (ср. (7.14)), и необходимо учитывать корреляции флуктуаций плотности системы. Теорию критической опалесценции см., например, в книге Леонтовича (1983).

16.8.8 Fluctuations in Hydrodynamics

(см ЛЛ какой-то том)

модель электрона в кристалической решетке

16.9 Deeper methods, other formalisms

(очень много статей про это, про теорию меры, т.п., тут и когда-то подумаю про это)

16.9.1 Mathematical formalism of statistical physics

(don't want to touch it now)

16.9.2 Review of the Meaning and Details of Temperature and Entropy

(тут всякое может быть. вот и порассуждаю)

Об отрицательных температурах

(специфика)

О неубывании энтропии

(специфика)

Лесовик и др. написали статью, что в квантовом случае она может убывать. Пока не до этого.

16.9.3 GGE

(seems that I'll write it soon)

Overview of GGE

16.9.4 Gibbs measure

16.9.5 Paradoxes about Entropy and Energy

(можно долго про них думать, пока не до этого)

Парадокс Лошмидта (парадоксом обратимости)

Уравнения механики обратимы во времени. Это означает, что если в процессе эволюции макроскопическая система проходит через последовательность состояний, то в силу обратимости движения существует возможность эволюции системы по обратной последовательности состояний. Если вдоль прямой последовательности состояний энтропия системы растет, то вдоль обратной последовательности она убывает. А это противоречит принципу возрастания энтропии, аксиоме (какой-то).

(!?!получается, что у нас процессы необратимые? подумаю про это.)

теорема Пуанкаре о возвращениях

тут кучу воды можно написать, пока не до нее

Парадокс Цермело (парадокс возвращаемости)

Если макроскопическая система замкнута, то с точки зрения механики она консервативна и совершает финитное движение. Важным следствием постоянства фазового объема для гамильтоновых систем является теорема Пуанкаре о возвращениях. В соответствии с теоремой Пуанкаре о возвращениях, состояние системы должно через некоторое достаточно большое время повторяться с любой заданной наперед точностью. Имеют место периодические возвращения системы в окрестность любого состояния, система совершает почти циклическое движение. Значение энтропии системы в начале и в конце цикла Пуанкаре почти совпадают. Это также противоречит принципу монотонного возрастания энтропии в процессе релаксации системы к равновесию.

(? и что делать?)

16.9.6 Paradoxes about Perpetual Motion Machines

(see note on thermodynamics about it also... not that important for now)

16.10 Обзор других вопросов и других моделей

16.10.1 Quantum Phase Transitions: An Overview

(??? see book of Sachdev, it is a big topic. Similar is in condensed matter)

16.10.2 Statistical physics in biology

(тут в том числе про то, как можно вообще жизнь объяснить статфизом. про биологию побольше указания скорее всего в кинетике будут, вообще, это отдельные предметы)

16.10.3 Neuron networks basics

16.10.4 Applications of Statistical Physics to Human of Life

(там про описание социума, т.п., всё не физическое. тоже многое про это написано где-то)

16.10.5 stochastic cellular automaton models (PCA models)

Stochastic cellular automata or probabilistic cellular automata (PCA) or random cellular automata or locally interacting Markov chains are an important extension of cellular automaton. Cellular automata are a discrete-time dynamical system of interacting entities, whose state is discrete.

О модели Ставской (On Stavskaya's model)

Stavskaya's model is a two-state PCA defined on a onedimensional periodic lattice of L cells specified by the configuration $\boldsymbol{\eta}(t) = (\eta_1(t), \eta_2(t), ..., \eta_L(t)) \in \{0,1\}^L$ and evolving in discrete time $t \in \mathbb{N}$ according to the following very simple rule: with probability $\varepsilon \in [0,1], \eta_i(t+1) = 1$, otherwise $\eta_i(t+1) = \eta_{i-1}(t) \cdot \eta_i(t)$

Clearly, $\mathbf{1} = (1,1,...,1)$ is an absorbing state of the model. It can be proven that there exists a critical ε^* such that for $\varepsilon > \varepsilon^*$ the only invariant measure of Stavskaya's PCA is $\delta_{\mathbf{1}}$, the measure concentrated in $\mathbf{1}$, and that for $\varepsilon < \varepsilon^*$ the invariant measures are translation-invariant convex combinations of the form $\alpha\mu_\varepsilon + (1-\alpha)\delta_1$, with $0 < \alpha < 1$ and μ_ε the measure that puts mass on configurations with density $0 < \mu_\varepsilon(1) < 1$[2, 3, 6]. Early bounds on the critical point estimate $0.09 < \varepsilon^* < 0.323$[3, 6]. The upper bound was eventually confirmed, but not improved, by different techniques [8], while the lower bound never received a reassessment; it should be remarked that lower bounds on critical values of interacting particle systems are notoriously difficult to obtain.

(?!?!?!?? тут картинку вставлю!!!)

On Domany-Kinzel PCA

(захочу поизучать - загуглю, да и все.)

Part IX
Numerical Methods and Simulations

17 Typical Numerical Methods

17.1 Relatively Simple Numerical Methods

17.1.1 Exact Diagonalization

(???? TODO: understand it.)

Idea

(???)

Example

(still, can I compute a heat capacity with it???)

17.1.2 Monte Carlo simulations

Theory

Another advantage of discrete spins on a lattice is that they are easily amenable to numerical simulations. The rapid advances of computer processing power, and the advent of clever schemes have made numerical methods quite popular and attractive, to the extent that the study of simulations may be regarded as a field onto itself. As such, the description in this section is intended only as a brief introduction to the topic, and the interested reader should consult the many specialized books devoted to this subject.

Let us consider a system with many degrees of freedom, e.g. a set of $N \gg 1$ spins denoted by $\{\underline{s}\}$, distributed according to the Boltzmann weights

$$P(\underline{\mathrm{s}}) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta \mathcal{H}(\underline{\mathrm{s}})].$$

We are interested in calculating the expectation value of some quantity $\mathcal{O}$, which is in principle obtained as

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \mathrm{tr}_{\underline{\mathrm{s}}}[\mathcal{O}(\underline{\mathrm{s}}) P(\underline{\mathrm{s}})],$$

where $\mathrm{tr}_{\underline{S}}$ indicates summing over all possible values of $\{\underline{s}\}$. Unfortunately, even for a discrete spin the number of terms in the sum is prohibitively large for interesting values of N, growing as q^N if each spin can be in one of q states. Monte Carlo procedures aim at evaluating the sum approximately by summing over a representative sample of configurations $\{\underline{\mathrm{s}}_\alpha\}$, as

$$\langle \mathcal{O} \rangle \approx \overline{\mathcal{O}} = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^{M} \mathcal{O}\left(\underline{\mathrm{s}}_\alpha\right).$$

The number of samples M is typically much smaller than the total number of states. The difficult part is to ensure that these M samples are chosen properly.

The question is now how to generate configurations that are weighted according to the distribution in Eq. (6.76). This is achieved by stochastically changing one configuration to another. Let us denote the microstates of the system by $\alpha = 1, 2, \cdots, q^N$, and indicate by $\Pi_{\alpha\beta}$ the probability that the state α is changed to state β in the next time step. Note that while it is helpful to maintain the mental image of the system evolving in time, the stochastic dynamic rules are an artificial set of steps for generating the desired configurations. Since $\Pi_{\alpha\beta}$ are transition probabilities, they are constrained by

$$\Pi_{\alpha\alpha} = 1 - \sum_{\beta\neq\alpha} \Pi_{\alpha\beta}$$

The above transition rules are an example of a Markov process, in which the state of a system depends on the preceding step(s). Let us assume that initially (at time $t = 0$) the probability to select a state α is $P_\alpha(0)$, e.g. $P_\alpha(0) = 1/q^N$ if all states are equally likely. These probabilities change at the next step of the Markov chain ($t = 1$), and are now given by

$$P_\alpha(1) = \sum_{\beta=1}^{q^N} P_\beta(0)\Pi_{\beta\alpha}.$$

In terms of the vector of probabilities $\vec{P}$ and the transition matrix Π this is just

$$\vec{P}(1) = \vec{P}(0) \cdot \Pi$$

Similarly, after t steps, we have

$$\vec{P}(t) = \vec{P}(0) \cdot \Pi^t$$

After many steps of the stochastic dynamics, the probabilities converge to steady-state values $\vec{P}^*$ which form a left eigenvector of the matrix Π, [1] since

$$\vec{P}(t) = \vec{P}(0) \cdot \Pi^t \approx \vec{P}^* \quad \Leftrightarrow \quad \vec{P}^* = \vec{P}^* \cdot \Pi.$$

Having established that irrespective of the initial choice, the Markov probabilities converge to a unique set, how can we choose the transition rates to insure that the final probabilities are the Boltzmann weights in Eq. (6.76)? The change in the probability of state α in one step is given by

$$P_\alpha(t+1) - P_\alpha(t) = \sum_{\beta\neq\alpha} \left[P_\beta(t)\Pi_{\beta\alpha} - P_\alpha(t)\Pi_{\alpha\beta}\right].$$

For the pair of states α and β, the first term in the square brackets is the increase in probability due to transitions from β to α, the second is the decrease due to transitions in the opposite direction. The probabilities are thus unchanged if these "probability currents" are equal for every pair, i.e.

$$P_\alpha\Pi_{\alpha\beta} = P_\beta\Pi_{\beta\alpha}.$$

This is known as the condition of detailed balance, which in the case of Boltzmann weights implies

$$\frac{\Pi_{\alpha\beta}}{\Pi_{\beta\alpha}} = \frac{P_\beta}{P_\alpha} = \exp\left[-\beta\left(E_\beta - E_\alpha\right)\right].$$

Note that since $\sum_\beta \Pi_{\alpha\beta} = 1$, summing Eq. (6.85) over β gives

$$(\vec{P}\cdot\Pi)_\alpha = \sum_\beta P_\beta\Pi_{\beta\alpha} = P_\alpha \sum_\beta \Pi_{\alpha\beta} = P_\alpha,$$

as expected, the detailed balance condition ensures that $\vec{P}$ is the left eigenvector of the transition matrix, corresponding to its steady state.

A popular method for implementing the detailed balance condition is the Metropolis algorithm: Let us attempt a transition from state α to state β. This transition is always accepted if it lowers the energy, and with a probability $\exp\left[-\beta\left(E_\beta - E_\alpha\right)\right] < 1$ if it increases the energy, i.e.

$$\Pi_{\alpha\beta} = q_{\alpha\beta} \begin{cases} 1 & \text{for } E_\alpha > E_\beta \\ \exp\left[-\beta\left(E_\beta - E_\alpha\right)\right] < 1 & \text{for } E_\alpha < E_\beta. \end{cases}$$

1 Note the similarities to the transfer matrix approach described earlier in this chapter. In both cases we are interested in a matrix with non-negative elements raised to a large power. For the transition probability matrix, Eq. (6.79) implies that the vector of unit values is a right eigenvector of the matrix with eigenvalue 1. According to Frobenius' theorem, this is the non-degenerate largest eigenvalue of the matrix. The corresponding unique left eigenvector with eigenvalue one is the above steady-state probability $\vec{P}^*$. (More rigorously, the Markov process is called irreducible and converges to a unique limit, if for some finite power n, all elements of the matrix Π^n are positive.) In the limit of zero temperature only moves that reduce the energy are accepted and the system proceeds towards a local energy minimum. At finite temperature moves that increase the energy are sometimes accepted. The factor of $q_{\alpha\beta}$ is the frequency with which the move from α to β is attempted. Since the energy change has the opposite sign for the transition in the reverse direction (from β to α) the acceptance criteria are reversed. If $q_{\alpha\beta} = q_{\beta\alpha}$, it is easy to see that Eq. (6.86) is satisfied irrespective of the energy change.

As a concrete example, let us consider simulating a system of N Ising spins, in which at each step we attempt to flip ($\sigma_i \to -\sigma_i$) a randomly chosen spin. (In this case, the attempt frequency is $q_{\alpha\beta} = 1/N$ for states related by a single spin flip.) This change is accepted if the resulting energy change ΔE is negative, and otherwise accepted with probability $\exp(-\beta\Delta E)$. For Ising models with short-range interactions calculating ΔE is very fast, since we only need to consider the bonds emanating from the flipped spin. We can start from a randomly generated initial state, and apply the stochastic (Monte Carlo) rule many times. The average of the quantity $\mathcal{O}$ is then estimated as

$$\langle \mathcal{O} \rangle \approx \overline{\mathcal{O}} = \frac{1}{T} \sum_{t=\tau}^{T+\tau} \mathcal{O}[\sigma(t)].$$

The first few steps are strongly influenced by the initial condition and must be discarded. The equilibration time τ is not known a priori, and will be discussed further in chapter 9. Typically it grows as some power of the correlation length, and thus as a polynomial in N at the critical point. The relaxation time τ also determines the accuracy of the estimate in Eq. (6.89): States separated by a few time steps are highly correlated, and thus the number of independent configurations appearing in the above sum is of the order of T/τ. The relaxation time also depends on the set of attempted moves for transitions, and there are schemes for accelerating equilibration by clever choices of moves. There is also an interesting way to employ Monte Carlo simulations for a position space renormalization group calculation which will not be discussed here.

17.2 Tensor Network Method: Basics

(??? later I'll study it, I am still not sure that it is useful one)

Part X
Other Topics

18 I Introduction to Quantum Phase Transitions by Sachdev

18.1 Basic concepts

18.1.1 1.1 What is a quantum phase transition?

Theory

Consider a Hamiltonian, $H(g)$, whose degrees of freedom reside on the sites of a lattice, and which varies as a function of a dimensionless coupling, g. Let us follow the evolution of the ground state energy of $H(g)$ as a function of g. For the case of a finite lattice, this ground state energy will generically be a smooth, analytic function of g. The main possibility of an exception comes from the case when g couples only to a conserved quantity (i.e. $H(g) = H_0 + gH_1$, where H_0 and H_1 commute). This means that H_0 and H_1 can be simultaneously diagonalized and so the eigenfunctions are independent of g even though the eigenvalues vary with g; then there can be a level-crossing where an excited level becomes the ground state at $g = g_c$ (say), creating a point of nonanalyticity of the ground state energy as a function of g (see Fig. 1.1). The possibilities for an infinite lattice are richer. An avoided level-crossing between the ground and an excited state in a finite lattice could become progressively sharper as the lattice size increases, leading to a nonanalyticity at $g = g_c$ in the infinite lattice limit. We shall identify any point of nonanalyticity in the ground state energy of the infinite lattice system as a quantum phase transition: The nonanalyticity could be either the limiting case of an avoided level-crossing or an actual level-crossing. The first kind is more common, but we shall also discuss transitions of the second kind in Chapters 16 and 19. The phase transition is usually accompanied by a qualitative change in the nature of the correlations in the ground state, and describing this change will clearly be one of our major interests.

Actually our focus will be on a limited class of quantum phase transitions - those that are second order. Loosely speaking, these are transitions at which the characteristic energy scale of fluctuations above the ground state vanishes as g approaches g_c. Let the energy Δ represent a scale characterizing some significant spectral density of fluctuations at zero temperature (T) for $g \neq g_c$. Thus Δ could be the energy of the lowest excitation above the ground state, if this is nonzero (i.e. there is an energy gap Δ), or if there are excitations at arbitrarily low energies in the infinite lattice limit (i.e. the energy spectrum is gapless), Δ is the scale at which there is a qualitative change in the nature of the frequency spectrum from its lowest frequency to its higher frequency behavior. In most cases, we will find that as g approaches g_c, Δ vanishes as

$$\Delta \sim J \left| g - g_c \right|^{z\nu} \tag{1.1}$$

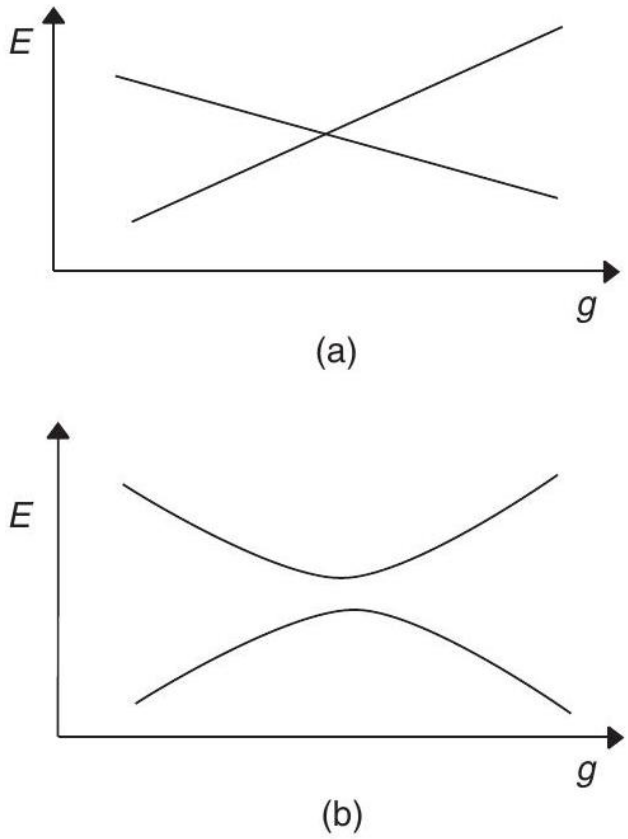


Fig. 1.1 Low eigenvalues, E, of a Hamiltonian $H(g)$ on a finite lattice, as a function of some dimensionless coupling, g. For the case where $H(g) = H_0 + gH_1$, where H_0 and H_1 commute and are independent of g, there can be an actual level-crossing, as in (a). More generally, however, there is an "avoided level-crossing," as in (b).

(exceptions to this behavior appear in Section 20.2.6). Here J is the energy scale of a characteristic microscopic coupling, and zv is a critical exponent. The value of zv is usually universal, that is, it is independent of most of the microscopic details of the Hamiltonian $H(g)$ (we shall have much more to say about the concept of universality below, and in the following chapters). The behavior (1.1) holds both for $g > g_c$ and for $g < g_c$ with the same value of the exponent zv, but with different nonuniversal constants of proportionality. We shall sometimes use the symbol Δ_+ (Δ_-)to represent the characteristic energy scale for $g > g_c$ ($g < g_c$).

In addition to a vanishing energy scale, second-order quantum phase transitions invariably have a diverging characteristic length scale ξ. This could be the length scale determining the exponential decay of equal-time correlations in the ground state or the length scale at which some characteristic crossover occurs to the correlations at the longest distances. This length diverges as

$$\xi^{-1} \sim \Lambda \left| g - g_c \right|^{\nu}, \tag{1.2}$$

where ν is a critical exponent, and Λ is an inverse length scale (a "momentum cutoff") of order the inverse lattice spacing. The ratio of the exponents in (1.1) and (1.2) is z, the dynamic critical exponent. The characteristic energy scale vanishes as the z th power of the characteristic inverse length scale

$$\Delta \sim \xi^{-z}. \tag{1.3}$$

It is important to note that the discussion above refers to singularities in the ground state of the system. So strictly speaking, quantum phase transitions occur only at zero temperature, $T = 0$. Because all experiments are necessarily at some nonzero, though
possibly very small, temperature, a central task of the theory of quantum phase transitions is to describe the consequences of this $T = 0$ singularity on physical properties at $T > 0$. It turns out that working outward from the quantum critical point at $g = g_c$ and $T = 0$ is a powerful way of understanding and describing the thermodynamic and dynamic properties of numerous systems over a broad range of values of $|g - g_c|$ and T. Indeed, it is not even necessary that the

system of interest ever have its microscopic couplings reach a value such that $g = g_c$: it can still be very useful to argue that there is a quantum critical point at a physically inaccessible coupling $g = g_c$ and to develop a description in the deviation $|g - g_c|$. It is one of the purposes of this book to describe the physical perspective that such an approach offers, and to contrast it with more conventional expansions about very weak (say $g \to 0$) or very strong couplings (say $g \to \infty$).

Comments

(??????)

18.1.2 1.2 Nonzero temperature transitions and crossovers

Let us now discuss some basic aspects of the $T > 0$ phase diagram. First, let us ask only about the presence of phase transitions at nonzero T. With this limited criterion, there are two important possibilities for the $T > 0$ phase diagram of a system near a quantum critical point. These are shown in Fig. 1.2, and we will meet examples of both kinds in this book. In the first, shown in Fig. 1.2a, the thermodynamic singularity is present only at $T = 0$, and all $T > 0$ properties are analytic as a function of g near $g = g_c$. In the second, shown in

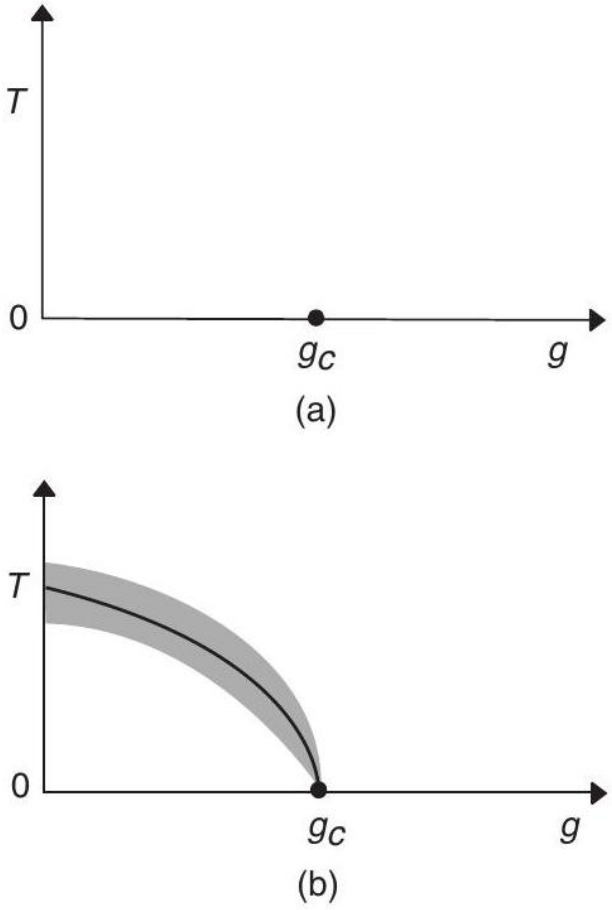


Fig. 1.2 Two possible phase diagrams of a system near a quantum phase transition. In both cases there is a quantum critical point at $g = g_c$ and $T = 0$. ln(b), there is a line of $T > 0$ second-order phase transitions terminating at the quantum critical point. The theory of phase transitions in classical systems driven by thermal fluctuations can be applied within the shaded region of (b).

Fig. 1.2b, there is a line of $T > 0$ second-order phase transitions (this is a line at which the thermodynamic free energy is not analytic) that terminates at the $T = 0$ quantum critical point at $g = g_c$.

Moving beyond phase transitions, let us ask some basic questions about the dynamics of the system. A very general way to characterize the dynamics at $T > 0$ is in terms of the thermal equilibration time $\tau_{\rm eq}$. This is the characteristic time in which local thermal equilibrium is

established after imposition of a weak external perturbation (say, a heat pulse). Here we are excluding equilibration with respect to globally conserved quantities (such as energy or charge) which will take a long time to equilibrate, dependent upon the length scale of the perturbation: hence the emphasis on local equilibration. Global equilibration is described by the equations of hydrodynamics, and we expect such equations to apply in all cases at times much larger than $\tau_{\rm eq}$. We focus here on the value of $\tau_{\rm eq}$ as a function of $g - g_c$ and T. From the energy scales discussed in Section 1.1, we can immediately draw an important distinction between two regimes of the phase diagram. We characterized the ground state by the energy Δ in (1.1). At nonzero temperature, we have a second energy scale, $k_B T$. Comparing the values of Δ and $k_B T$, we are immediately led to the important phase diagram in Fig. 1.3. We will see that the two regimes, $\Delta > k_B T$ and $\Delta < k_B T$, are distinguished by different theories of thermal equilibration and of the values of $\tau_{\rm eq}$. In the regime where $\Delta > k_B T$, we will always find long equilibration times which satisfy

$$\tau_{\rm eq} \gg \frac{\hbar}{k_B T}, \quad \Delta > k_B T. \tag{1.4}$$

One of the important consequences of this large value of $\tau_{\rm eq}$ is that the dynamics of the system becomes effectively classical. Thus we can use classical equations of motion to describe the re-equilibration dynamics at the time scale $\tau_{\rm eq}$.

Let us now turn our attention to the important "Quantum Critical" region in Fig. 1.3, where $k_B T > \Delta$. We shall mainly be interested in quantum critical points which are strongly interacting, and not amenable to a nearly-free particle description. In such cases we find a short equilibration time given by

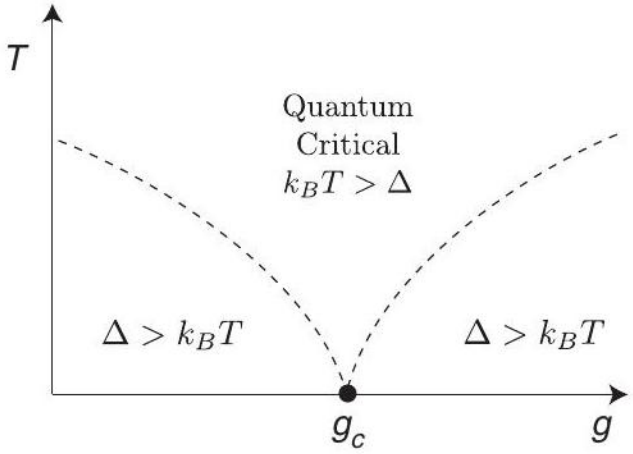


Fig. 1.3 Separation of the phase diagram into distinct regimes determined by the energy scale Δ, which characterizes the ground state, and $k_B T$. The dashed lines are not phase transitions, but smooth crossovers at $T \sim |g - g_c|^{2\nu}$. The phase transition in Fig. 1.2b lies within the $\Delta > k_B T$ region, and is not shown above.

$$\tau_{\rm eq} \sim \frac{\hbar}{k_B T}, \quad k_B T > \Delta. \tag{1.5}$$

Now the equilibration occurs in a time which is actually independent of the microscopic energy scale J, and is determined by $k_B T$ alone. Moreover, and most interestingly, we cannot use an effectively classical description for the re-equilibration at times of order $\tau_{\rm eq}$. Quantum and thermal fluctuations are equally important in the dynamics in the quantum critical region, and developing a theory for this dynamics will be a central focus of Part III.

What about the $T > 0$ phase transition line in Fig. 1.2b? We have not shown this line in Fig. 1.3. Such a transition should be viewed as reflecting the physics of the $\Delta > k_B T$ region, and so the transition line lies in the corresponding region of Fig. 1.3. In other words, this transition is not really a property of the quantum critical point at $g = g_c$, but of the quantum phase at $g < g_c$. (There could also be a separate transition reflecting the physics of the $g > g_c$ phase, which we have not shown in our phase diagrams.) As we move closer to this phase transition line, we will show that not only does $\tau_{\rm eq}$ become long, but so do all the time scales associated with long wavelength thermal fluctuations. Indeed we will find that the typical frequency at which the important long-distance degrees of freedom fluctuate, $\omega_{\rm typ}$, satisfies

$$\hbar\omega_{\rm typ} \ll k_B T \tag{1.6}$$

Under these conditions, it will be seen that a purely classical description can be applied to these important degrees of freedom - this classical description works in the shaded region of Fig. 1.2b. Consequently, the ultimate critical singularity along the line of $T > 0$ phase transitions in Fig. 1.2b is described by the theory of second-order phase transitions in classical systems. This theory was developed thoroughly in the past three decades and has been explained in many popular reviews and books [59,172,244,312,557]. We will discuss the needed basic features of this theory in Chapters 3 and 4. Note that the shaded region of classical behavior in Fig. 1.2b lies within the wider window of the phase diagram, with moderate values of $|g - g_c|$ and T, which we asserted above should be described as an expansion about the quantum critical point at $g = g_c$ and $T = 0$. So our study of quantum phase transitions will also apply to the shaded region of Fig. 1.2b, where it will yield information complementary to that available by directly thinking of the $T > 0$ phase transition in terms of purely classical models.

We note that phase transitions in classical models are driven only by thermal fluctuations, as classical systems usually freeze into a fluctuationless ground state at $T = 0$. In contrast, quantum systems have fluctuations driven by the Heisenberg uncertainty principle even in the ground state, and these can drive interesting phase transitions at $T = 0$. The $T > 0$ region in the vicinity of a quantum critical point therefore offers a fascinating interplay of effects driven by quantum and thermal fluctuations; sometimes, as in the shaded region of Fig. 1.2b, we can find some dominant, effective degrees of freedom whose fluctuations are purely classical and thermal, and then the classical theory will apply. However, as already noted, our attention will not be limited to such regions, and we shall be interested in a broader section of the phase diagram.

18.1.3 1.3 Experimental examples

To make the concepts of the previous sections less abstract, let us mention some experimental studies of simple second-order quantum phase transitions. We will meet numerous other examples in this book, but for now we focus on examples directly related to the canonical theoretical models of quantum phase transitions to be discussed in Section 1.4, and in Parts II and III.

- The low-lying magnetic excitations of the insulator $LiHoF_4$ consist of fluctuations of the Ho ions between two spin states that are aligned parallel and antiparallel to a particular crystalline axis. These states can be represented by a two-state "Ising" spin variable on each Ho ion. At $T = 0$, the magnetic dipolar interactions between the Ho ions cause all the Ising spins to align in the same orientation, and so the ground state is a ferromagnet. Bitko, Rosenbaum, and Aeppli [49] placed this material in a magnetic field transverse to the magnetic axis. Such a field induces quantum tunneling between the two states of each Ho ion, and a sufficiently strong tunneling rate can eventually destroy the longrange magnetic order. Such a quantum phase transition was indeed observed [49], with the ferromagnetic moment vanishing continuously at a quantum critical point. Note that such a transition can, in principle, occur precisely at $T = 0$, when it is driven entirely by quantum fluctuations. We shall call the $T = 0$ state without magnetic order a quantum paramagnet. However, we can also destroy the magnetic order at a fixed transverse magnetic field (possibly zero), simply by raising the temperature, enabling the material to undergo a conventional Curie transition to a high-temperature magnetically disordered state. Among the objectives of this book is to provide a description of the intricate crossover between the zero-temperature quantum transition and the finite-temperature transition driven partially by thermal fluctuations; we shall also delineate the important differences between the $T = 0$ quantum paramagnet and the high-temperature "thermal paramagnet;" see Chapters 11, 13, and 14.

A more recent realization of an Ising model in a transverse field has appeared in experiments by Coldea and collaborators [90] on crystals of $CoNb_2O_6$, which belongs to the columbite family of minerals. In this case, the Ising spin resides on the Co^{++}ion, again aligned by the spin-orbit interaction to orient parallel or anti-parallel to a crystalline axis. An important difference from $LiHoF_4$ is that the interactions between the spins are essentially nearest-neighbor, and

the long-range dipolar couplings are unimportant; the short-range interactions arise from the Heisenberg exchange process, and their energy scale is determined by the electrostatic Coulomb interactions. Thus $CoNb_2O_6$ provides a nearly ideal realization of the quantum Ising models which will be the focus of our study in Parts II and III. The dominant exchange couplings are along a particular crystalline axis, and so it is also a useful testing ground for exact results in one dimension.

- Experiments on ultracold atoms in optical lattices by Greiner, Bloch, and collaborators [175] have provided a celebrated example of the superfluid-insulator quantum phase transition. Atoms of ^{87}Rb are cooled to temperatures so low that their quantum statistics is important. These atoms are bosons and so they ultimately Bose condense into a superfluid state. Then, by applying a periodic potential on the atoms by an optical lattice, Greiner et al. localized the atoms in the minima of the periodic potential, leading to a quantum phase transition to an insulating state. At densities where the number of atoms is commensurate with the number of minima of the periodic potential, this transition is described by the O(2) quantum rotor model, which we introduce in Section 1.4 and discuss at length in Parts II and III.

- $TlCuCl_3$ is an insulator whose only low-lying electronic excitations are rotations of the $S = 1/2$ spins residing on the Cu^{++}ions. Unlike the case for the Co^{++}ions in $CoNb_2O_6$, the spin-orbit interactions are relatively weak on Cu^{++}, and a single spin can freely orient along any direction in spin space. A special feature of the crystal structure of $TlCuCl_3$ is that the Cu atoms are naturally dimerized, i.e. each Cu site has a single partner Cu site, and the exchange interactions are strongest between the partners in each pair. The exchange interaction has an antiferromagnetic sign, and consequently neighboring spins prefer to be oriented in anti-parallel directions. Under ambient pressure, each Cu spin forms a singlet valence bond with its partner, much like that between the two electrons in a hydrogen molecule. Thus although the neighboring spins within a dimer are always anti-parallel, they fluctuate along all directions in spin space in a rotationally invariant manner. We will refer to this state as a quantum paramagnet; it has an energy gap to all excitations above the ground state. Under applied pressure, $TlCuCl_3$ undergoes a quantum phase transition [414] to an ordered antiferromagnet: a Néel state. In this Néel state, the spins freeze into a definite orientation so that nearby spins are anti-parallel to each other. Such an arrangement is more nearly optimal when the exchange couplings between spins in different dimers are significant. As we discuss below in Section 1.4, this transition between the quantum paramagnet and the Néel state is described by the O(3) quantum rotor model, which will also be discussed in Parts II and III.

18.1.4 1.4 Theoretical models

Our strategy in this book will be to thoroughly analyze the physical properties of quantum phase transitions in two simple theoretical model systems in Parts II and III: the quantum Ising and rotor models. Fortunately, these simple models also have direct experimental realizations in the systems already surveyed in Section 1.3. Below, we introduce the quantum Ising and rotor models in turn, discussing the nature of the quantum phase transitions in them, and relating them to the experimental systems above. Other experimental connections will be discussed in subsequent chapters.

Part IV will survey some important quantum phase transitions in other models of physical interest. Our motivation in dividing the discussion in this manner is mainly pedagogical: the quantum transitions of the Ising/rotor models have an essential simplicity, but their behavior is rich enough to display most of the basic phenomena we wish to explore. It will therefore pay to meet the central physical ideas in this simple context first.

1.4.1 Quantum Ising model

We begin by writing down the Hamiltonian of the quantum Ising model. It is

$$H_I = -Jg \sum_i \hat{\sigma}_i^x - J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z \tag{1.7}$$

As in the general notation introduced above, $J > 0$ is an exchange constant, which sets the microscopic energy scale, and $g > 0$ is a dimensionless coupling, which will be used to tune H_I across a quantum phase transition. The quantum degrees of freedom are represented by operators $\hat{\sigma}_i^{z,x}$, which reside on the sites, i, of a hypercubic lattice in d dimensions; the sum $\langle ij \rangle$ is over pairs of nearest-neighbor sites i, j. The $\hat{\sigma}_i^{x,z}$ are the familiar Pauli matrices; the matrices on different sites i act on different spin states, and so matrices with $i \neq j$ commute with each other. In the basis where the $\hat{\sigma}_i^z$ are diagonal, these matrices have the well-known form

$$\hat{\sigma}^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \tag{1.8}$$

on each site i. We will denote the eigenvalues of $\hat{\sigma}_i^z$ simply by σ_i^z, and so σ_i^z takes the values ± 1. We identify the two states with eigenvalues $\sigma_i^z = +1, -1$ as the two possible orientations of an "Ising spin," which can be oriented up or down in $|\uparrow\rangle_i, |\downarrow\rangle_i$. Consequently at $g = 0$, when H_I involves only the $\hat{\sigma}_i^z$, H_I will be diagonal in the basis of eigenvalues of $\hat{\sigma}_i^z$, and it reduces simply to the familiar classical Ising model. However, the $\hat{\sigma}_i^x$ are offdiagonal in the basis of these states, and therefore they induce quantum-mechanical tunneling events that flip the orientation of the Ising spin on a site. The physical significance of the two terms in H_I should be clear in the context of our earlier discussion in Section 1.3 for $LiHoF_4$ and $CoNb_2O_6$. The term proportional to J is the magnetic interaction between the spins, which prefers their global ferromagnetic alignment. While the interaction in $LiHoF_4$ has a long-range dipolar nature, that in $CoNb_2O_6$ has a nearest-neighbor form like that in (1.7). The term proportional to Jg is the applied external transverse magnetic field, which disrupts the magnetic order.

Let us make these qualitative considerations somewhat more precise. The ground state of H_I can depend only upon the value of the dimensionless coupling g, and so it pays to consider the two opposing limits $g \gg 1$ and $g \ll 1$.

First consider $g \gg 1$. In this case the first term in (1.7) dominates, and, to leading order in $1/g$, the ground state is simply

$$|0\rangle = \prod_i |\rightarrow\rangle_i, \tag{1.9}$$

where

$$\begin{aligned} |\rightarrow\rangle_i &= (|\uparrow\rangle_i + |\downarrow\rangle_i)/\sqrt{2}, \\ |\leftarrow\rangle_i &= (|\uparrow\rangle_i - |\downarrow\rangle_i)/\sqrt{2}, \end{aligned} \tag{1.10}$$

are the two eigenstates of $\hat{\sigma}_i^x$ with eigenvalues ± 1. The values of σ_i^z on different sites are totally uncorrelated in the state (1.9), and so $\langle 0|\hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z|0\rangle = \delta_{ij}$. Perturbative corrections in $1/g$ will build in correlations in σ^z that increase in range at each order in $1/g$; for g large enough these correlations are expected to remain short-ranged, and we expect in general that

$$\langle 0|\hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z|0\rangle \sim e^{-|x_i - x_j|/\xi} \tag{1.11}$$

for large $|x_i - x_j|$, where x_i is the spatial coordinate of site i, $|0\rangle$ is the exact ground state for large- g, and ξ is the "correlation length" introduced above (1.2).

Next we consider the opposing limit $g \ll 1$. We will find that the nature of the ground state is qualitatively different from the large- g limit above, and we shall use this to argue that there must be a quantum phase transition between the two limiting cases at a critical $g = g_c$ of order unity. For $g \ll 1$, the second term in (1.7) coupling neighboring sites dominates; at $g = 0$ the spins are either all up or all down (in eigenstates of σ^z):

$$|\uparrow\rangle = \prod_i |\uparrow\rangle_i \quad \text{or} \quad |\downarrow\rangle = \prod_i |\downarrow\rangle_i. \tag{1.12}$$

Turning on a small- g will mix in a small fraction of spins of the opposite orientation, but in an infinite system the degeneracy will survive at any finite order in a perturbation theory in g. This is because there is an exact global Z_2 symmetry transformation (generated by the unitary operator $\prod_i \sigma_i^x$), which maps the two ground states into each other, under which H_I remains invariant:

$$\hat{\sigma}_i^z \to -\hat{\sigma}_i^z, \quad \hat{\sigma}_i^x \to -\hat{\sigma}_i^x, \tag{1.13}$$

and there is no tunneling matrix element between the majority up and down spin sectors of the infinite system at any finite order in g. The mathematically alert reader will note that establishing the degeneracy to all orders in g, is not the same thing as establishing its existence for any small nonzero g, but more sophisticated considerations show that this is indeed the case. A thermodynamic system will always choose one or other of the states as its ground states (which may be preferred by some infinitesimal external perturbation), and this is commonly referred to as a "spontaneous breaking" of the Z_2 symmetry. As in the large- g limit, we can characterize the ground states by the behavior of correlations of $\hat{\sigma}_i^z$; the nature of the states (1.12) and small- g perturbation theory suggest that

$$\lim_{|x_i - x_j| \to \infty} \langle 0 | \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z | 0 \rangle = N_0^2, \tag{1.14}$$

where $|0\rangle$ is either of the ground states obtained from $|\uparrow\rangle$ or $|\downarrow\rangle$ by perturbation theory in g, and $N_0 \neq 0$ is the "spontaneous magnetization" of the ground state. This identification is made clearer by the simpler statement

$$\langle 0 | \hat{\sigma}_i^z | 0 \rangle = \pm N_0, \tag{1.15}$$

which also follows from the perturbation theory in g. We have $N_0 = 1$ for $g = 0$, but quantum fluctuations at small- g reduce N_0 to a smaller, but nonzero, value.

Now we make the simple observation that it is not possible for states that obey (1.11) and (1.14) to transform into each other analytically as a function of g. There must be a critical value $g = g_c$ at which the large $|x_i - x_j|$ limit of the two-point correlator changes from (1.11) to (1.14) - this is the position of the quantum phase transition, which is the
focus of intensive study in this book. Our arguments so far do not exclude the possibility that there could be more than one critical point, but this is known not to happen for H_I, and we will assume here that there is only one critical point at $g = g_c$. For $g > g_c$ the ground state is, as noted earlier, a quantum paramagnet, and (1.11) is obeyed. We will find that as g approaches g_c from above, the correlation length, ξ, diverges as in (1.2). Precisely at $g = g_c$, neither (1.11) nor (1.14) is obeyed, and we find instead a power-law dependence on $|x_i - x_j|$ at large distances. The result (1.14) holds for all $g < g_c$, when the ground state is magnetically ordered. The spontaneous magnetization of the ground state, N_0, vanishes as a power law as g approaches g_c from below.

Finally, we make a comment about the excited states of H_I. In a finite lattice, there is necessarily a nonzero energy separating the ground state and the first excited state. However, this energy spacing can either remain finite or approach zero in the infinite lattice limit, the two cases being identified as having a gapped or gapless energy spectrum, respectively. We will find that there is an energy gap Δ that is nonzero for all $g \neq g_c$, but that it vanishes upon approaching g_c as in (1.1), producing a gapless spectrum at $g = g_c$.

1.4.2 Quantum rotor model

We turn to the somewhat less familiar quantum rotor models. Elementary quantum rotors do not exist in nature; rather, each quantum rotor is an effective quantum degree of freedom for the low-energy states of a small number of electrons or atoms. We will first define the quantum mechanics of a single rotor and then turn to the lattice quantum rotor model. The connection to the experimental models introduced in Section 1.3 is described below in Section 1.4.3. Further details of this connection appear in Chapters 9 and 19.

Each rotor can be visualized as a particle constrained to move on the surface of a (fictitious) ($N > 1$)-dimensional sphere. The orientation of each rotor is represented by an N-component unit vector $\hat{\mathbf{n}}_i$ which satisfies

$$\hat{\mathbf{n}}_i^2 = 1. \tag{1.16}$$

The caret on $\hat{\mathbf{n}}_i$ reminds us that the orientation of the rotor is a quantum mechanical operator, while i represents the site on which the rotor resides; we will shortly consider an infinite number of such rotors residing on the sites of a d-dimensional lattice. Each rotor has a momentum $\hat{\mathbf{p}}_i$, and the constraint (1.16) implies that this must be tangential to the surface of

the N-dimensional sphere. The rotor position and momentum satisfy the usual commutation relations

$$[\hat{n}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\delta_{\alpha\beta} \tag{1.17}$$

on each site i; here $\alpha, \beta = 1...N$. (Here, and in the remainder of the book, we will always measure time in units in which

$$\hbar = 1, \tag{1.18}$$

unless stated explicitly otherwise. This is also a good point to note that we will also set Boltzmann's constant

$$k_B = 1 \tag{1.19}$$

by absorbing it into the units of temperature, T.) We will actually find it more convenient to work with the $N(N-1)/2$ components of the rotor angular momentum

$$\hat{L}_{\alpha\beta} = \hat{n}_\alpha \hat{p}_\beta - \hat{n}_\beta \hat{p}_\alpha \tag{1.20}$$

These operators are the generators of the group of rotations in N dimensions, denoted O(N). Their commutation relations follow straightforwardly from (1.17) and (1.20). The case $N = 3$ will be of particular interest to us. For this we define $\hat{L}_\alpha = (1/2)\epsilon_{\alpha\beta\gamma} L_{\beta\gamma}$ (where $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ is a totally antisymmetric tensor with $\epsilon_{123} = 1$), and then the commutation relations between the operators on each site are

$$\begin{aligned} \left[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta\right] &= i\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{L}_\gamma \\ \left[\hat{L}_\alpha, \hat{n}_\beta\right] &= i\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{n}_\gamma \\ [\hat{n}_\alpha, \hat{n}_\beta] &= 0 \end{aligned} \tag{1.21}$$

the operators with different site labels all commute.
The dynamics of each rotor is governed simply by its kinetic energy term; interesting effects arise from potential energy terms that couple the rotors together, and these will be considered in a moment. Each rotor has the kinetic energy

$$H_K = \frac{J\tilde{g}}{2}\hat{\mathbf{L}}^2 \tag{1.22}$$

where $1/J\tilde{g}$ is the rotor moment of inertia (we have put a tilde over g as we wish to reserve g for a different coupling to be introduced below). The Hamiltonian H_K can be readily diagonalized for general values of N by well-known group theoretical methods. We quote the results for the physically important cases of $N = 2$ and 3 . For $N = 2$ the eigenvalues are

$$J\tilde{g}\ell^2/2 \quad \ell = 0, 1, 2, ...; \quad \text{degeneracy } = 2 - \delta_{\ell,0} \tag{1.23}$$

Note that there is a nondegenerate ground state with $\ell = 0$, while all excited states are two-fold degenerate, corresponding to a left- or right-moving rotor. This spectrum will be important in the mapping to physical models to be discussed in Section 1.4.3. For $N = 3$, the eigenvalues of H_K are

$$J\tilde{g}\ell(\ell+1)/2 \quad \ell = 0, 1, 2, ...; \quad \text{degeneracy } = 2\ell + 1 \tag{1.24}$$

corresponding to the familiar angular momentum states in three dimensions. These states can be viewed as representing the eigenstates of an even number of antiferromagnetically coupled Heisenberg spins, as discussed more explicitly in Section 1.4.3 and in Chapter 19, where we will see that there is a general and powerful correspondence between quantum antiferromagnets and $N = 3$ rotors.

We are ready to write down the full quantum rotor Hamiltonian, which will be the focus of intensive study in Parts II and III. We place a single quantum rotor on the sites, i, of a d-dimensional lattice, obeying the Hamiltonian

$$H_R = \frac{J\tilde{g}}{2}\sum_i \hat{\mathbf{L}}_i^2 - J\sum_{\langle ij\rangle}\hat{\mathbf{n}}_i\cdot\hat{\mathbf{n}}_j \tag{1.25}$$

We have augmented the sum of kinetic energies of each site with a coupling, J, between rotor orientations on neighboring sites. This coupling energy is minimized by the simple "magnetically ordered" state in which all the rotors are oriented in the same direction. In contrast, the rotor kinetic energy is minimized when the orientation of the rotor is maximally uncertain (by the uncertainty principle), and so the first term in H_R prefers a quantum paramagnetic state in which the rotors do not have a definite orientation (i.e. $\langle\mathbf{n}\rangle = 0$). Thus the roles of the two terms in H_R closely parallel those of the terms in the Ising model H_I. As in Section 1.4.1, for $\tilde{g} \gg 1$, when the kinetic energy dominates, we expect a quantum paramagnet in which, following (1.11),

$$\langle 0|\hat{\mathbf{n}}_i\cdot\hat{\mathbf{n}}_j|0\rangle \sim e^{-|x_i-x_j|/\xi} \tag{1.26}$$

Similarly, for $\tilde{g} \ll 1$, when the coupling term dominates, we expect a magnetically ordered state in which, as in (1.14),

$$\lim_{|x_i-x_j|\to\infty}\langle 0|\hat{\mathbf{n}}_i\cdot\hat{\mathbf{n}}_j|0\rangle = N_0^2 \tag{1.27}$$

Finally, we can anticipate a second-order quantum phase transition between the two phases at $\tilde{g} = \tilde{g}_c$, and the behavior of N_0 and ξ upon approaching this point will be similar to that in the Ising case. These expectations turn out to be correct for $d > 1$, but we will see that they need some modifications for $d = 1$. In one dimension, we will show that $\tilde{g}_c = 0$ for $N \geq 3$, and so the ground state is a quantum paramagnetic state for all nonzero $\tilde{g}$. The case $N = 2, d = 1$ is special: there is a transition at a finite $\tilde{g}_c$, but the divergence of the correlation length does not obey (1.2) and the long-distance behavior of the correlation function $\tilde{g} < \tilde{g}_c$ differs from (1.27). This case will not be considered until Section 20.3 in Part IV.

1.4.3 Physical realizations of quantum rotors

We will consider the $N = 3$ quantum rotors first, and expose a simple and important connection between O(3) quantum rotor models and a certain class of "dimerized" antiferromagnets, of which $TlCuCl_3$ is the example we highlighted in Section 1.3. Actually the connection between rotor models and antiferromagnets is far more general than the present discussion may suggest, as we see later in Chapter 19. However, this discussion should enable the reader to gain an intuitive feeling for the physical interpretation of the degrees of freedom of the rotor model.

Consider a dimerized system of "Heisenberg spins" $\hat{\mathbf{S}}_{1i}$ and $\hat{\mathbf{S}}_{2i}$, where i now labels a pair of spins (a "dimer"). Their Hamiltonian is

$$H_d = K\sum_i \hat{\mathbf{S}}_{1i}\cdot\hat{\mathbf{S}}_{2i} + J\sum_{\langle ij\rangle}\left(\hat{\mathbf{S}}_{1i}\cdot\hat{\mathbf{S}}_{1j} + \hat{\mathbf{S}}_{2i}\cdot\hat{\mathbf{S}}_{2j}\right). \tag{1.28}$$

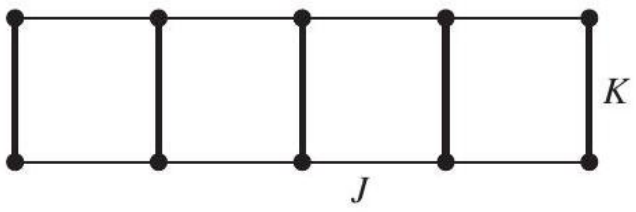


Fig. 1.4 A dimerized quantum spin system. Spins with angular momentum S reside on the circles, with antiferromagnetic exchange couplings as shown.

The $\hat{\mathbf{S}}_{ni}(n = 1, 2$ labels the spins within a dimer) are spin operators usually representing the total spin of a set of electrons in some localized atomic states, see Fig. 1.4. On each site, the spins $\hat{\mathbf{S}}_{ni}$ obey the angular momentum commutation relations

$$\left[\hat{S}_\alpha, \hat{S}_\beta\right] = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{S}_\gamma \tag{1.29}$$

(the site index has been dropped above), while spin operators on different sites commute. These commutation relations are the same as those of the $\hat{\mathbf{L}}$ operators in (1.21). However, there is one crucial difference between the Hilbert spaces of states acted on by the quantum rotors and the Heisenberg spins. For the rotor models we allowed states with arbitrary total angular momentum ℓ on each site, as in (1.24), and so there were an infinite number of states on each site. For the present Heisenberg spins, however, we will only allow states with total spin S on each site, and we will permit S to be integer or half-integer. Thus there are precisely $2S+1$ states on each site

$$|S,m\rangle \quad \text{with } m=-S...S \tag{1.30}$$

and the operator identity

$$\hat{\mathbf{S}}_{ni}^2 = S(S+1) \tag{1.31}$$

holds for each i and n. In addition to describing $TlCuCl_3$, Hamiltonians like H_d describe spin-ladder compounds in $d=1$ [33, 102] and "double layer" antiferromagnets in the family of the high-temperature superconductors in $d=2$ [129,322,337,443,444,506,507].

Let us examine the properties of H_d in the limit $K \gg J$. As a first approximation, we can neglect the J couplings entirely, and then H_d splits into decoupled pairs of sites, each with a strong antiferromagnetic coupling K between two spins. The Hamiltonian for each pair can be diagonalized by noting that $\mathbf{S}_{1i}$ and $\mathbf{S}_{2i}$ couple into states with total angular momentum $0 \le \ell \le 2S$, and so we obtain the eigenenergies

$$(K/2)(\ell(\ell+1) - 2S(S+1)), \quad \text{degeneracy } 2\ell+1. \tag{1.32}$$

Note that these energies and degeneracies are in one-to-one correspondence with those of a single quantum rotor in (1.24), apart from the difference that the upper restriction on ℓ being smaller than $2S$ is absent in the rotor model case. If one is interested primarily in low-energy properties, then it appears reasonable to represent each pair of spins by a quantum rotor.

We have seen that the $K/J \to \infty$ limit of H_d closely resembles the $\tilde{g} \to \infty$ limit of H_R. To first order in $\tilde{g}$, we can compare the matrix elements of the term proportional to J in H_R among the low-lying states, with those of the J term in H_d; it is not difficult to see that these matrix elements become equal to each other for an appropriate choice of couplings: see Exercise 6.1. Therefore we may conclude that the low-energy properties of the two models are closely related for large K/J and $\tilde{g}$. Somewhat different considerations in Chapter 19 will show that the correspondence also applies to the quantum critical point and to the magnetically ordered phase.

The main lesson of the above analysis is that the O(3) quantum rotor model represents the low-energy properties of quantum antiferromagnets of Heisenberg spins, with each rotor being an effective representation of a pair of antiferromagnetically coupled spins. The strong-coupling spectra clearly indicate the operator correspondence $\hat{\mathbf{L}}_i = \hat{\mathbf{S}}_{1i} + \hat{\mathbf{S}}_{2i}$, and so the rotor angular momentum represents the total angular momentum of the underlying spin system. Examination of matrix elements in the large-S limit shows that $\hat{\mathbf{n}}_i \propto \hat{\mathbf{S}}_{1i} - \hat{\mathbf{S}}_{2i}$: the rotor coordinate $\hat{\mathbf{n}}_i$ is the antiferromagnetic order parameter of the spin system. Magnetically ordered states of the rotor model with $\langle \hat{\mathbf{n}}_i \rangle \neq 0$, which we will encounter below, are therefore spin states with long-range antiferromagnetic order and have a vanishing total ferromagnetic moment. Quantum Heisenberg spin systems with a net ferromagnetic moment are not modeled by the quantum rotor model (11.1) - these will be studied in Section 19.2 by a different approach.

Let us now consider the $N=2$ quantum rotors, and introduce their connection to the superfluid-insulator transition of bosons. For $N=2$, it is useful to introduce an angular variable θ_i on each site, so that

$$\mathbf{n}_i = (\cos\theta_i, \sin\theta_i)\,. \tag{1.33}$$

The rotor angular momentum has only one component, which can be represented in the Schrödinger picture as the differential operator

$$\hat{L}_i = \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\theta_i} \tag{1.34}$$

acting on a wavefunction which depends on all the θ_i. The rotor Hamiltonian is therefore

$$H_R = -\frac{J\tilde{g}}{2}\sum_i \frac{\partial^2}{\partial\theta_i^2} - J\sum_{\langle ij\rangle}\cos\left(\theta_i - \theta_j\right), \tag{1.35}$$

which is a form that has appeared in numerous studies in different physical contexts. For $\tilde{g} \to \infty$, the eigenstates of H_R are of the form $\prod_i |m_i\rangle$, where m_i is the integer angular momentum quantum number of site i; in the Schrödinger form, these states have the wavefunction $\exp\left(i\sum_i m_i\theta_i\right)$. Now we interpret m_i as the change in occupation number of a boson trapped in a potential which has its minimum at site i. The boson could be an ultracold ^{87}Rb atom, or a Cooper pair in a superconducting quantum dot, as illustrated in Fig. 1.5. The occupation number is measured with respect to a "background" number of bosons found in the insulator, and hence m_i can take negative values whose absolute value does not exceed this number. In the rotor model, m_i can run all the way to $-\infty$, but as in the $N = 3$ case, we do not expect these additional high-energy states to be important for low-energy physics.

From the wavefunction of these localized boson states, we see that the term proportional to J in (1.35) has the effect of shifting nearest-neighbor pairs of angular momenta

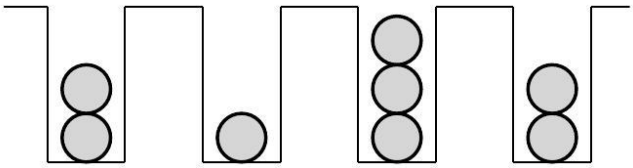


Fig. 1.5 Bosons hopping on a lattice with potential minima at site i. Relative to an insulator with 2 bosons on each site, the state shown has boson numbers $m_i = (...0, -1, 1, 0...)$.
as $m_i \to m_i \pm 1, m_j \to m_j \mp 1$. In other words, bosons tunnel between sites i and j with matrix element $-J$. Such a tunneling event becomes more probable when the optical lattice potential is weak (i.e. $\tilde{g}$ is small), and strong tunneling eventually induces a transition to the superfluid state where (1.27) is obeyed. We will see later in Chapter 8 why (1.27) implies superfluidity of the bosons. More details on the connection between $N = 2$ quantum rotors and quantum boson models appear in Chapter 9.

18.2 Overview

Having introduced our key players, the quantum Ising model (1.7) and the quantum rotor model (1.25), we outline here the general strategy followed in describing their physical properties in Parts II and III. We introduce the idea of a continuum limit, and the classical and quantum field theories we will study. We also highlight some key questions in the theory of quantum phase transitions, towards which much of the subsequent discussion is directed.

A central concept which will play a fundamental role in our analysis is the connection between ($D > 1$)-dimensional classical statistical mechanical models and the d-dimensional quantum Ising and rotor models introduced in Chapter 1, where

$$D = d + 1 \tag{2.1}$$

This mapping is not an exact equivalence in general, but does become quantitatively precise in the vicinity of continuous phase transitions, as we discuss below. The nature of this general quantum-classical mapping will be discussed and its limitations and utility will be highlighted. As we noted at the beginning of Chapter 1, the present quantumclassical mapping should not be confused with the d-dimensional classical physics of d dimensional quantum models in the vicinity of $T > 0$ phase transitions, as in the shaded region of Fig. 1.2.

We set the stage by simply writing down the D-dimensional classical statistical mechanical models. For the quantum Ising case (which we often refer to as the $N = 1$ case, because the order parameter has a single component), we consider the classical Ising partition function

$$\mathcal{Z} = \sum_{\left\{\sigma_i^z = \pm 1\right\}} \exp\left(K\sum_{\langle i,j\rangle}\sigma_i^z\sigma_j^z\right), \tag{2.2}$$

where K is a dimensionless coupling that characterizes the "temperature" of the classical problem, and the sum is over all 2^M possible configurations of Ising spins in a system of M sites in D dimensions. For $N > 1$, we have the classical O(N) spin model

$$\mathcal{Z} = \prod_i \int D\mathbf{n}_i \delta\left(\mathbf{n}_i^2 - 1\right) \exp\left(K \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j\right), \tag{2.3}$$

where $\mathbf{n}_i$ is a $N \geq 2$ component unit vector on the sites, i, of a hypercubic lattice in D dimensions.

Our claim is that the above classical partition functions are "equal" (in a sense to be made precise in Part II) to the partition functions of the quantum Ising and rotor models of Chapter 1:

$$\mathcal{Z} \sim \mathrm{Tr} \exp\left(-\frac{H_{I,R}}{k_B T}\right). \tag{2.4}$$

It is important to note that the temperature, T, of the quantum models has no connection to the inverse temperature, K, of the classical models. Instead, as we will see, K determines the value of the dimensionless coupling g in the quantum Ising and rotor models.

Before we can explain the "classical" interpretation of T, we need to describe the quantum-classical mapping more precisely. We will show in Part II how the quantum partition function in (2.4) can be written in a Feynman "sum-over-histories." In this picture, we evolve the quantum states forward in imaginary time, τ, using the Heisenberg imaginarytime evolution operator, $\exp\left(-H_{I,R}\tau\right)$. We then see that it is useful to take a spacetime point of view, in which τ is viewed as another dimension, along with the d spacetime dimensions. In this manner, we obtain a partition function which is to be evaluated in D spacetime dimensions, which will turn out to be the models in (2.2) and (2.3). This connection is illustrated in Fig. 2.1.

Now we see from (2.4) that the quantum partition function is equivalent to an imaginary time evolution over a length L_τ, given by

$$L_\tau = \frac{\hbar}{k_B T} \tag{2.5}$$

(momentarily inserting factors of $\hbar$ and k_B). Thus the temperature T in the quantum model $H_{I,R}$ maps to a finite size in the classical models (2.2) and (2.3). Because the quantum trace in (2.4) involves the same initial and final traces, periodic boundary conditions are imposed in the classical model along the τ direction. More formally stated, a quantum model defined on a d-dimensional space R^d maps onto a classical model on $R^d \times S^1$, where the circle S^1 has circumference L_τ. In particular, the classical model in infinite D-dimensional spacetime maps onto a quantum model at zero temperature.

The above discussion gives a qualitative and intuitive picture of the mapping, but it is not numerically precise, as it glossed over the limit of temporal lattice spacing $a \to 0$ we will

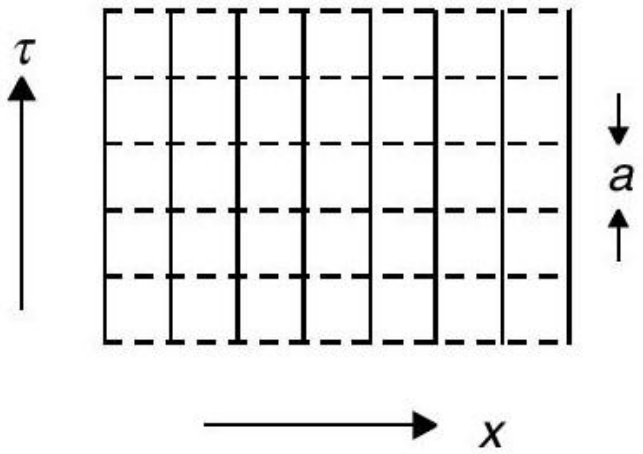


Fig. 2.1 D-dimensional lattice on which (2.2) and (2.3) are defined. The spatial coordinate x is a schematic for $d = D - 1$ directions. The vertical co-ordinate is imaginary time, τ, and the quantum model evolves forward by $\exp\left(-H_{l,R}a\right)$, where a is the "distance" between

neighboring rows. The total length of the time coordinate is $L_\tau = \hbar/(k_B T)$, and periodic boundary conditions are imposed along the time coordinate.
need to take. As we outline below, and discuss in more detail in Part II, mapping becomes numerically precise in the vicinity of phase transitions.
The models (2.2) and (2.3) are central to the theory of finite-temperature phase transitions in classical statistical mechanics. We will review their basic properties in Chapters 3 and 4. For all values of N in $D > 2$, and for $N = 1, 2$ in $D = 2$, these models display a phase transition between a low "temperature" magnetically ordered phase for $K > K_c$ and a high "temperature" disordered phase for $K < K_c$. These phases are characterized by correlations of the order parameter $\sigma^z, \mathbf{n}$ in a manner closely analogous to the magnetically ordered and quantum paramagnetic phases of Chapter 1 . So in the $K < K_c$ disordered phase we have, as in (1.26),

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_j \rangle \sim e^{-|x_i - x_j|/\xi}, \tag{2.6}$$

for large $|x_i - x_j|$, where the average is with respect to the classical partition function (3.2) and x_i is a D-dimensional coordinate. Similarly, for $K > K_c$ we have, in (1.27),

$$\lim_{|x_i - x_j| \to \infty} \langle 0 | \hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_j | 0 \rangle = N_0^2, \tag{2.7}$$

where N_0 is the spontaneous magnetization (this does not apply to the special case $D = 2$, $N = 1$, where the behavior for $K > K_c$ will be discussed in Section 20.3). Similar results hold for the $N = 1$ case with the variable σ^z. Upon approaching K_c, N_0 vanishes as a power law, and ξ diverges as

$$\xi^{-1} \sim a \left| K - K_c \right|^\nu, \tag{2.8}$$

with v a critical exponent. Again, an exception to this is the case $N = 2, D = 2$ where the divergence of ξ has a different form. Also for the cases $N > 2, D = 2$ there is no phase transition at any finite K, but there is a diverging correlation length for $K \to \infty$, and most of the considerations below apply to these cases as well.

An important consequence of the divergence of the correlation lengths (2.8) and (1.2) near the phase transition in both the classical and quantum models is that of universality. This is the claim that most microscopic details of the lattice models do not modify the essential structure of the corrections in the critical region at length scales of order ξ. With $\xi \gg a$, a lattice spacing, it seems reasonable that fluctuations of individual spins on the lattice scale do not matter in their details, and some "renormalized" theory is important at scales ξ and larger. This argument can also be made using energy scales of the quantum model, in which case the requirement of universality is that $\Delta \ll J$. We provide a specific justification of the hypothesis of universality using the renormalization group in Chapter 4.

We can now make a more precise statement of quantum-classical mapping. The universal properties of the d-dimensional quantum Ising and rotor models in their region of large correlation length are identical to those of the D-dimensional classical models (2.2) and (2.3). Further, correlators of the classical model in D dimensions map onto imaginary time correlators of the d-dimensional quantum model, where one of the classical D dimensions behaves like the quantum imaginary time direction, and the remaining $D - 1$ classical directions map onto the d spatial directions of the quantum model. The mapping has an immediate consequence: as the quantum imaginary time direction is simply one of
the spatial directions of the classical model, we compare (2.8) with (1.1) and (1.2) and conclude that we must have the dynamic exponent $z = 1$ for the quantum Ising/rotor models.

Having identified the appropriate universal limit of the quantum models, it is appropriate to ask: what is the quantum theory that describes these universal properties? These turn out to be continuum quantum field theories, which are introduced in the following section.

18.2.1 2.1 Quantum field theories

The following discussion will be carried out in the language of the quantum Ising and rotor models. However, essentially the same arguments can also be made for the classical models (2.2) and (2.3), as we will see in Chapters 3 and 4.

Let us consider the regime where $|g - g_c|$ is small, so that

$$\Delta \ll J \text{ and } \xi^{-1} \ll \Lambda. \tag{2.9}$$

Suppose, further, that we are observing the system at a temperature T, a length scale x, and a frequency scale ω, and all of these are of the order of the temperature, length, and energy scales that can be created out of Δ, ξ, and the fundamental constants. We will then be particularly interested in dynamic response functions of the system near a quantum critical point in the limit where the inequalities (2.9) are well satisfied. From a particle theorist's perspective, this means we are taking the limits $\Lambda \to \infty$ and $J \to \infty$ while keeping Δ, ξ, x, ω, and T fixed. In terms of dimensionless parameters, this means we are sending $\Lambda\xi \to \infty$ and $J/\Delta \to \infty$, while keeping $\hbar\omega/\Delta, x/\xi$, and $k_B T/\Delta$ fixed. A glance at (1.1) and (1.2) shows that these limits can only be taken while tuning g to become progressively closer to g_c. The complementary condensed matter theorist's perspective is that we are keeping Λ and J fixed and looking at the system's response at small Δ, large ξ, and at long distances and times and low temperatures; the two approaches are clearly equivalent as the limits of the dimensionless ratios are the same. The resulting response functions can be considered to be correlators of a quantum field theory, which is now associated with a Hamiltonian defined in the continuum and has no intrinsic shortdistance or high-energy cutoff. A quantum field theory shares many of the characteristics of ordinary quantum mechanics, with a unitary time evolution operator defined by the continuum Hamiltonian, except that it has an infinite number of degrees of freedom per unit volume.

The physical utility of the quantum field theory relies mainly on its universality. As we have sent $\Lambda \to \infty$ and $J \to \infty$, it appears plausible that changes in the structure of $H(g)$ at the lattice scale will not modify the nature of the quantum field theory that eventually appears, and the only consequence is a change in the values of the dimensionful parameters Δ and ξ (this change results from modifications of the prefactors in (1.1) and (1.2), which, as we have already asserted, are nonuniversal). A general rule of thumb is that only essential qualitative features, such as the symmetry of the order parameter, the dimensionality of space, and constraints placed by conservation laws, survive the continuum limit, and the structure of the quantum field theory is severely constrained by these restrictions.

We have argued above that every second-order quantum phase transition defines a quantum field theory in the continuum. Our attack on the quantum phase transition problem in this book can be considered as consisting of two essential steps. First, we understand and classify the various quantum field theories that can arise out of quantum phase transitions in lattice Hamiltonians of physical interest. And second, we describe the dynamical properties of these quantum field theories at finite temperatures. The latter will then model the universal properties of the physical lattice Hamiltonians in the vicinity of the quantum critical point.

We can now answer the basic question: what are the quantum field theories associated with the second-order quantum phase transitions in the quantum rotor model H_R in (1.25) and the quantum Ising model H_I in (1.7)? It is possible to give a common treatment of H_I and H_R, with H_I simply being the $N = 1$ case of a general discussion for H_R. We attempt to write down a Feynman path integral for the quantum partition function (2.4). As we argued earlier, this is expressed in terms of a functional integral over all possible time histories (the "sum over histories" formulation of quantum mechanics) of the rotor coordinate $\mathbf{n}_i(\tau)$ over an imaginary time $0 \le \tau \le \hbar/k_B T$ (and similarly for σ_i^z for $N = 1$). Clearly, this time axis is the ($d+1$)th dimension of the corresponding classical model. The final quantum field theory is conveniently expressed in terms of a coarse-grained field $\phi_\alpha(x, \tau)$ defined by

$$\phi_\alpha(x, \tau) \sim \sum_{i \in \mathcal{N}(x)} n_{i\alpha}(\tau), \tag{2.10}$$

where x is a point in d-dimensional space, $\mathcal{N}(x)$ is a coarse-graining neighborhood of x, the index $\alpha = 1 \ldots N$, and the overall normalization of ϕ_α can be chosen at our convenience. For the case $N = 1$, we simply replace $n_{i\alpha}$ by σ_i^z. Because the $\mathbf{n}_i$ can point in different directions at each i, the magnitude of ϕ_α can vary over a wide range. Indeed, it seems reasonable that instead of applying a "hard" constraint like $\mathbf{n}_i^2 = 1$, we can view ϕ_α as a "soft" spin whose magnitude can vary freely over all positive values. A remnant of the hard constraint on the microscopic degrees of freedom is that we have a local effective potential $V(\phi_\alpha^2)$, which controls fluctuations of ϕ_α^2 and prevents it from becoming too large. We can also make a polynomial expansion for V, and it turns out to be adequate to truncate it at terms of order $(\phi_\alpha^2)^2$. In this manner, the quantum field theory obtained by considering the vicinity of the quantum

critical points in $H_{R,I}$ is defined by the following imaginary time Feynman path integral over all possible time histories of the field $\phi_\alpha(x,\tau)$ for the partition function $\mathcal{Z}$:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\phi_\alpha(x,\tau) \exp\left(-\mathcal{S}_\phi\right)$$
$$\mathcal{S}_\phi = \int d^d x \int_0^{\hbar/k_B T} d\tau \left\{ \frac{1}{2}\left[(\partial_\tau \phi_\alpha)^2 + c^2 \left(\nabla_x \phi_\alpha\right)^2 + r\phi_\alpha^2(x)\right] + \frac{u}{4!}\left(\phi_\alpha^2(x)\right)^2 \right\} \tag{2.11}$$

where c is a velocity, r and u are coupling constants, and the functional integral is over fields periodic in τ with period $\hbar/k_B T$ (i.e. $\phi_\alpha(x,\tau) = \phi_\alpha\left(x, \tau + \hbar/k_B T\right)$). The two nongradient terms in (2.11) arise from the polynomial expansion of the potential $V\left(\phi_\alpha^2\right)$ noted above; the spatial gradient term represents the energy cost for the spatial variations in the orientation of the magnetic order. The time derivative term arises from the quantummechanical tunneling terms proportional to $Jg(J\tilde{g})$ in $H_I\left(H_R\right)$, and we will see how they lead to second-order time derivatives in Chapters 5 and 6. This quantum field theory undergoes a quantum phase transition, from a phase with $\langle\phi_\alpha\rangle \neq 0$ to one with $\langle\phi_\alpha\rangle = 0$, by tuning the coupling r through a critical value r_c at $T = 0$.

An alternative formulation of this quantum field theory is sometimes useful for analyzing H_R at small $\tilde{g}$ and for low values of d; this formulation applies only for $N \geq 2$ and yields a field theory with precisely the same universal properties as the formulation in (2.11). The basic idea is that at small $\tilde{g}$, the predominant fluctuations will be variations in the orientation of the local direction of $\mathbf{n}_i$. Also, the orientation should not vary significantly from site to site, and we can therefore simply promote $\mathbf{n}_i(\tau)$ to a unit-length continuum field $\mathbf{n}(x,\tau)$ and obtain

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\mathbf{n}(x,\tau)\delta\left(\mathbf{n}^2(x,\tau) - 1\right) \exp\left(-\mathcal{S}_n\right)$$
$$\mathcal{S}_n = \frac{N}{2cg}\int d^d x \int_0^{\hbar/k_B T} d\tau \left[(\partial_\tau \mathbf{n})^2 + c^2 \left(\nabla_x \mathbf{n}\right)^2 \right] \tag{2.12}$$

where the small $\tilde{g}$ expressions for g and c are given in (6.11) and (6.51), and $\mathbf{n}(x,\tau)$ satisfies a periodicity condition similar to that for ϕ_α. This field theory is often called the O(N) quantum nonlinear sigma model in d dimensions, for obscure historical reasons. The action is only quadratic in the field $\mathbf{n}(x,\tau)$, but the model is not a free field theory because of the constraint $\mathbf{n}^2(x,\tau) = 1$ imposed at each point in spacetime. Note also that (2.12) is the obvious higher dimensional generalization of the $D = 1$ field theory (6.45) studied in Chapter 3: instead of having only one "quantum" τ direction, we also have d additional spatial directions labeled by x, along with the corresponding gradient squared term in the action.

We note one important property of the quantum field theories (2.11) and (2.12), which will not generalize to some of the other quantum phase transitions studied in Part IV. These field theories are clearly invariant under "relativistic" transformations in spacetime, with the velocity c playing the role of the velocity of light. Consequently spatial and temporal scales must behave equivalently near the quantum critical point; this implies that the dynamic critical exponent must be $z = 1$, a value which is implicitly assumed in some of the discussion in Parts II and III. Our discussion of transitions with $z \neq 1$ is deferred to Part IV.

The description of the universal dynamical properties of (2.11) and (2.12) will occupy a substantial portion of Part III. Formally, the imaginary time correlations of an infinite d-dimensional quantum system at a temperature T are simply related to the correlations of a D-dimensional classical system that is infinite in d directions and of finite extent L_τ in one direction.

18.2.2 2.2 What's different about quantum transitions?

The quantum-classical mapping discussed so far in Part I is in fact a very general result and not a specific property of the Ising/rotor models. One can always reinterpret the imaginary time functional integral of a d-dimensional quantum field theory as the finite "temperature" Gibbs

ensemble of a D-dimensional classical field theory. We will often use this mapping between d-dimensional quantum mechanics and D-dimensional classical statistical mechanics, and we will refer to it as the $\mathcal{QC}$ mapping. However, in general, the resulting classical statistical mechanics problem will not be as simple as it was for the Ising/rotor models. Quantum critical points often have $z \neq 1$, and so correlators of the classical problem will scale differently along the x and τ directions. Furthermore, as we note below, there is no guarantee that the Gibbs weights are positive, and they could even be complex valued.

Given this simple, and ubiquitous, quantum-classical mapping $\mathcal{QC}$, one can now legitimately raise the question: why does one need a separate theory of quantum phase transitions? Is it not possible to simply lift results from the corresponding classical theory and obtain all needed properties of the quantum system? The answer to the second question is an emphatic "no," and a direct treatment of the quantum problems is certainly needed. The reasons for this should become clearer to the reader on proceeding through the book, but we note some important points here:

- Note that the quantum-classical mapping $\mathcal{QC}$ yields quantum correlation functions that are in imaginary time. The most interesting properties of the quantum critical point are often related to their real-time dynamics (e.g. their energy spectra, inelastic neutron scattering cross-sections, or relaxation rates as measured in NMR experiments). To obtain these, one needs to analytically continue the imaginary time results to real time. The crucial point is that this analytic continuation is an ill-posed problem; that is, it is possible to continue exact imaginary time results to real time, but anything short of an exact result leads to unreliable, and usually unphysical, results. In particular, existing analytic results in the theory of classical critical phenomena (with the exception of a single exact result in two spatial dimensions that we shall consider in Chapter 10) are totally inadequate for obtaining $T > 0$ dynamic properties of the corresponding quantum critical points; approximation schemes which work in imaginary time usually fail after analytic continuation to real time, i.e. the operations of expanding in a control parameter, and analytic continuation, do not commute. The problem is particularly severe for the long time limit $t \gg \hbar/k_B T$, which is usually of the greatest practical interest. These correlations are essentially impossible to reconstruct from the equivalent classical problem, which only yields imaginary time correlations in the domain $0 \leq \tau \leq \hbar/k_B T$. It is therefore of crucial importance that the theory be constructed using the physical concepts of the quantum critical point and that it formulate the dynamic analysis directly in real time at all stages.

- We will see in the following chapters that a fundamental new time scale characterizing the dynamic properties of systems near a quantum critical point is the phase coherence time, τ_φ. Loosely speaking, τ_φ is the time over which the wavefunction of the many-body system retains memory of its phase. Local measurements separated by times shorter than τ_φ will display quantum interference effects. Precise definitions of τ_φ have to be tailored to the physical situation at hand, and these will be presented later for the models and regimes considered. In most cases τ_φ is closely related to the thermal equilibration time, $\tau_{\rm eq}$, discussed in Section 1.2. The phase coherence time has no analog near the corresponding classical critical point in D dimensions. Note from (2.5) that an infinite D dimensional classical system maps onto a d-dimensional quantum system at $T = 0$; in all the models we shall consider in this book, the latter will have either a unique ground state or one with a degeneracy small enough that the entropy is not thermodynamically significant: under these circumstances we can expect that it is always possible to define a τ_φ that is infinite at $T = 0$, and therefore the quantum system has perfect phase coherence at sufficiently low temperatures. From the infinite D-dimensional classical point of view, however, this result may seem extremely peculiar. Most such systems have a high"temperature" disordered phase in which there is no long-range order and all correlations decay exponentially over very short scales. Yet we are claiming that such a disordered state maps onto a corresponding "quantum-disordered" state, which is characterized by correlations that have an infinite correlation time (there is also a long length scale, the distance excitations can travel in a time τ_φ— for related remarks from experimentalists' perspectives, the reader should see the articles by Mason et al. [320] and Aeppli et al. [4]); for this reason we shall eschew the commonly used "quantum-disordered" appellation and refer to this state, as noted earlier, as a quantum paramagnet. This peculiarity is closely related to the ill-posed nature of the analytic continuation noted above. Quantum systems at $T = 0$ really do have a genuinely different long-range phase

correlation in time that is almost completely hidden once the mapping to imaginary time and the corresponding classical system has been performed. Only for $T > 0$ does the τ_φ of the quantum system become finite. An important purpose of this book is to show how to introduce a characterization of quantum states that demonstrates the perfect coherence at $T = 0$, to show how to compute τ_φ for $T > 0$, and to highlight the crucial role played by τ_φ in the structure of the dynamic correlations. The manner in which $\tau_\varphi \to \infty$ as $T \to 0$ is an important diagnostic in characterizing the different $T > 0$ regions in the vicinity of the quantum critical point. We shall find that, in all of the models we study, the time L_τ in (2.5) appears as a lower bound on the rate of divergence of τ_φ as $T \to 0$, that is,

$$\tau_\varphi \geq \mathcal{C} \frac{\hbar}{k_B T} \text{ as } T \to 0 \tag{2.13}$$

where $\mathcal{C}$ is a number of order unity. Our estimates of $\tau_{\rm eq}$ in Section 1.2 are clearly consistent with (2.13). In the quantum critical region of Fig. 1.3, the inequality in (2.13) is saturated; this region will be of particular interest to us. Its dynamical properties have not been studied until recently, and we will find that they have many remarkably universal characteristics even though their saturating the lower bound on τ_φ implies that their physics is maximally incoherent. Because of this shortest possible τ_φ, the quantum critical region realizes a "nearly perfect" fluid, as we will discuss briefly in Section 15.5.

- For a large class of interesting, physically relevant quantum critical points, the corresponding classical critical points are rather artificial and not of a class that have been studied earlier. In random systems, the classical problems have disorder that is infinitely correlated along the imaginary time direction. Moreover, even in nonrandom systems, the classical problems often have complex-valued Boltzmann weights. These complex weights are clearly a consequence of the underlying quantum mechanics and are often best understood as "Berry phase" factors (see [464] for an elementary introduction to Berry phases; the Berry phases are complex even in imaginary time). We will study quantum critical points of these types in Part IV of this book. We will see that this leads to a whole new class of phenomena, which have no analogs in the classical theory.

- Even for those quantum critical points that do have well-studied classical analogs, note that we need the classical correlation functions in a rather curious slab geometry: one which is infinite in $D - 1$ dimensions and of finite length L_τ in one direction. There are very few existing results in such a geometry, and one often has to reconstruct the needed correlators from scratch.

Despite these caveats, it should be evident that it will pay to push the quantum-classical mapping $\mathcal{QC}$ as far as possible, for this will allow us to get maximum mileage from the sophisticated and profound developments in the theory of classical critical phenomena. This is the strategy of this book. We begin in Parts II and III by thoroughly examining a class of quantum phase transitions that do have simple and well-studied classical analogs. In this manner, we will introduce many of the central concepts needed in a somewhat more familiar environment. Then, as noted above, we will proceed in Part IV to many other physically important quantum phase transitions that involve Berry phases in a crucial way, but which do not have useful classical analogs.

There have also been discussions of the dynamical properties of quantum field theories at finite temperature in particle physics literature [50,247,259,381]. However, these are exclusively concerned with physics in $D = 4$ in models that do not satisfy "hyperscaling" [59] properties, and this leads to significant differences from the systems we shall examine here. Some of these studies [50,247] have examined the model $\mathcal{S}_\phi$ in (2.11) for the case $D = 4, N = 1$, which turns out to be essentially a free field theory at low energies. As a result, inelastic decoherence effects are rather weak and nonuniversal. This will be discussed further in Chapter 14. There is also interest in the high-temperature dynamical properties of non-Abelian gauge theories [247,381]. These are asymptotically free at high energies (i.e. scattering between the elementary excitations is negligibly small at high energies), and as a result the high-temperature behavior is controlled by a Gaussian and classical fixed point. We will see an analogous phenomenon here in a much simpler context in Section 12.3; the simplicity will allow us to make greater

progress than has so far been possible for the gauge theories. The models of primary interest in this book satisfy hyperscaling and are not asymptotically free at high energies; such models have not been studied in particle physics literature.

19 II A first course by Sachdev

19.1 Classical phase transitions

Given the motivation outlined in Chapter 2, we begin by discussing phase transitions in the context of classical statistical mechanics. This is a vast subject, and the reader can find many other books which explore many subtle issues. Here, our purpose is to summarize the main ideas which transfer easily to our subsequent discussions of quantum phase transitions.

We will consider the most important models of classical phase transitions: ferromagnets with N component spins residing on the sites, i, of a hypercubic lattice. For $N = 1$, this is the familiar Ising model with a partition function already met in (2.2):

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{\{\sigma_i^z = \pm 1\}} \exp(-H), \\ H &= -K \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i^z \sigma_j^z. \end{aligned} \tag{3.1}$$

Note that we have refrained from inserting an explicit factor of temperature above, as the symbol T will be reserved for the temperature of the quantum systems we consider later. As is discussed in introductory statistical mechanics texts, this Ising model describes the vicinity of the liquid-gas critical point, with the average value $\langle \sigma_i^z \rangle$ measuring the density in the vicinity of site i. It can also model loss of ferromagnetism with increasing temperature in magnets in which the electronic spins preferentially align along a particular crystalline axis: this "easy-axis" behavior can be induced by the spin-orbit interaction. For $N > f1$, we generalize (3.1) to the model of (2.3)

$$\mathcal{Z} = \prod_i \int D\mathbf{n}_i \delta\left(\mathbf{n}_i^2 - 1\right) \exp\left(K \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j\right) \tag{3.2}$$

The $N = 3$ case (known as the "Heisenberg" model) describes ferromagnetism in materials with sufficiently weak, small spin-orbit couplings, so that the spins can freely orient along any direction. The $N = 2$ case (known as the "XY" model) describes the superfluid-normal transition in liquid helium and other superfluids, as we will see in Section 8.3.

The observables, $\mathcal{O}$, of the classical models will be arbitrary functions of the $\mathbf{n}_i$, and we are interested in their expectation values defined by

$$\langle \mathcal{O} \rangle \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\{\sigma_i^z = \pm 1\}} \exp(-H)\mathcal{O} \tag{3.3}$$

for $N = 1$, and similarly for $N \geq 1$.

As discussed in Chapter 2, the models in (3.1) and (3.2) undergo phase transitions at some critical $K = K_c$. We are interested in describing the nature of the spin correlations in the vicinity of this critical point, and especially their universal aspects. We begin in Section 3.1 by describing this transition using a variational method which leads to a "meanfield" theory. A more general formulation of the mean-field results appears in the framework of Landau theory in Section 3.2, which allows easy treatment of spatial variations. Finally, corrections to Landau theory are considered in Section 3.3.

19.1.1 3.1 Mean-field theory

First, we give a heuristic derivation of mean-field theory. Here, and below, for notational simplicity we will focus on the $N = 1$ Ising case, although the generalization to $N > 1$ is not difficult.

We focus on the fluctuations of a particular spin σ_i^z. This spin feels the local Hamiltonian

$$-K\sigma_i^z \left(\sum_{j \text{ neighbor of } i} \sigma_j^z \right) \approx -K\sigma_i^z \left(\sum_{j \text{ neighbor of } i} \langle \sigma_j^z \rangle \right) = -2DKN_0\sigma_i^z. \tag{3.4}$$

The mean-field approximation is in the center, where we replace all the neighboring spins by their average value. Here N_0 is the ferromagnetic moment, defined by

$$N_0 \equiv \langle \sigma_i^z \rangle \tag{3.5}$$

in the full theory, where the translational invariance of H guarantees the independence of N_0 on the site i. Given the simple effective Hamiltonian for site i in Eq. (3.4), we can now evaluate

$$\langle \sigma_i^z \rangle = \frac{\sum_{\sigma_i^z = \pm 1} \sigma_i^z \exp\left(2DKN_0\sigma_i^z\right)}{\sum_{\sigma_i^z = \pm 1} \exp\left(2DKN_0\sigma_i^z\right)} = \tanh\left(2DKN_0\right). \tag{3.6}$$

Combining (3.5) and (3.6), we have our central mean-field equation

$$N_0 = \tanh\left(2DKN_0\right) \tag{3.7}$$

for the value of N_0. We will discuss the nature of its solutions shortly.

Let us now give a more formal derivation of (3.7) using the variational method. This method relies on the choice of an arbitrary mean-field Hamiltonian, H_{MF}. Naturally, we want to choose H_{MF} so that we are able to easily evaluate its partition function $\mathcal{Z}_{MF}$, and the expectation values of all the observables, which we denote $\langle \mathcal{O} \rangle_{MF}$ after evaluation as in (3.3) but with H replaced by H_{MF}. We now want to optimize the choice of H_{MF} by a variational principle which bounds the exact free energy $\mathcal{F} = -\ln \mathcal{Z}$. Of course, the best possible choice is $H_{MF} = H$, but this does not allow easy evaluation of correlations. The variational principle descends from the theorem

$$\mathcal{F} \leq \mathcal{F}_{MF} + \langle H - H_{MF} \rangle_{MF}. \tag{3.8}$$

The proof of the theorem proceeds as follows (here, and below, we use the symbol " Tr " to denote the sum over all the σ_i^z):

$$\begin{aligned} e^{-\mathcal{F}} &= \operatorname{Tr} e^{-H} \\ &= \operatorname{Tr} e^{-(H - H_{MF}) - H_{MF}} \\ &= e^{-\mathcal{F}_{MF}} \left\langle e^{-(H - H_{MF})} \right\rangle_{MF} \end{aligned} \tag{3.9}$$

We now use the statement of the convexity of the exponential function, which is

$$\left\langle e^{-\mathcal{O}} \right\rangle \geq e^{-\langle \mathcal{O} \rangle} \tag{3.10}$$

Taking logarithms of both sides of (3.9), we finally obtain (3.8).

Returning to the Ising model, we choose the simplest H_{MF} consisting of a set of decoupled spins in a "mean field" h_{MF} :

$$H_{MF} = -h_{MF} \sum_i \sigma_i^z \tag{3.11}$$

Then, we see immediately that

$$\mathcal{F}_{MF} = -M \ln\left(2 \cosh h_{MF}\right) \tag{3.12}$$

where M is the total number of sites on the lattice, and

$$N_0 = \langle \sigma_i^z \rangle_{MF} = -\frac{1}{M}\frac{\partial \mathcal{F}_{MF}}{\partial h_{MF}} = \tanh\left(h_{MF}\right) \tag{3.13}$$

Using (3.8) to bound the free energy, we have

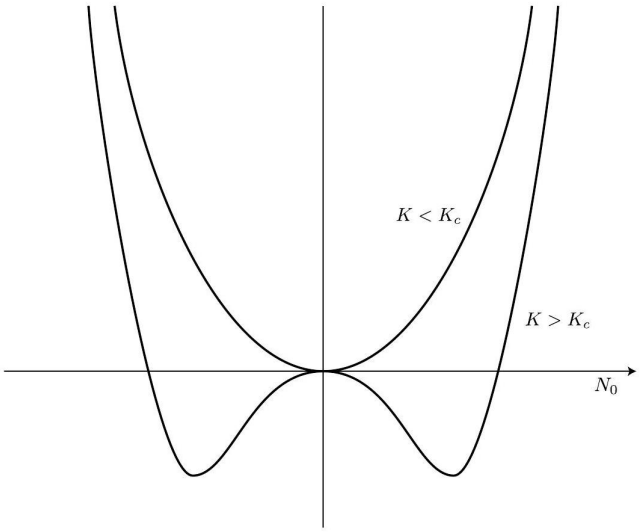
$$\begin{aligned} \mathcal{F} &\leq \mathcal{F}_{MF} - K\sum_{\langle ij \rangle}\left\langle \sigma_i^z \sigma_j^z \right\rangle + h_{MF}\sum_i \langle \sigma_i^z \rangle \\ &\leq \mathcal{F}_{MF} - MKDN_0^2 + Mh_{MF}N_0. \end{aligned} \tag{3.14}$$

We now have upper bounds for the free energy for every value of the, so far, undetermined parameter h_{MF}. Clearly we want to choose h_{MF} to minimize the right hand side of (3.14); we will declare the resulting upper bound as our approximate result for $\mathcal{F}-$ this is the mean-field approximation. Actually, it is helpful to trade the variational parameter h_{MF} with the value of the ferromagnetic moment N_0, as they are related to each other by (3.13). So our variational parameter is now N_0, and our mean-field free energy is a function of $\mathcal{N}_0$ given by

$$\mathcal{F}\left(N_0\right)/M = \mathcal{F}_{MF}\left(N_0\right)/M - KDN_0^2 + N_0 h_{MF}\left(N_0\right), \tag{3.15}$$

where the functions $\mathcal{F}_{MF}\left(N_0\right)$ and $h_{MF}\left(N_0\right)$ are defined by (3.12) and (3.13). Using these expressions, we obtain the explicit expression

$$\frac{\mathcal{F}\left(N_0\right)}{M} = -KDN_0^2 + \frac{1+N_0}{2}\ln\frac{1+N_0}{2} + \frac{1-N_0}{2}\ln\frac{1-N_0}{2}, \tag{3.16}$$



Plot of (3.16) as a function of N_0 for different K.

which can be interpreted as the sum of estimates of the internal energy and entropy of the Ising spins (see Exercise 3.1). Our task is now to minimize (3.16) over values of N_0 for each K. Before examining the results of this, let us examine the nature of the stationarity condition by taking the derivative of (3.15):

$$\frac{1}{M}\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_0} = \frac{1}{M}\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial h_{MF}}\frac{\partial h_{MF}}{\partial N_0} - 2KDN_0 + h_{MF} + N_0\frac{\partial h_{MF}}{\partial N_0}. \tag{3.17}$$

Using (3.13) we observe that the first and last terms cancel, and so the stationarity condition is simply $h_{MF} = 2KDN_0$, which is finally equivalent to our earlier heuristic result in (3.7).

Rather than solving (3.7), it is more instructive to examine the solution by plotting (3.16) as a function of N_0 for different K. This is shown in Fig. 3.1. We notice a qualitative change in the nature of the minimization at $K = K_c = 1/(2D)$. For $K < K_c$ (high temperatures) the free energy is minimized by $N_0 = 0$: this corresponds to the high-temperature "paramagnetic" phase. However, for $K > K_c$ we have two degenerate minima at nonzero values of N_0 which

have the same magnitude but opposite signs. The system will "spontaneously" choose one of these equivalent minima, leading to ferromagnetic order. Note that this choice is not invariant under the spin-flip symmetry of the underlying H, and so this is a simple illustration of the phenomenon of "spontaneous symmetry breaking." The critical point $K = K_c$ is the position of the phase transition between the paramagnetic and ferromagnetic phases.

19.1.2 3.2 Landau theory

The main idea of mean-field theory has been to represent the 2^M degrees of freedom in the Ising model by a single mean magnetization, N_0. The free energy is determined as a function of N_0, and then minimized to obtain the optimal equilibrium state.

Landau theory retains the idea of free energy optimization, but generalizes N_0 to a continuum field $\phi_\alpha(x)$. Here $\alpha = 1...N$, and x is a D-dimensional coordinate associated with a hypercubic lattice of spacing a. We have now returned to a consideration of the theory for general N. The central actor in Landau theory will be a free energy functional, $\mathcal{F}[\phi_\alpha(x)]$, which has to be minimized with respect to variations in $\phi_\alpha(x)$.

For now, we will keep the definition of $\phi_\alpha(x)$ somewhat imprecise. Physically, $\phi_\alpha(x)$ represents a coarse-grained average of the local magnetization $n_{i\alpha}$ in the vicinity of $x = x_i$, as we discussed in (2.10) for the corresponding quantum model

$$\phi_\alpha(x) \sim \sum_{i \in \mathcal{N}(x)} n_{i\alpha}. \tag{3.18}$$

As discussed in the text following (2.10), we view ϕ_α as a "soft" spin whose magnitude can vary freely over all positive values.

The Landau free energy functional $\mathcal{F}[\phi_\alpha(x)]$ is now derived from a few basic principles:

- The Hamiltonian is invariant under a common O(N) rotation, $n_{i\alpha} \to R_{\alpha\beta} n_{i\beta}$, where $R_{\alpha\beta}$ is a rotation matrix applied to all sites i. So the free energy should also be invariant under global rotations of the ϕ_α. We saw an example of this for $N = 1$: then the only symmetry is $\sigma_i^z \to -\sigma_i^z$, and consequently, (3.16) is an even function of N_0.
- Near the critical point at $K = K_c$, the average value N_0 was smaller than the natural value $|\sigma_i^z| = 1$. We expect this to hold also for $N > 1$. After the coarse-graining in (3.18), we expect that ϕ_α is small in a similar sense. Our main interest is in the vicinity of K_c, and therefore the Landau functional will be expanded in powers of ϕ_α.
- A key step by which Landau theory improves mean-field theory is that it allows for spatial variations in the local magnetic order. We will assume here that the important spatial variations occur on a scale which is much larger than a lattice spacing. This assumption will be seen to be valid later, provided we are close to the critical point $K = K_c$. With this assumption, we will be able to expand the free energy functional in gradients of ϕ_α.

We are now prepared to write down the important terms in $\mathcal{F}[\phi_\alpha(x)]$. Expanding in powers and gradients of $\phi_\alpha(x)$ we have

$$\mathcal{F} = \int d^D x \left\{ \frac{1}{2} \left[\mathcal{K} \left(\nabla_x \phi_\alpha \right)^2 + r \phi_\alpha^2(x) \right] + \frac{u}{4!} \left(\phi_\alpha^2(x) \right)^2 \right\}, \tag{3.19}$$

expressed in terms of the parameters $\mathcal{K}, r, u$. We may regard these as unknown phenomenological parameters that have to be determined by fitting to experimental or numerical data. However, we can obtain initial estimates by matching to the results on mean-field theory in Section 3.1. First, we set the overall normalization of ϕ_α by setting its average value equal to that of the $n_{i\alpha}$:

$$\langle \phi_\alpha(x_i) \rangle = \langle n_{i\alpha} \rangle . \tag{3.20}$$

Then comparing (3.19) with the expansion of (3.16) to quartic order, we obtain for $N = 1$

$$r = a^{-D}(1 - 2DK), \quad u = 2a^{-D} \tag{3.21}$$

Of course, this method does not yield the value of $\mathcal{K}$, because mean-field theory does not have any spatial variations. To estimate $\mathcal{K}$ we may examine the energy of a domain wall at low temperatures between two oppositely oriented ferromagnetic domains with $\sigma_i^z = \pm 1$. Such a domain wall has energy $2K$ per unit length; computing the domain wall energy using (3.19), we obtain the estimate $\mathcal{K} \approx 2Ka^{2-D}$.

An interesting feature of (3.21) is that $r = 0$ at $K = K_c$. In fact, we expect quite generally that $r \sim K_c - K$, as a simple argument now shows. The optimum value of $\phi_\alpha(x)$ under (3.19) is clearly given by a space-independent solution (provided $\mathcal{K} > 0$). For $r > 0$ (and assuming that $u > 0$ generally), the minimum of $\mathcal{F}$ is obtained by $\phi_\alpha(x) = 0$. This is clearly the paramagnetic phase. In contrast, for $r < 0$, it will pay to choose a space-independent but nonzero ϕ_α. The $\mathrm{O}(N)$ invariance of $\mathcal{F}$ guarantees that there is a degenerate set of minima that map onto each other under $\mathrm{O}(N)$ rotations. So let us orient ϕ_α along the $\alpha = 1$ axis, and write

$$\phi_\alpha = \delta_{\alpha,1} N_0 \tag{3.22}$$

Inserting this into (3.19) and minimizing for $r < 0$ we obtain

$$N_0 = \sqrt{\frac{-6r}{u}}. \tag{3.23}$$

This shows that N_0 vanishes as $r \nearrow 0$, and the approach to the critical point allows us to introduce the critical exponent β defined by

$$N_0 \sim (-r)^\beta. \tag{3.24}$$

Both mean-field and Landau theory predict that $\beta = 1/2$, as can also be verified by a minimization of the full expression in (3.16). Related analyses of other observables allow us to obtain other critical exponents, as we explore in Exercise 3.4.

19.1.3 3.3 Fluctuations and perturbation theory

We now want to proceed beyond the mean-field treatment of the phase transition at $K = K_c$. We expect that the value of K_c will have corrections to its mean-field value of $1/(2D)$: we will not focus on these here because they are nonuniversal, i.e. dependent upon specific details of the microscopic Hamiltonian. Rather, our focus will be on universal quantities like the critical exponent β. The structure of Landau theory already suggests reasons why β may be universal: notice that the value of β depended only on the quartic polynomial
structure of the free energy, which in turn followed from symmetry considerations. Modifying the form of H, e.g. by adding second-neighbor ferromagnetic couplings, would not change the arguments leading to the Landau free energy functional, and we would still obtain $\beta = 1/2$ although K_c would change.

Indeed, the universality suggested by Landau theory is too strong. It indicates that any ferromagnet with $\mathrm{O}(N)$ symmetry always has $\beta = 1/2$. We now see that there are fluctuation corrections to Landau theory, and that the universal quantities depend not only on symmetry, but also on the dimensionality, D. The Landau theory predictions are correct for $D > 4$, while there are corrections for $D \leq 4$. We will need the renormalization group approach to compute universal quantities for $D < 4$, and this is described in Chapter 4.

One way to address fluctuation corrections is to return to the underlying partition function in (3.1), and expand it as a power series in K or in $1/K$. Such series expansions have been carried out to very high orders, and they are efficient and accurate methods for describing the behavior at high and low temperatures. However, they are not directly suited for addressing the vicinity of the critical point $K = K_c$. Instead, we would like to use a method which builds on the success of Landau theory, and yields its results at leading order. The coarse-graining arguments associated with (3.18) suggest a route to achieving this: rather than summing over all the individual spins in (3.1), we should integrate over all values of the collective field variable $\phi_\alpha(x)$. In other words, we should regard the expression in (3.19) not as the free energy functional, but as the Hamiltonian (or "action") of a classical statistical mechanics problem in which the degrees of freedom are represented by the field $\phi_\alpha(x)$. The partition function is therefore represented by the functional integral

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\phi_\alpha(x) \exp\left(-\mathcal{S}_\phi\right)$$
$$\mathcal{S}_\phi = \int d^D x \left\{ \frac{1}{2}\left[(\nabla_x \phi_\alpha)^2 + r\phi_\alpha^2(x) \right] + \frac{u}{4!}\left(\phi_\alpha^2(x)\right)^2 \right\} \tag{3.25}$$

Here the symbol $\int \mathcal{D}\phi_\alpha(x)$ represents an infinite dimensional integral over the values of the field $\phi_\alpha(x)$ at every spatial point x. Whenever in doubt, we will interpret this somewhat vague mathematical definition by discretizing x to a set of lattice points of small spacing $\sim 1/\Lambda$. Equivalently, we will Fourier transform $\phi_\alpha(x)$ to $\phi_\alpha(k)$, and impose a cutoff $|k| < \Lambda$ in the set of allowed wavevectors.

We have set the coefficient of the gradient term $\mathcal{K}$ equal to unity in (3.25). This is to avoid clutter of notation, and is easily accomplished by an appropriate rescaling of the field ϕ_α and the spatial coordinates.

An immediate advantage of the representation in (3.25) is that Landau theory is obtained simply by making the saddle-point approximation to the functional integral. We can also see that, as described in more detail below, systematic corrections to Landau theory appear in an expansion in powers of the quartic coupling u. The remainder of this chapter is devoted to explaining how to compute the terms in the u expansion. Each term has an efficient representation in terms of "Feynman diagrams," from which an analytic expression can also be obtained.

3.3.1 Gaussian integrals

We introduce the technology of Feynman diagrams in the simplest possible setting. Let us discretize space, and write the $\phi_\alpha(x_i)$ variables as y_i; we drop the α label to avoid clutter of indices. Then consider the multidimensional integral

$$\mathcal{Z}(u) = \int \mathcal{D}y \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{ij} y_i A_{ij} y_j - \frac{u}{24}\sum_i y_i^4 \right) \tag{3.26}$$

where the off-diagonal terms in the matrix A arise from the spatial gradient terms in $\mathcal{S}_\phi$. In this section, we consider A to be an arbitrary positive definite, symmetric matrix. The positive definiteness requires that $r > 0$, i.e. $K < K_c$. Also, we have defined

$$\int \mathcal{D}y = \prod_i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy_i}{\sqrt{2\pi}}, \tag{3.27}$$

and are interested in the expansion of $\mathcal{Z}(u)$ in powers of u. Thinking of (3.26) as a statistical mechanics ensemble, we will also be interested in the power series expansion of correlators like

$$C_{ij}(u) \equiv \langle y_i y_j \rangle \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}(u)} \int \mathcal{D}y y_i y_j \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{k\ell} y_k A_{k\ell} y_\ell - \frac{u}{24}\sum_k y_k^4 \right). \tag{3.28}$$

First, we note the exact expressions for these quantities at $u = 0$. The partition function is

$$\mathcal{Z}(0) = (\det A)^{-1/2} \tag{3.29}$$

This result is most easily obtained by performing an orthogonal rotation of the y_i to a basis which diagonalizes the matrix A_{ij} before performing the integral (Exercise 3.5). Also useful for the u expansion is the identity

$$\int \mathcal{D}y \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{ij} y_i A_{ij} y_j - \sum_i J_i y_i \right)$$
$$= (\det A)^{-1/2} \exp\left(\frac{1}{2}\sum_{ij} J_i A_{ij}^{-1} J_j \right), \tag{3.30}$$

which is obtained by shifting the y_i variables to complete the square in the argument of the exponential. By taking derivatives of this identity with respect to the J_i, and then setting $J_i = 0$, we can generate expressions of all the correlators at $u = 0$. In particular, the twopoint correlator is

$$C_{ij}(0) = A_{ij}^{-1}. \tag{3.31}$$

For the $2n$-point correlator, we have an expression known as Wick's theorem:

$$\langle y_1 y_2 ... y_{2n} \rangle = \sum_P \langle y_{P1} y_{P2} \rangle ... \left\langle y_{P(2n-1)} y_{P2n} \right\rangle, \tag{3.32}$$

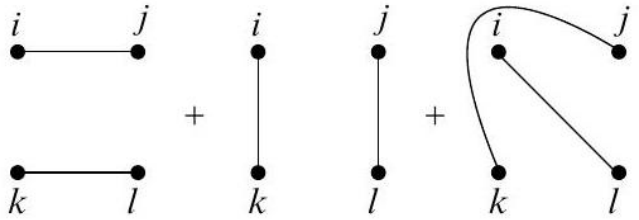


Fig. 3.2 Representation of the 4-point correlator in (3.33). Each line is a factor of the propagator in (3.31).

Diagrams for the partition function to order u^2.

where the summation over P represents the sum over all possible products of pairs, and we reiterate that both sides of the equation are evaluated at $u = 0$. Thus for the 4-point correlator, we have

$$\langle y_i y_j y_k y_\ell \rangle = \langle y_i y_j \rangle \langle y_k y_\ell \rangle + \langle y_i y_k \rangle \langle y_j y_\ell \rangle + \langle y_i y_\ell \rangle \langle y_j y_k \rangle. \tag{3.33}$$

There is a natural diagrammatic representation of the right-hand side of (3.33): we represent each distinct field y_i by a dot, and then draw a line between dots i and j to represent each factor of $C_{ij}(0)$ see Fig. 3.2.

We can now generate the needed expansions of $\mathcal{Z}(u)$ and $C_{ij}(u)$ simply by expanding the integrands in powers of u, and evaluating the resulting series term by term using Wick's theorem. What follows is simply a set of very useful diagrammatic rules for efficiently obtaining the answer at each order. However, whenever in doubt about the value of a diagram, it is often easiest to go back to this primary definition.

For $\mathcal{Z}(u)$, expanding to order u^2, we obtain the diagrams shown in Fig. 3.3 which evaluate to the expression

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{Z}(u)}{\mathcal{Z}(0)} =& 1 - \frac{u}{8} \sum_i \left(A_{ii}^{-1}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{u}{8} \sum_i \left(A_{ii}^{-1}\right)^2 \right)^2 + \frac{u^2}{16} \sum_{i,j} A_{ii}^{-1} A_{jj}^{-1} \left(A_{ij}^{-1}\right)^2 \\ &+ \frac{u^2}{48} \sum_{i,j} \left(A_{ij}^{-1}\right)^4 + \mathcal{O}\left(u^3\right) \end{aligned} \tag{3.34}$$

We are usually interested in the free energy, which is obtained by taking the logarithm of the above expression, yielding

$$\ln \frac{\mathcal{Z}(u)}{\mathcal{Z}(0)} = -\frac{u}{8} \sum_i \left(A_{ii}^{-1}\right)^2 + \frac{u^2}{16} \sum_{i,j} A_{ii}^{-1} A_{jj}^{-1} \left(A_{ij}^{-1}\right)^2 + \frac{u^2}{48} \sum_{i,j} \left(A_{ij}^{-1}\right)^4 + \mathcal{O}\left(u^3\right) \tag{3.35}$$

Now, note an important feature of (3.35): the terms here correspond precisely to the subset of the terms in Fig. 3.3 associated with the connected diagrams. These are diagrams in which all points are connected to each other by at least one line, and this result is an

Diagrams for the two-point correlation function to order u^2.

example of the "linked cluster theorem." We will not prove this very useful result here: at all

orders in u, we can obtain the perturbation theory for the free energy by keeping only the connected diagrams in the expansion of the partition function.

Now let us consider the u expansion of the two-point correlator, $C_{ij}(u)$, in (3.28). Here, we have to expand the numerator and denominator in (3.28) in powers of u, evaluate each term using Wick's theorem, and then divide the result series. Fortunately, the linked cluster theorem simplifies things a great deal here too. The result of the division is simply to cancel all the disconnected diagrams. Thus, we need only expand the numerator, and keep only connected diagrams. The diagrams are shown in Fig. 3.4 to order u^2, and they evaluate to

$$\begin{aligned} C_{ij}(u) =& A^{-1}_{ij} - \frac{u}{2}\sum_k A^{-1}_{ik}A^{-1}_{kk}A^{-1}_{kj} + \frac{u^2}{4}\sum_{k,\ell} A^{-1}_{ik}A^{-1}_{kk}A^{-1}_{k\ell}A^{-1}_{\ell\ell}A^{-1}_{\ell j} \\ &+ \frac{u^2}{4}\sum_{k,\ell} A^{-1}_{ik}\left(A^{-1}_{k\ell}\right)^2 A^{-1}_{\ell\ell}A^{-1}_{kj} + \frac{u^2}{6}\sum_{k,\ell} A^{-1}_{ik}\left(A^{-1}_{k\ell}\right)^3 A^{-1}_{\ell j}. \end{aligned} \tag{3.36}$$

We now state the useful Dyson's theorem. For this, it is helpful to consider the expansion of the inverse of the C_{ij} matrix, and write it as

$$C^{-1}_{ij} = A_{ij} - \Sigma_{ij}, \tag{3.37}$$

where the matrix Σ_{ij} is called the "self-energy," for historical reasons not appropriate here. Using (3.36), some algebra shows that to order u^2

$$\Sigma_{ij}(u) = -\delta_{ij}\frac{u}{2}A^{-1}_{ii} + \delta_{ij}\frac{u^2}{4}\sum_k \left(A^{-1}_{ik}\right)^2 A^{-1}_{kk} + \frac{u^2}{6}\left(A^{-1}_{ij}\right)^3, \tag{3.38}$$

and these are shown graphically in Fig. 3.5. Dyson's theorem states that we can obtain the expression for the Σ_{ij} directly from the graphs for C_{ij} in Fig. 3.4 by two modifications: (i) drop the factors of A^{-1} associated with external lines, and (ii) keep only the graphs which are one-particle irreducible (1PI). The latter are graphs which do not break into disconnected pieces when one internal line is cut; the last graph in Fig. 3.4 is one-particle reducible, and so does not appear in (3.38) and Fig. 3.5.

The expression in (3.38) will be the basis for much of the analysis in Part II.

Diagrams for the self-energy to order u^2.

3.3.2 Expansion for susceptibility

We now apply the results of Section 3.3.1 to our functional integral representation in (3.25) for the vicinity of the phase transition.

The problem defined by (3.25) has an important simplifying feature not shared by our general analysis of (3.26): translational invariance. This means that correlators depend only upon the differences of spatial coordinates, and that the analog of the matrix A can be diagonalized by a Fourier tranformation. So now we define the correlator

$$C_{\alpha\beta}(x-y) = \langle\phi_\alpha(x)\phi_\beta(y)\rangle - \langle\phi_\alpha(x)\rangle\langle\phi_\beta(y)\rangle, \tag{3.39}$$

where the subtraction allows generalization to the ferromagnetic phase; we will consider only the paramagnetic phase here.

The subtraction in (3.39) is also needed for the fluctuation-dissipation theorem. We will discuss the full version of this theorem in Section 7.1, but note a simpler version. We consider the susceptibility, $\chi_{\alpha\beta}$, the response of the system to an applied "magnetic" field h_α, under which the action changes as

$$\mathcal{S}_\phi \to \mathcal{S}_\phi - \int d^D x h_\alpha(x)\phi_\alpha(x) \tag{3.40}$$

Then

$$\chi_{\alpha\beta}(x-y) = \frac{\delta\langle\phi_\alpha(x)\rangle}{\delta h_\beta(y)} = C_{\alpha\beta}(x-y) \tag{3.41}$$

where the last equality follows from taking the derivative with respect to the field. Below we set $h_\alpha = 0$ after taking the derivative. The Fourier transform of the susceptibility $\chi_{\alpha\beta}$ is

$$\chi_{\alpha\beta}(k) = \int d^D x e^{-ikx} \chi_{\alpha\beta}(x) \tag{3.42}$$

In the paramagnetic phase, $\chi_{\alpha\beta}(k) \equiv \delta_{\alpha\beta}\chi(k)$, and the susceptibility $\chi(k)$ will play a central role in our analysis.

We can also Fourier transform the field $\phi_\alpha(x)$ to $\phi_\alpha(k)$, and so obtain the following representation of the action from (3.25):

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_\phi =& \frac{1}{2}\int \frac{d^D k}{(2\pi)^D} |\phi_\alpha(k)|^2 \left(k^2 + r\right) \\ &+ \frac{u}{4!}\int \frac{d^D k}{(2\pi)^D}\frac{d^D q}{(2\pi)^D}\frac{d^D p}{(2\pi)^D}\phi_\alpha(k)\phi_\alpha(q)\phi_\alpha(p)\phi_\alpha(-k-p-q)\end{aligned} \tag{3.43}$$

In this representation it is clear that the quadratic term in the action is diagonal, and so the inversion of the matrix A is immediate. In particular, from (3.31) we have the susceptibility at $u = 0$

$$\chi_0(k) = \frac{1}{k^2 + r}, \tag{3.44}$$

where we have defined $\chi_0(k)$ to be the value of $\chi(k)$ at $u = 0$. Dyson's theorem in (3.37) becomes a simple algebraic relation

$$\chi(k) = \frac{1}{1/\chi_0(k) - \Sigma(k)} = \frac{1}{k^2 + r - \Sigma(k)}. \tag{3.45}$$

We will shortly obtain an explicit expression for $\Sigma(k)$.

Let us now explore some of the consequences of the $u = 0$ result in (3.44), which describes Gaussian fluctuations about mean-field theory in the paramagnetic phase, $r > 0$. The zero momentum susceptibility, which we denote simply as $\chi \equiv \chi(k = 0) = 1/r$, diverges as we approach the phase transition at $K = K_c$ from the high temperature paramagnetic phase. This divergence is a key feature of the phase transition, and its nature is encoded in the critical exponent γ defined by

$$\chi \sim (K_c - K)^{-\gamma}. \tag{3.46}$$

At this leading order in u we have $\gamma = 1$.

We can also examine the spatial correlations in the $u = 0$ theory. Performing the inverse Fourier transform to $C_{\alpha\beta}(x) = \delta_{\alpha\beta}C(x)$ we find

$$C(x) = \int \frac{d^D k}{(2\pi)^D}\frac{e^{ikx}}{(k^2 + r)} = \frac{(2\pi)^{-D/2}}{(x\xi)^{(D-2)/2}} K_{(D-2)/2}(x/\xi), \tag{3.47}$$

where here K is the modified Bessel function, and we have introduced a characteristic length scale, ξ, defined by

$$\xi = 1/\sqrt{r}. \tag{3.48}$$

This is the correlation length, and is a measure of the distance over which fluctuations of ϕ_α (or the underlying spins σ_i^z) are correlated. This is evident from the limiting forms of (3.47) in various asymptotic regimes:

$$C(x) \sim \begin{cases} \frac{1}{x^{D-2}}, & x \ll \xi \\ \frac{e^{-x/\xi}}{x^{(D-1)/2}\xi^{(D-3)/2}}. & x \gg \xi \end{cases} \tag{3.49}$$

As could be expected of a correlation length, the correlations decay exponentially to zero at distances larger than ξ.

An important property of our expression in (3.48) for the correlation length is that it diverges upon the approach to the critical point. This divergence is also associated with a critical exponent, v, defined by

$$\xi \sim (K_c - K)^{-\nu} , \tag{3.50}$$

and our present theory yields $v = 1/2$. In the vicinity of the phase transition, this large value of ξ provides an a-posteriori justification of our taking a continuum perspective on the fluctuations. In other words, it supports our mapping from the lattice models in (3.1) and (3.2) to the classical field theory in (3.25), where we replaced the lattice spin variables by the collective field ϕ_α using (3.18).

Let us now move beyond the $u = 0$ theory, and consider the corrections at order u. After mapping to Fourier space, the result in (3.38) for the self-energy yields

$$\Sigma(k) = -u\frac{(N+2)}{6}\int \frac{d^D p}{(2\pi)^D}\frac{1}{p^2 + r} \tag{3.51}$$

Here, and below, there is an implicit upper bound of $k < \Lambda$ needed to obtain finite answers for the wavevector integrals. The N dependence comes from keeping track of the spin index α along each line of the Feynman diagram, and allowing for the different possible contractions of such indices at each u interaction point. We then have from (3.45) our main result for the correction in the susceptibility:

$$\frac{1}{\chi(k)} = k^2 + r + u\frac{(N+2)}{6}\int \frac{d^D p}{(2\pi)^D}\frac{1}{p^2 + r} + \mathcal{O}\left(u^2\right) . \tag{3.52}$$

The first consequence of (3.52) is a shift in the position of the critical point. From (3.46), a natural way to define the position of the phase transition is by the zero of $1/\chi$. The order u correction in (3.52) shows that the critical point is no longer at $r = r_c = 0$, but at

$$r_c = -u\frac{(N+2)}{6}\int \frac{d^D p}{(2\pi)^D}\frac{1}{p^2} + \mathcal{O}\left(u^2\right) \tag{3.53}$$

Now, let us combine (3.52) and (3.53) to determine the behavior of χ as $r \searrow r_c$. We introduce the coupling s defined by

$$s \equiv r - r_c \tag{3.54}$$

which measures the deviation of the system from the critical point. Rewriting (3.52) in terms of s rather than r (we will always use s in favor of r in all subsequent analysis), we have

$$\frac{1}{\chi} = s + u\left(\frac{N+2}{6}\right)\int^{\Lambda} \frac{d^D p}{(2\pi)^D}\left(\frac{1}{p^2 + s} - \frac{1}{p^2}\right) \tag{3.55}$$

We are interested in the vicinity of the critical point, at which $s \to 0$.
A crucial point is that the nature of this limit depends sensitively on whether D is greater than or less than four. For $D > 4$, we can simply expand the integrand in (3.55) in powers of s and obtain

$$\frac{1}{\chi} = s\left(1 - c_1 u\Lambda^{D-4}\right) \tag{3.56}$$

where c_1 is a nonuniversal constant dependent upon the nature of the cutoff. Thus the effects of interactions appear to be relatively innocuous: the static susceptibility still diverges with the mean-field form $\chi(0) \sim 1/s$ as $s \to 0$, with the critical exponent $\gamma = 1$. This is in fact the generic behavior to all orders in u, and all the mean-field critical exponents apply for $D > 4$.

For $D < 4$, we notice that the integrand in (3.55) is convergent at high momenta, and so it is permissible to send $\Lambda \to \infty$. We then find that the correction to first order in u has a universal form

$$\frac{1}{\chi} = s\left[1 - \left(\frac{N+2}{6}\right)\frac{2\Gamma((4-D)/2)}{(D-2)(4\pi)^{D/2}}\frac{u}{s^{(4-D)/2}}\right] . \tag{3.57}$$

Note that no matter how small u is, the correction term eventually becomes important for a sufficiently small s, and indeed it diverges as $s \to 0$. So for sufficiently large ξ, the meanfield behavior cannot be correct, and a resummation of the perturbation expansion in u is necessary.

The situtation becomes worse at higher orders in u. As suggested by (3.57), the perturbation series for $1/(s\chi)$ is actually in powers of $u/s^{(4-D)/2}$, and so each successive term diverges more strongly as $s \to 0$. Thus the present perturbative analysis is unable to describe the vicinity of the critical point for $D < 4$. We will show that this problem is cured by a renormalization group treatment in the following chapter.

Exercises

3.1 Consider an Ising model on a system of N sites. Let $N_\uparrow$ be the number of up spins. Calculate $\Gamma(N_\uparrow, N)$, the total number of ways these $N_\uparrow$ spins could have been placed among the N sites. Obtain the entropy $S = k_B \ln \Gamma$ as a function of the magnetization $m = (N_\uparrow - N_\downarrow)/N$, where $N_\downarrow = N - N_\uparrow$. Combine this computation of the entropy with a mean-field estimate of the average internal energy to obtain (3.16).

3.2 Ising antiferromagnet: We consider the Ising antiferromagnet on a square lattice. The Hamiltonian is

$$H_I = J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j, \tag{3.58}$$

where i, j extend over the sites of a square lattice, $\langle ij \rangle$ refers to nearest neighbors, and $\sigma_i = \pm 1$. Note that there is no minus sign in front of J. We take $J > 0$, so the ferromagnetic state, with all σ_i parallel, is the highest energy state. The ground states have the pattern of a chess board: $\sigma_i = 1$ on one sublattice (A) and $\sigma_i = -1$ on the other sublattice (B), and vice versa. Use mean-field theory to describe the phase diagram of this model. Argue that the mean-field Hamiltonian should have two fields, h_A and h_B, on the two sublattices, and correspondingly, two magnetizations m_A and m_B. Obtain equations for m_A and m_B and determine the value of T_c.

3.3 XY model: We generalize the Ising model (with binary spin variables σ_i) to a model of vector spins, $\vec{S}_i$, of unit length ($\vec{S}_i^2 = 1$ at each i). This is a model of ferromagnetism in materials, e.g. iron, in which the electron spin is free to rotate in all directions (rather than being restricted to be parallel or anti-parallel to a given direction, as in the Ising model). For simplicity, let us assume that the spin is only free to rotate within the $x-y$ plane, i.e. $\vec{S}_i = (\cos\theta_i, \sin\theta_i)$. So the degree of freedom is an angle $0 \le \theta_i < 2\pi$ on each site i. The Hamiltonian of these XY spins is

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -J \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j), \tag{3.59}$$

and the partition function is

$$Z = \prod_i \int_0^{2\pi} d\theta_i e^{-\beta \mathcal{H}} \tag{3.60}$$

Use the variational approach to obtain a mean-field theory for the mean magnetization $\vec{m} = \left\langle \vec{S}_i \right\rangle$ at a temperature T. Use a trial Hamiltonian $\mathcal{H}_0 = -\sum_i \vec{h} \cdot \vec{S}_i$, and bound the free energy by $F \le \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 + F_0$. Argue that because of spin rotational invariance (about the z axis) we can choose $\vec{h}$ and $\vec{m}$ to point along the x-axis, and hence $\mathcal{H}_0 = -\sum_i h \cos\theta_i$. Also, in the variational approach we define

$$m \equiv \langle \cos\theta \rangle_0 = -\frac{1}{N} \frac{\partial F_0(h)}{\partial h}. \tag{3.61}$$

We use this equation for m to solve for h as a function of m, and so now we can consider F to be a function of the variational parameter m. Show that F equals

$$F = -\frac{NqJm^2}{2} + Nhm + F_0(h). \tag{3.62}$$

Use these equations to evaluate $\partial F/\partial m$ and so obtain the mean-field equation for m (note that you do not need an explicit form for F_0 to obtain this) and determine the critical temperature on a lattice with coordination number q.
3.4 Critical exponents: In mean-field theory, the free energy density of the Ising model near its critical point can be obtained by minimizing the functional of the magnetization density m :

$$F = \frac{a}{2}m^2 + \frac{b}{4}m^4 - hm + F_0(T).$$

Here F represents the Helmholtz free energy density; $F_0(T)$ is a smooth background function of T, all of whose derivatives are finite and nonzero at $T = T_c$. Assume b is independent of T, while a is approximated by a linear T dependence $a = a_0\,(T - T_c)$.
(a) The critical exponent β is defined by the manner in which m vanishes upon approaching T_c at $h = 0$:

$$m \sim (T_c - T)^{\beta}\,.$$

What is the mean-field value of β ?
(b) The critical exponent δ is determined by the h dependence of m at $T = T_c$:

$$m \sim h^{1/\delta}.$$

What is the mean-field value of δ ?
(c) The critical exponents γ and γ' are defined by the manner in which the magnetic susceptibility $\chi = \partial m/\,\partial h|_{h\to 0}$ behaves above and below T_c :

$$\begin{array}{ll} \chi \sim A\,(T - T_c)^{-\gamma}\,, & T > T_c \\ \chi \sim A'\,(T_c - T)^{-\gamma'}\,. & T < T_c \end{array}$$

Determine the values of γ, γ', and A/A'.
(d) Similarly, the behavior of the specific heat, $C_V = -T\,(\partial^2 F/\partial T^2)$ at $h = 0$ is specified by

$$\begin{array}{ll} C_V \sim B\,(T - T_c)^{-\alpha}\,, & T > T_c \\ C_V \sim B'\,(T_c - T)^{-\alpha'}\,. & T < T_c \end{array}$$

Determine the values of α, α', B, and B'.
3.5 Establish (3.29) by changing variables of integration in (3.26) so that the matrix A is diagonal in the new basis. This will involve working with the eigenvectors and eigenvalues of A.
3.6 Redo the computations in Section 3.3.1 for an N component field $y_{i\alpha}$.
3.7 Landau theory for the XY model: This is expressed in terms of a vector field $\vec{m}(r) = (\, m_1(r), m_2(r)\,)$. In zero applied field, the Landau free energy has the form

$$\mathcal{F} = \int d^3r \left[\frac{K}{2} \sum_{i=x,y,z} \sum_{a=1,2} (\partial_i m_a)^2 + \frac{\alpha}{2}\left(\sum_{a=1,2} m_a^2\right) + \frac{\beta}{4}\left(\sum_{a=1,2} m_a^2\right)^2 \right] \tag{3.63}$$

and the critical point is at $\alpha = 0$ (assume, $K, \beta > 0$). Determine the correlation functions $G_{11}(r) = \langle m_1(r) m_1(0)\rangle - \langle m_1(r)\rangle \langle m_1(0)\rangle$ and $G_{22}(r) = \langle m_2(r) m_2(0)\rangle - \langle m_2(r)\rangle \langle m_2(0)\rangle$ for both signs of α. You can compute these correlation functions by applying an external field $\vec{h}(r)$ to the system, under which

$$\mathcal{F} \to \mathcal{F} - \int d^3r \sum_{a=1,2} h_a(r) m_a(r), \tag{3.64}$$

and then computing the change in $\langle m_a\rangle$ due to the presence of the field. As for the Ising model, we have, to linear order in $\vec{h}$

$$\langle m_a(r)\rangle|_{\vec{h}} = \langle m_a(r)\rangle|_{\vec{h}=0} + \frac{1}{k_B T}\int d^3r' G_{aa}\left(r-r'\right) h_a\left(r'\right) + ... \tag{3.65}$$

By writing $\vec{m}$ in the above form, you can read off the values of G_{aa}. Above the critical temperature ($\alpha > 0$), you should find $G_{11} = G_{22}$, which is a simple consequence of rotational invariance. Below the critical temperature, ($\alpha < 0$), choose the state with $\langle m_1(r)\rangle = \sqrt{|\alpha|/\beta}$ and $\langle m_2(r)\rangle = 0$ in zero field. You should find $G_{11} \neq G_{22}$, and determine both functions in 3 dimensions.

19.2 The renormalization group

In Chapter 3 we developed the basic tools to describe the phase transition in the classical Ising model, and its cousins with N-component spins. We argued that the vicinity of the critical point at $K = K_c$ could be described by the classical field theory in (3.25). However, we observed that an expansion of the observable properties in powers of the quartic coupling u broke down near the critical point for dimensions $D < 4$. We will now show how the renormalization group circumvents this breakdown.

In its full generality, the renormalization group (RG) is a powerful tool with applications in many fields of physics, and covered at great lengths in other texts. Our treatment here will be relatively brief, and will be directed towards addressing the critical properties of the classical field theory in (3.25).

The key to the success of the RG is that it exposes a new symmetry of the critical point at $K = K_c$, which is not present in the underlying Hamiltonian. This symmetry can be understood to be a consequence of the divergence of the correlation length, ξ, at $K = K_c$, as indicated in (3.50). With the characteristic length scale equal to infinity, we may guess that the structure of the correlations is the same at all length scales, i.e. the physics is invariant under a scaling transformation under which the coordinates change as

$$x \to x' = x/b \tag{4.1}$$

where b is the rescaling factor. In other words, the basic structure of all correlations should be invariant under a transformation from the x to the x' coordinates. An example of this invariance appears in our result for the two-point correlation function $C(x) \sim x^{2-D}$ for $x \ll \xi$ in (3.49); this is only rescaled by an overall prefactor under the transformation (4.1). We should note here that the lattice statistical mechanics model does have a characteristic length scale, which is a the lattice spacing; the invariance under (4.1) holds only at lengths much larger than a, and only at the critical point.

We will see that the role of the scale invariance is similar to that of other, more familiar, symmetries. As an example, symmetry under rotations is due to an invariance of the Hamiltonian under a change in angular coordinates $\theta' = \theta + b$; (4.1) is an analogous coordinate transformation. Further, we know that rotational invariance classifies observables according to how they respond to the coordinate change: scalars, vectors, tensors, ..., which are labeled by different values of the angular momentum. We will similarly find that scale invariance labels observables by their scaling dimension.

19.2.1 4.1 Gaussian theory

It is useful to begin with a simplified model for which the scaling transformations can be exactly computed. This is the free field theory obtained from (3.25) at $u = 0$: let us write it down here explicitly for completeness:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\phi_\alpha(x) \exp\left(-\frac{1}{2}\int d^D x \left[\left(\nabla_x \phi_\alpha\right)^2 + r\phi_\alpha^2(x)\right]\right) \tag{4.2}$$

It is now easy to see that all correlations associated with this ensemble will maintain their form if we combine the rescaling transformation (4.1) with the definitions

$$\begin{aligned} \phi'_\alpha(x') &= b^{(D-2)/2}\phi_\alpha(x), \\ r' &= b^2 r. \end{aligned} \tag{4.3}$$

The powers of b appearing in (4.3) are the scaling dimensions of the respective variables, which we denote as

$$\begin{aligned} \dim[\phi] &= (D-2)/2, \\ \dim[r] &= 2. \end{aligned} \tag{4.4}$$

Also, by definition, we always have from (4.1) that $\dim[x] = -1$.
These scaling transformations now place strong restrictions on the form of the correlation functions. Thus for the two-point correlation of ϕ_α, we have from (4.3) that

$$\left\langle \phi'_\alpha(x')\,\phi'_\beta(0)\right\rangle = b^{(D-2)}\left\langle \phi_\alpha(x)\phi_\beta(0)\right\rangle. \tag{4.5}$$

However, both correlators are evaluated in the same ensemble, and ϕ_α and ϕ'_α are merely dummy variables of integration which can be relabeled at will. Therefore the correlators must have the same functional dependence on the spatial coordinates and the couplings constants, and so

$$C\left(x/b; b^2 r\right) = b^{D-2}C(x;r), \tag{4.6}$$

where we have indicated the dependence of the correlator on the coupling r, which was previously left implicit. This is the payoff equation from the RG transformation, and places a nontrivial constraint on the form of the correlations; it can be checked that the results (3.47) and (3.48) do obey (4.6).

Although it is strictly not necessary here, it will be useful to build the rescaling transformation by the factor b via a series of infinitesimal transformations. This is analogous to the use of angular momentum to generate infinitesimal rotation in quantum mechanics. Here, we set $b = 1 + d\ell$, where $d\ell \ll 1$, and build up to a finite rescaling $b = e^\ell$ by a repeated action of infinitesimal rescalings. These rescalings are most conveniently represented in terms of differential equations representing the RG flow of the coupling constants. In the present case, we have only the coupling r, and by (4.3) or (4.4), its flow is represented by

$$\frac{dr}{d\ell} = 2r. \tag{4.7}$$

The constraint on the correlator in (4.6) can be written as

$$C\left(e^{-\ell}x, r(\ell)\right) = e^{(D-2)\ell}C(x,r). \tag{4.8}$$

The result of the RG flow (4.7) is very simple. For an initial value $r > 0$, we have $r \to \infty$ as ℓ increases: this represents the physics of the paramagnetic phase. Similarly for $r < 0$, we have $r \to -\infty$ as ℓ increases, representing the ferromagnetic phase. In between these two divergent flows, we have the fixed point $r = r^* = 0$, where r is ℓ-independent. This fixed point represents the phase transition between the two phases. Note that at an RG fixed point, we can set $r = r^*$ on both sides of a rescaling equation like (4.8), and so then the correlations are invariant under a rescaling of coordinates alone. Here, we have $C\left(e^{-\ell}x\right) = e^{(D-2)\ell}C(x)$, whose solution is

$$C(x) \sim x^{2-D}, \quad r = r^* \tag{4.9}$$

which agrees with (3.49).
The above connection between RG fixed points and scale-invariance at phase transitions is very general, and we will meet numerous other examples. The "homogeneity" relationship (4.8) for the correlation function is also in a form that applies in many more complex situations.

Our main result so far has been the identification of the "Gaussian fixed point," $r^* = 0$, of the RG transformation. Let us now look at the stability of this fixed point to other perturbations to the action. The simplest, and most important, is the quartic coupling u already contained in (3.25). Applying the transformation (4.3) we now see that u transforms as

$$u' = b^{4-D}u. \tag{4.10}$$

Equivalently, this can be written as the RG flow equation

$$\frac{du}{d\ell} = (4-D)u. \tag{4.11}$$

Thus in the more complete space of the two couplings r and u, the Gaussian fixed point is identified by $r^* = 0$ and $u^* = 0$.

We also notice a crucial dichotomy in the flow of u away from this Gaussian fixed point. For $D > 4$, the flow of u is back towards $u^* = 0$ as ℓ increases. In RG parlance, the Gaussian fixed point is stable towards u perturbations for $D > 4$. This result is entirely equivalent to our more pedestrian observation in (3.56), where we found that perturbation theory in u did not change the leading critical singularity for $D > 4$. Conversely, for $D < 4$, the Gaussian fixed point is unstable to u perturbations. This means that we have to flow away from $u^* = 0$. As we will see below, the flow is towards a new fixed point with $u^* \neq 0$, known as the Wilson-Fisher fixed point. It is the Wilson-Fisher fixed point which will cure the problem with perturbation theory in $D < 4$ identified in (3.57).

Before embarking on our search for the stable fixed point for $D < 4$, let us also consider other possible perturbations to the Gaussian fixed point. A simple example is the six-order coupling v defined by

$$\mathcal{S}_\phi \to \mathcal{S}_\phi + v \int d^D x \left(\phi_\alpha^2(x)\right)^3 \tag{4.12}$$

Application of (4.3) easily yields

$$\frac{dv}{d\ell} = (6-2D)v, \tag{4.13}$$

and so $v^* = 0$ is stable for $D > 3$. In alternative common terminology, v is "irrelevant" for $D > 3$. A similar analysis can be applied to all possible local couplings which are invariant under O(N) symmetry, and it is found that they are all irrelevant for $D \geq 3$. This was the underlying reason for our focus on the field theory in (3.25), with only a single quartic nonlinearity. The coupling v is "marginal" at the Gaussian fixed point in $D = 3$, but we will see that it does not play an important role at the Wilson-Fisher fixed point.

19.2.2 4.2 Momentum shell RG

Our RG analysis so far has not been much more than glorified dimensional analysis. Nevertheless, the simple setting of the Gaussian field theory has been a useful place to establish notation and introduce key concepts. We are now ready to face the full problem of classical field theory (3.25) in $D \leq 4$ in the presence of the quartic nonlinearity.

The structure of the perturbation expansion in Section 3.3.2 shows that well-defined expressions for the fluctuation corrections are obtained only in the presence of a wavevector cutoff Λ. So in our scaling transformations we also have to keep track of the length scale Λ^{-1}. True scale invariance at the critical point appears only at length scales much larger than Λ^{-1}, and we need a more general RG procedure which allows such an asymptotic scale invariance to develop.

The needed new idea is that of decimation of the degrees of freedom. The first step in the RG will be a partial integration (or "decimation") of some of the short-distance degrees of freedom. This results in a new problem with a smaller number of degrees of freedom. In our formulation with a momentum cutoff Λ, the new problem has a smaller cutoff $\widetilde{\Lambda} < \Lambda$. We choose $\widetilde{\Lambda} = \Lambda/b$, and integrate degrees of freedom in the shell in momentum space between these momenta.

The second step of the RG is the rescaling transformation already discussed. Given the mapping of length scale $x' = x/b$, the mapping of the cutoff Λ is

$$\Lambda' = b\widetilde{\Lambda} = \Lambda \tag{4.14}$$

Note that after the complete RG transformation, the initial and final cutoffs are equal. Thus our RG will be defined at a fixed cutoff Λ. This is very useful, because we need no longer

keep track of factors of cutoff in any of the scaling relations, and can directly compare theories simply by comparing the values of coupling constants like $r, u, ...$

Now we only need an implementation of the first decimation step. The second rescaling step will proceed just as in Section 4.1.

The key to the decimation procedure is the decomposition

$$\phi_\alpha(x) = \phi^<_\alpha(x) + \phi^>_\alpha(x), \tag{4.15}$$

where the two components lie in different regions of momentum space

$$\phi^<_\alpha(x) = \int_0^{\Lambda/b} \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \phi^<_\alpha(k) e^{ikx}, \quad \phi^>_\alpha(x) = \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \phi^>_\alpha(k) e^{ikx} \tag{4.16}$$

Then we evaluate the partition function as usual, but integrate only over the fields at large momenta $\phi^>$:

$$\exp\left(-\mathcal{S}_{\phi^<}\right) = \int \mathcal{D}\phi^>_\alpha(x) \exp\left(-\mathcal{S}_\phi\right) \tag{4.17}$$

The resulting functional integral defines a functional $\mathcal{S}_{\phi^<}$of the low momentum fields alone, which we will now compute to the needed order. An important property which facilitates the present analysis is that the $\phi^<$and $\phi^>$decouple at the Gaussian fixed point, i.e. the Gaussian action is a sum of terms which involve only $\phi^<$or $\phi^>$, but not both. This decoupling is a consequence of their disjoint support in the momentum space, and consequently we can write

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_\phi = \int d^D x \Bigg\{ & \frac{1}{2}\left[\left(\nabla_x \phi^<_\alpha\right)^2 + r\phi^{<2}_\alpha(x) + \left(\nabla_x \phi^>_\alpha\right)^2 + r\phi^{>2}_\alpha(x) \right] \\ & + \frac{u}{4!}\left(\left(\phi^<_\alpha(x) + \phi^>_\alpha(x)\right)^2 \right)^2 \Bigg\}\end{aligned} \tag{4.18}$$

Inserting (4.18) into (4.17) we obtain

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_{\phi^<} = & \frac{1}{2}\int d^D x \left[\left(\nabla_x \phi^<_\alpha\right)^2 + r\phi^{<2}_\alpha(x) \right] - \ln \mathcal{Z}^> \\ & - \ln \left\langle \exp\left(-\frac{u}{4!} \int d^D x \left(\left(\phi^<_\alpha(x) + \phi^>_\alpha(x)\right)^2 \right)^2 \right) \right\rangle_{\mathcal{Z}^>}\end{aligned} \tag{4.19}$$

Here $\mathcal{Z}^>$is the free Gaussian ensemble defined by

$$\mathcal{Z}^> = \int \mathcal{D}\phi^>_\alpha(x) \exp\left(-\frac{1}{2}\int d^D x \left[\left(\nabla_x \phi^>_\alpha\right)^2 + r\phi^{>2}_\alpha(x) \right] \right) \tag{4.20}$$

and the expectation value in the last term in (4.19) is taken under this Gaussian ensemble (as indicated by the subscript). The second term in (4.19) is an additive constant, and is important in computations of the free energy; we do not include it below because it plays no role in renormalization of the coupling constants.

It now remains to evaluate the expectation value in the last term in (4.19). This is easily done in powers of u using the methods described in Section 3.3.1. Notice that $\phi^<$appears as a source term, whose powers will multiply various correlation functions of the $\phi^>$; the latter can be evaluated by Wick's theorem, or equivalently by Feynman diagrams. Thus all internal lines in the Feynman diagram represent $\phi^>$, while external lines are $\phi^<$. We show the Feynman diagrams that are important to us in Fig. 4.1 The spatial dependence of $\phi^<_\alpha(x)$ determines the momenta that are injected into the Feynman diagrams by the external vertices. We are ultimately interested in a spatial gradient expansion of the resulting action functional of $\phi^<$, and this means that we can expand the Feynman diagrams in powers of the external momenta.

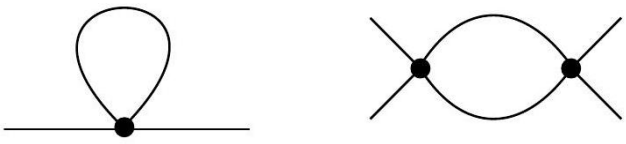


Fig. 4.1 Feynman graphs important for the Wilson-Fisher RG equations. The external lines represent $\phi_<$, while the internal lines are $\phi^>$propagators. The first graph renormalizes r, while the second renormalizes u.

In the action functional for $\phi^<$so obtained, we obtain terms which have the same form as those in the original $\mathcal{S}_\phi$ in (3.25). We also obtain a number of other terms which involve higher powers of $\phi^<$or additional gradients: we have just argued at the end of Section 4.1 that these other terms are not important, and so we can safely drop them here. The first graph in Fig. 4.1 renormalizes terms that are quadratic in $\phi^<$, and this turns out to be independent of momentum: this is related to the k independence of the self-energy $\Sigma(k)$ in (3.51). The second graph in Fig. 4.1 is quartic in $\phi^<$, and this can be evaluated at zero external momenta because we are not interested in gradients of the quartic term. Collecting terms in this manner, the final results of (4.19) can be written as

$$\mathcal{S}_{\phi^<} = \int d^D x \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\nabla_x \phi_\alpha^<\right)^2 + \tilde{r} \phi_\alpha^{<2}(x) \right] + \frac{\tilde{u}}{4!} \left(\phi_\alpha^{<2}(x)\right)^2 \right\}. \tag{4.21}$$

Note that the coefficient of the gradient term does not renormalize: this is an artifact of the low-order expansion, and will be repaired below. The other terms do renormalize, and have the modified values

$$\begin{aligned} \tilde{r} &= r + u \frac{(N+2)}{6} \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \frac{1}{(p^2+r)}, \\ \tilde{u} &= u - u^2 \frac{(N+8)}{6} \int_{\Lambda/b}^{\Lambda} \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \frac{1}{(p^2+r)^2}. \end{aligned} \tag{4.22}$$

Finally, it should be reiterated that the theory $\mathcal{S}_{\phi^<}$in (4.21) has an implicit momentum cutoff of $\widetilde{\Lambda} = \Lambda/b$.

We can now immediately implement the second rescaling step of the RG and obtain the new couplings

$$r' = b^2 \widetilde{r}, \quad u' = b^{4-D} \widetilde{u}. \tag{4.23}$$

Finally, we specialize to an infinitesimal rescaling $b = 1 + d\ell$, expand everything to first order in $d\ell$, and obtain the RG flow equations

$$\begin{aligned} \frac{dr}{d\ell} &= 2r + u \frac{(N+2)}{6} \frac{S_D}{(1+r)}. \\ \frac{du}{d\ell} &= (4-D)u - u^2 \frac{(N+8)}{6} \frac{S_D}{(1+r)^2}. \end{aligned} \tag{4.24}$$

Because the RG flow is computed at fixed Λ, we have conveniently set $\Lambda = 1$, and will henceforth measure all lengths in units of Λ^{-1}. The phase space factor $S_D = 2/(\Gamma(D/2)\,(4\pi)^{D/2}\,)$ arises from the surface area of a sphere in D dimensions. The equations (4.24)

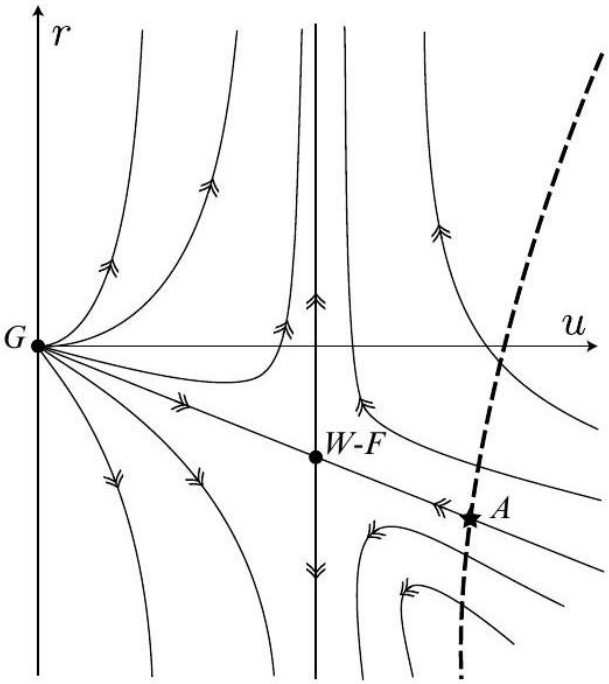


Fig. 4.2 Plot of the flow equations in (4.24). There are two fixed points, the Gaussian (G) and Wilson-Fisher (W-F). The dashed line represents a possible line of initial values of r and u, as the coupling K is changed in the underlying lattice model. The critical point of such a lattice model is the point A, which flows into the Wilson-Fisher fixed point.
update (4.7) and (4.11) to the next order in u, and are the celebrated Wilson-Fisher RG equations.

Let us momentarily ignore concerns about the range of validity of RG flow equations, and examine the consequences of integrating (4.24). The results are shown in Fig. 4.2. In addition to the $r^* = u^* = 0$ Gaussian fixed point already found, we observe there is a second fixed point at nonzero values r^* and u^* : this is the Wilson-Fisher fixed point, and it will be the focus of our attention.

However, before embarking upon a study of the Wilson-Fisher fixed point, we need a systematic method of assessing the reliability of our results. Wilson and Fisher pointed out that a very useful expansion is provided by

$$\epsilon \equiv 4 - D \tag{4.25}$$

Even though the physical values of D are integer, all our expressions for the perturbative expansions, Feynman diagrams, and flow equations have been analytic functions of D. So we can consider an analytic continuation to the complex D plane, and hence to small ϵ. The expansion in powers of ϵ has since established itself as an invaluable tool in describing a variety of classical and quantum critical points.

We can now systematically determine the values of r^* and u^* by an ϵ expansion of (4.24). We find

$$u^* = \frac{6\epsilon}{(N+8)S_4} + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right), \quad r^* = -\frac{\epsilon(N+2)}{2(N+8)} + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right) \tag{4.26}$$

All the omitted higher order terms in (4.24), and all other terms higher order in ϕ_α, or with additional gradients that could have been added to $\mathcal{S}_\phi$ will not modify the results in (4.26). This includes the effect of the coupling v in (4.12), which is actually irrelevant for small ϵ.

Let us now examine the nature of the flows near r^* and u^*, and their implication for the critical properties of $\mathcal{S}_\phi$, and the underlying O(N) spin models. The phases of the spin models are accessed by varying a single coupling K. The initial values of r and u depend upon the value of K, and so varying K will move us along a line in the $r-u$ plane: this line of initial values is shown as the dashed line in Fig. 4.2. Now notice that the RG flows predict two very distinct final consequences as we vary K. On the right of the point A in Fig. 4.2, all points ultimately flow to $r \to \infty$; it is natural to identify all such points as residing in the high-temperature paramagnetic phase. In contrast, points to the left of A flow to $r \to -\infty$, as is natural in the

ferromagnetic phase. The only point on the line of initial values to avoid these fates is the point A itself, and it flows directly into the WilsonFisher fixed point. It is therefore natural to identify A as the point $K = K_c$. Thus we have established that, for essentially all realizations of the O(N) spin model, the physics of the critical point is described by the field theory of the Wilson-Fisher fixed point. This is a key step in the "proof" of the hypothesis of universality: independent of the set of microscopic couplings in H, the critical point is described by the same universal field theory.
Let us examine the structure of the flows near the Wilson-Fisher fixed point. Defining, $r = r^* + \delta r$ and $u = u^* + \delta u/S_D$, (4.24) yields the linearized equations

$$\frac{d}{d\ell}\begin{pmatrix}\delta r\\ \delta u\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 - \frac{(N+2)\epsilon}{(N+8)} & \frac{(N+2)}{6} + \frac{(N+2)^2\epsilon}{(N+8)} \\ 0 & -\epsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix}\delta r\\ \delta u\end{pmatrix}. \tag{4.27}$$

These equations are most easily integrated by diagonalizing the coefficient matrix: this is done by defining two new eigen-couplings $w_{1,2}$ which are different, linearly-independent combinations of δr and δu. The flow of the eigen-couplings is simply

$$\frac{dw_i}{d\ell} = \lambda_i w_i, \quad i = 1, 2 \tag{4.28}$$

with the eigenvalues

$$\lambda_1 = 2 - \frac{(N+2)\epsilon}{(N+8)} + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right), \quad \lambda_2 = -\epsilon + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right). \tag{4.29}$$

The flows in (4.29) are now finally as simple as those for the Gaussian theory in Section 4.1. Regardless of its initial value, the coupling w_2 is attracted to $w_2^* = 0$ and so can be regarded as irrelevant. Setting $w_2^* = 0$ puts us on the track to identifying the universal properties of the critical point. Notice however, that the eigenvalue λ_2 has a small magnitude, and so the flow towards the universal theory will be slow: we expect this flow of w_2 to provide the leading corrections to the universal critical behavior.

Our entire RG analysis has therefore been reduced to the flow of a single relevant coupling w_1, with the simple flow equation (4.28). Just as was the case with the coupling r in Section 4.1, the critical point is at $w_1 = w_1^* = 0$, and so may identify this coupling

$$w_1 \sim K_c - K \tag{4.30}$$

as a measure of the deviation from criticality. The flow of w_1 when combined with the rescaling of the field ϕ_α leads to a number of interesting physical consequences which we explore below.

19.2.3 4.3 Field renormalization

The entire analysis in Section 4.2 did not modify the original rescaling of the field ϕ_α defined in (4.3). This is actually an artifact of working to first order in ϵ. At higher orders in ϵ we do find a momentum in the self-energy, and consequently a renormalization of the gradient term in $\mathcal{S}_\phi$, leading to change in the RG rescaling of ϕ_α. A complete treatment of these effects is far more efficiently carried out using a more formal field-theoretical RG which we will not describe now. Rather we will be satisfied with a shortcut which yields the leading nonvanishing renormalization after some reasonable assumptions.

Anticipating the field scale renormalization, we define the RG rescaling of ϕ_α by

$$\phi'_\alpha(x') = b^{(D-2+\eta)/2}\phi_\alpha(x), \tag{4.31}$$

where η is known as the anomalous dimension of the field ϕ_α. This is of course equivalent to

$$\dim[\phi_\alpha] = (D - 2 + \eta)/2. \tag{4.32}$$

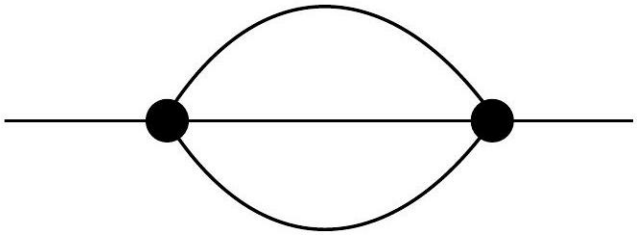
Assuming (4.32), the generalization of the relation (4.8) for the correlator $C(x)$ at the critical point $K = K_c$ or $w_1 = 0$ is

$$C\left(e^{-\ell}x\right) = e^{(D-2+\eta)\ell}C(x). \tag{4.33}$$

This implies $C(x) \sim x^{-(D-2+\eta)}$. Taking the Fourier transform, we have for the susceptibility

$$\chi(k) \sim \frac{1}{k^{2-\eta}}. \tag{4.34}$$

Let us see how (4.34) could emerge from an analysis of the Wilson-Fisher fixed point. We set $r = r^*$ and $u = u^*$, and compute $\chi(k)$ using (3.45) and a perturbative expansion for the self-energy $\Sigma(k)$. Because we are at the critical point, $\chi^{-1}(0)$ should vanish, and hence we should have $r - \Sigma(0) = 0$; thus $\chi^{-1}(k) = k^2 - \Sigma(k) + \Sigma(0)$. At first order in $u, \Sigma(k)$ is k-independent, and so we have no correction to the free field behavior. However, at second order in u, we obtain a momentum-dependent Σ given by the Feynman diagram in Fig. 4.3 (which corresponds to the last term in (3.38)), which yields



$$\Sigma(k) = ... + u^2 \frac{(N+2)}{18} \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \frac{d^D q}{(2\pi)^D} \frac{1}{(p^2+r)\,(q^2+r)\,((p+q+k)^2+r)} \tag{4.35}$$

To leading nonvanishing order in ϵ, we can set $u = u^*, r = 0$, and $D = 4$ above. The resulting two-loop integral requires some technical results from the mathematical theory of Feynman graphs to evaluate; the reader can find a concise and useful discussion, with a valuable table of integrals, in the book by Ramond [392]. Evaluating the integral in this manner we find

$$\Sigma(k) = ... - (u^* S_4)^2 \frac{(N+2)}{72} k^2 \ln \frac{\Lambda}{k}. \tag{4.36}$$

Inserting this into $\chi^{-1}(k) = k^2 - \Sigma(k) + \Sigma(0)$, and assuming the logarithm is the first term in a series which exponentiates, we obtain the form in (4.34). Using the value of u^* in (4.26), we obtain our needed result for the anomalous dimension of ϕ_α :

$$\eta = \frac{(N+2)}{2(N+8)^2}\epsilon^2 + \mathcal{O}\left(\epsilon^3\right) \tag{4.37}$$

19.2.4 4.4 Correlation functions

The results of Sections 4.2 and 4.3 will now be collected and applied to determine the form of correlations near the critical point.

Given the form of the field scaling relation (4.32), and the flow of the relevant coupling w_1 in (4.28), the most complete form of the homogeneity relation (4.8) for the two-point ϕ_α correlator is

$$C\left(e^{-\ell}x; w_1 e^{\lambda_1 \ell}\right) = e^{(D-2+\eta)\ell} C\left(x; w_1\right). \tag{4.38}$$

Recall that we have already set the leading irrelevant coupling $w_2 = w_2^* = 0$, and so we are dealing exclusively with the "universal theory." The relation (4.38) holds for any ℓ, and so let us evaluate it at $\ell = \ell^*$ where $w_1 e^{\lambda_1 \ell^*} = \pm 1$; the choice in sign will depend upon the sign of the initial value of w_1, i.e. whether we are above or below the critical point. Then it takes the form

$$C\left(x; w_1\right) = \xi^{-(D-2+\eta)} F_\pm(x/\xi) \tag{4.39}$$

where we have set $\xi = e^{\ell^*}$ and $F_\pm$are as yet undetermined functions, known as the scaling functions; the subscript indicates the distinct forms of the scaling function on the two sides of the critical point. The structure of (4.39) is very informative: it indicates that as we change the value of the coupling w_1, the x dependence of the correlations changes at the characteristic scale ξ. It is therefore natural to identify ξ with the correlation length, the analog of the quantity that appeared in (3.47) in the Gaussian theory; indeed, it is easy to see that (3.47) is of the form (4.39), with an explicit result for the scaling function F_+, and an exponent $\eta = 0$ as expected at the Gaussian fixed point. We will mainly be interested in
(4.39) at the Wilson-Fisher fixed point, where η is given by (4.37), and we can make an analogous ϵ expansion for the scaling functions $F_\pm$.

The above results also specify the divergence of ξ at the critical point. Using the expressions just before and after (4.39), we have

$$\xi \sim |w_1|^{-1/\lambda_1} \sim |K_c - K|^{-v} . \tag{4.40}$$

We meet again the correlation exponent ν, whose value is given quite generally by

$$v = \frac{1}{\lambda_1}. \tag{4.41}$$

In other words, the exponent v is the inverse of the relevant RG eigenvalue. Implicit in our discussion is the assumption that there is only one such relevant eigenvalue, and that all other perturbations are irrelevant at the Wilson-Fisher fixed point. The reader will recognize that we have in fact established this strong and powerful result to leading order in ϵ. There is overwhelming numerical evidence that such a result is also true at the physically important value of $\epsilon = 1$, and this is behind the success of the ϵ expansion.

We will also have occasion to meet RG fixed points with either zero or more than one relevant perturbation. Those with zero relevant perturbations describe critical phases rather than critical points; for all couplings not too far from the fixed point, the flow is towards the fixed point, and hence the long-distance correlations have characteristics independent of all microscopic parameters. The extent of such critical phases is determined by the domain of attraction of the RG fixed point. RG fixed points with more than one relevant perturbation describe "multicritical points." Reaching such multicritical points requires that we tune more than one linearly independent coupling in the underlying Hamiltonian: the number of tuning parameters is equal to the number of relevant perturbations.

Finally, let us show that (4.39) also allows us to determine all other critical exponents we have defined so far. Integrating (4.39) over all x, we obtain using (3.42) the result for the wavevector-dependent susceptibility

$$\chi(k) = \xi^{2-\eta} \widetilde{F}_\pm(k\xi), \tag{4.42}$$

where the scaling functions $\widetilde{F}_\pm$are Fourier transforms of $F_\pm$. This result clearly generalizes (4.34) away from the critical point. As long as we are not at the critical point, we expect the susceptibility to be nonsingular as $k \to 0$, and so the $\widetilde{F}_\pm$will approach nonzero constants in the limit of zero argument. Consequently, the uniform static susceptibility behaves as

$$\chi \sim \xi^{2-\eta}, \tag{4.43}$$

or the critical exponent γ in (3.46) is given by the exact "scaling relation"

$$\gamma = (2 - \eta)v. \tag{4.44}$$

It remains to determine the critical exponent β for the ferromagnetic moment $\langle \phi_\alpha \rangle = N_0 \hat{e}_\alpha$, where $\hat{e}_\alpha$ is an arbitrary unit N-component vector. As discussed regarding (3.24), this moment vanishes as

$$N_0 \sim (K - K_c)^\beta , \tag{4.45}$$

as we approach the critical point from low temperatures. Rather than deducing directly from (4.39), let us reapply the RG transformation from scratch. Application of the fundamental scaling relation (4.31) tells us that

$$N_0 \left(w_1 e^{\lambda_1 \ell}\right) = e^{(D-2+\eta)\ell/2} N_0 \left(w_1\right), \tag{4.46}$$

where again we neglect the influence of irrelevant couplings like w_2. Evaluating (4.46) at $\ell = \ell^*$ as before, we obtain (4.45) with the scaling relation

$$\beta = (D - 2 + \eta)v/2. \tag{4.47}$$

More generally, we can regard (4.47) as the most important application of a scaling relation determining the singular contribution to the average value of any observable $\mathcal{O}$

$$[\langle \mathcal{O} \rangle]_{\text{sing}} \sim \xi^{-\dim[\mathcal{O}]}. \tag{4.48}$$

An important case of the above result is the scaling of the free energy density $\widetilde{\mathcal{F}} = -(1/V) \ln \mathcal{Z}$, where V is the D-dimensional volume of the system. The partition function $\mathcal{Z}$ is a RG invariant, and so the scaling dimension of $\ln \mathcal{Z}$ must be zero. Consequently

$$\dim[\widetilde{\mathcal{F}}] = D, \tag{4.49}$$

and the singular part of the free energy density scales as ξ^{-D}. This result is often stated in terms of the exponent of the specific heat (see Exercise 3.4) $-\partial^2 \widetilde{\mathcal{F}}/\partial r^2 \sim |K - K_c|^{-\alpha}$ for which we have the "hyperscaling relation"

$$\alpha = 2 - Dv. \tag{4.50}$$

Exercises

4.1 Consider the RG flow of the sixth-order coupling v in (4.12). Compute the one-loop correction to the RG flow in (4.13) by determining the coefficient of the term of order uv on the right-hand side. Hence show that the Wilson-Fisher fixed point has $v^* = 0$, and the fixed-point eigenvalue of the six-order operator is

$$\begin{aligned} \lambda_v &= 6 - 2D - \frac{(n+14)}{2} S_4 u^* + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right) \\ &= -2 - \frac{(n+26)}{(n+8)} \epsilon + \mathcal{O}\left(\epsilon^2\right) \end{aligned}$$

4.2 This exercise is adapted from [382]. We consider the consequences of anisotropy in the O(N) symmetry of the Wilson-Fisher fixed point. In some applications to classical ferromagnets, spin-orbit interactions may introduce a weak anisotropy in which the $r\phi_\alpha^2$ term is replaced by

$$r_s \sum_{\alpha<N} \phi_\alpha^2 + r_N \phi_N^2, \tag{4.51}$$

while the quartic term is replaced by

$$\frac{u_1}{24} \sum_{\alpha,\beta<N} \phi_\alpha^2 \phi_\beta^2 + \frac{u_2}{12} \sum_{\alpha<N} \phi_\alpha^2 \phi_N^2 + \frac{u_3}{24} \phi_N^4. \tag{4.52}$$

Clearly, the original problem with full O(N) symmetry is the case $r_s = r_n$ and $u_1 = u_2 = u_3$. The model with $r_s = \infty, u_1 = u_2 = 0$ is the field theory of the Ising model, while the model with O($N-1$) symmetry is $r_n = \infty, u_2 = u_3 = 0$.
(a) Show that the one-loop RG flow equations for this model are:

$$\begin{aligned}
\frac{dr_s}{d\ell} =& 2r_s + \frac{(N+1)}{6\,(1+r_s)} S_D u_1 + \frac{1}{6\,(1+r_n)} S_D u_2, \\
\frac{dr_n}{d\ell} =& 2r_n + \frac{(N-1)}{6\,(1+r_s)} S_D u_2 + \frac{1}{2\,(1+r_n)} S_D u_3, \\
\frac{du_1}{d\ell} =& \epsilon u_1 - \frac{(n+7)}{6\,(1+r_s)^2} S_D u_1^2 - \frac{1}{6\,(1+r_n)^2} S_D u_2^2, \\
\frac{du_2}{d\ell} =& \epsilon u_2 - \frac{2}{3\,(1+r_s)\,(1+r_n)} S_D u_2^2 \\
& - \frac{(N+1)}{6\,(1+r_s)^2} S_D u_1 u_2 - \frac{1}{2\,(1+r_n)^2} S_D u_2 u_3, \\
\frac{du_3}{d\ell} =& \epsilon u_3 - \frac{3}{2\,(1+r_n)^2} S_D u_3^2 - \frac{(N-1)}{6\,(1+r_s)^2} S_D u_2^2.
\end{aligned} \tag{4.53}$$

(b) Show that these equations reduce to the expected equations in the limits corresponding to the models with O(N), Ising, and O($N-1$) symmetry just noted.
(c) Consider the fixed point of the flow equations with O(N) symmetry: $r_s = r_n = r^*$, and $u_1 = u_2 = u_3 = u^*$. Show that, to leading order in ϵ, and for $n \leq 4$, this fixed point has two relevant eigenvalues $2 - (n+2)\epsilon/(n+8)$ and $2 - 2\epsilon/\,(n+8)$.
(d) Assume the experimental conditions are such that the u couplings are close to the O(N) fixed point. Describe, qualitatively, the behavior of the susceptibility for $T > T_c$ for the two cases $r_s > r_n$ and $r_n > r_s$.

19.3 Quantum Ising mode

This chapter returns to the quantum Ising model (1.7) which was introduced in Section 1.4.1:

$$H_I = -Jg \sum_i \hat{\sigma}_i^x - J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z \tag{5.1}$$

We will examine the eigenstates of H_I in more detail in the large and small- g limits. These limits were also studied briefly in Section 1.4.1, where we argued that there was a quantum phase transition at some intermediate value $g = g_c$. We will also study the quantum to classical mapping introduced in Chapter 2, and carefully establish [127,378] the mapping to the classical Ising model of (2.2). This mapping will eventually lead us to a field-theoretical analysis of the vicinity of the quantum critical point at g_c.

Before embarking on the large and small- g expansions of H_I, we introduce the effective Hamiltonian method in Section 5.1. This is an indispensable tool for characterizing the spectrum of this and other models. This method is described in textbooks on quantum mechanics, and we only recall a basic result which we will put to extensive use.

We then use the effective Hamiltonian method to examine the spectrum of H_I under strong-($g \gg 1$) and weak-($g \ll 1$) coupling limits, which were discussed briefly in Section 1.4.1. The analysis is relatively straightforward in these limits, and two very different physical pictures emerge. In $d = 1$, the model H_I is exactly solvable, and this is described later in Chapter 10: this exact solution shows that there is a critical point exactly at $g = g_c = 1$, but that the qualitative properties of the ground states for $g > g_c\,(g < g_c)$ are very similar to those for $g \gg 1 (g \ll 1)$. We argue below, and in the following chapters, that these features also hold for $d > 1$, where no exact solution is possible. One of the two limiting descriptions is therefore always appropriate, and only the critical point $g = g_c$ has genuinely different properties at $T = 0$.

19.3.1 5.1 Effective Hamiltonian method

We consider a Hamiltonian of the form $H = H_0 + H_1$, where the eigenstates of H_0 are easily determined, and we are interested in describing the influence of H_1 in perturbation theory. Further, we assume that the eigenvalues of H_0 are separated into distinct groups of closely-spaced levels, such that the energy separation between two levels within the same group is always much smaller than the separation between two levels in distinct groups.

We use the symbols $\alpha, \beta, \ldots$ to denote the groups, and $i, j, \ldots$ to denote levels within each group. Thus the eigenstates of H_0 are $|i, \alpha\rangle$, with eigenenergies $E_{i\alpha}$, and so

$$|E_{i\alpha} - E_{j\alpha}| \ll |E_{i\alpha} - E_{j\beta}| \quad \text{for } \alpha \neq \beta. \tag{5.2}$$

We are often interested in the structure of the levels within a given group, and would like to understand their behavior without reference to levels in other groups. However, in general, H_1 will have nonzero matrix elements between states belonging to different groups: consequently a conventional perturbative analysis will require repeated reference to states lying outside the group of interest. The idea of the effective Hamiltonian method is to perform a unitary transformation which eliminates these inter-group matrix elements. After the unitary transformation, we obtain a new Hamiltonian H_{eff} which has nonzero matrix elements only within each group.

We skip the straightforward, but tedious, analysis needed to obtain H_{eff} order-by-order in H_1. We quote here only the final result to second order in H_1. The new Hamiltonian H_{eff} is defined by the following nonzero matrix elements between any two levels, $|i, \alpha\rangle$ and $|j, \alpha\rangle$ belonging to the same group α :

$$\begin{aligned}\langle i, \alpha | H_{\text{eff}} | j, \alpha \rangle =& E_{i\alpha}\delta_{ij} + \langle i, \alpha | H_1 | j, \alpha \rangle \\ &+ \sum_{k, \beta \neq \alpha} \frac{\langle i, \alpha | H_1 | k, \beta \rangle \langle k, \beta | H_1 | j, \alpha \rangle}{2} \left(\frac{1}{E_{i\alpha} - E_{k\beta}} + \frac{1}{E_{j,\alpha} - E_{k\beta}} \right)\end{aligned} \tag{5.3}$$

Naturally, we have $\langle i, \alpha | H_{\text{eff}} | j, \beta \rangle = 0$ for all $\alpha \neq \beta$, ensuring that H_{eff} is block diagonal, and we can work independently within each group α.

19.3.2 5.2 Large-g expansion

In the interests of simplicity, we will restrict our discussion of the large- g expansion to the case $d = 1$. The generalization to $d > 1$ involves only minor differences, and these will be noted explicitly where needed. The situation is very different for the small-g expansion discussed in the following section: there the cases $d = 1$ and $d > 1$ require a separate analysis.

The $g = \infty$ ground state was presented in (1.9), where we also discussed the nature of the $1/g$ corrections. We found a quantum paramagnetic ground state, invariant under the Z_2 symmetry (1.13), with exponentially decaying $\hat{\sigma}^z$ correlations as in (1.11). Conventional perturbation theory can be used to obtain the ground state wavefunction and energy in powers of $1/g$. On a system of M sites, with periodic boundary conditions, the ground state energy is

$$E_0 = -MJg \left(1 + 1/\left(4g^2\right) + \mathcal{O}\left(1/g^3\right)\right), \tag{5.4}$$

where the leading corrections arise from virtual states with two left-pointing spins created by the exchange term in H_I.

What about the excited states? For $g = \infty$ these can also be listed exactly, and the levels appear in groups as needed for the effective Hamiltonian method. The lowest excited states are

$$|i\rangle = |\leftarrow\rangle_i \prod_{j \neq i} |\rightarrow\rangle_j, \tag{5.5}$$

obtained by flipping the state on site i to the other eigenstate of $\hat{\sigma}^x$ (the eigenstates of $\hat{\sigma}^x$ were defined in (1.10)). There are M such states, and they are degenerate with energy $E_0 +$ 2 Jg . We will refer to them as the "single-particle" states. Similarly, the next degenerate manifold of states is the two-particle states $|i, j\rangle$, obtained by flipping the spins at sites i and j; clearly, there are $M(M-1)/2$ such states, and they have energy $E_0 + 4Jg$. Generalizing, we

can construct the p particle states: there are $M!/((M-p)!p!)$ states with energy $E_0 + 2pJg$. Identifying the ground state as the $p = 0$ case, the values $p = 0, 1...M$ clearly span the entire Hilbert space of 2^M states. Of course, when p is of order M, this particle labelling will not be particularly useful.

We now consider the nature of the effective Hamiltonian in the different particle number subspaces in turn.

5.2.1 One-particle states

For the one-particle states, the exchange term $\hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_{i+1}^z$ in H_I is not diagonal in the basis of the $|\rightarrow\rangle, |\leftarrow\rangle$ states and leads only to the off-diagonal matrix element

$$\langle i|H_I|i+1\rangle = -J, \tag{5.6}$$

which hops the "particle" between nearest-neighbor sites. As in the tight-binding models of solid state physics [28], the Hamiltonian is therefore diagonalized by going to the momentum space basis

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_j e^{ikx_j} |j\rangle. \tag{5.7}$$

This eigenstate has energy

$$\varepsilon_k = Jg \left[2 - (2/g)\cos(ka) + \mathcal{O}\left(1/g^2\right)\right], \tag{5.8}$$

where a is the lattice spacing, and we have dropped an additive term of the ground state energy E_0. Henceforth, all particle excitation energies will be measured relative to E_0. The lowest energy one-particle state is therefore at $\varepsilon_0 = 2gJ - 2J$.

At next order in $1/g$, H_I mixes the one-particle states with the zero- and two-particle states. Their influence on the one-particle subspace can be described by direct application of (5.3): we find terms by which the particle can hop to second neighbors. (Actually, initially it appears that there are terms by which the particle can hop arbitrary distances, but these cancel between the contributions of the zero- and two-particle subspaces.) The wavefunction (5.7) still diagonalizes the effective Hamiltonian in the one-particle subspace, and then (5.8) improves to (Exercise 5.1)

$$\varepsilon_k = Jg \left[2 - (2/g)\cos(ka) + (1 - \cos(2ka))/\left(2g^2\right) + \mathcal{O}\left(1/g^3\right)\right]. \tag{5.9}$$

This is a convenient point to define another useful concept: the quasiparticle residue, $\mathcal{A}$. The operator $\hat{\sigma}_i^z$ flips the i th spin between $|\rightarrow\rangle$ and $|\leftarrow\rangle$, and so moves states up or down one step between the p-particle subspaces. So we can regard $\hat{\sigma}^z$ as the sum of a particle creation and annihilation operator. It is useful to consider the operator at a definite momentum k by defining, as in (5.7),

$$\hat{\sigma}^z(k) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_j e^{ikx_j} \hat{\sigma}_j^z \tag{5.10}$$

Then, the quasiparticle residue is defined by the overlap between the actual one-particle state at momentum $k = 0$, and that obtained by creating a particle in the ground state by the particle creation operator

$$\mathcal{A} \equiv |\langle k = 0|\hat{\sigma}^z(k)|\,0\rangle\,|^2. \tag{5.11}$$

The computation of $\mathcal{A}$ in the $1/g$ expansion is discussed in Exercise 5.1. We see later that $\mathcal{A}$ appears naturally in correlation functions associated with neutron scattering experiments. Also, $\mathcal{A}$ is nonzero in the entire paramagnetic phase, but vanishes at the quantum critical point for $d \leq 3$.

5.2.2 Two-particle states

Now consider the two-particle states. At $g = \infty$, the subspace of two-particle states is spanned by the states (generalizing (5.5))

$$|i, j\rangle = |\leftarrow\rangle_i |\leftarrow\rangle_j \prod_{h\neq i,j} |\rightarrow\rangle_h, \tag{5.12}$$

where $i \neq j$. Also note that $|i, j\rangle = |j, i\rangle$, and so we may restrict our attention to $i > j$. Alternatively, we can say that the states are symmetric under interchange of the particle positions i, j, and so we treat the particles as bosons. At first order in $1/g$, these states will be mixed by the matrix element (5.6); this will couple $|i, j\rangle$ to $|i \pm 1, j\rangle$ and $|i, j \pm 1\rangle$ for all $i > j+1$, while $|i, i-1\rangle$ will couple only to $|i+1, i-1\rangle$ and $|i, i-2\rangle$. For i and j well separated, we can ignore this last case, and the two particles will be independent of each other, with the matrix elements for each particle identical to those considered above for single particles. So the particles will acquire momenta k_1, k_2 (say), and the total energy of the two-particle state will be $E_k = \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2}$, with a total momentum $k = k_1 + k_2$. However, when i and j approach each other, we have to consider mixing between these momentum states arising from the restrictions in the matrix elements noted above. This is a problem in ordinary scattering theory, treated in many elementary quantum mechanics texts.

Thus we have an important general result: among the two-particle states is a set of scattering eigenstates. These states are labelled by a pair of momenta k_1, k_2 (their ordering is unimportant), and their eigenenergy is exactly the sum of the single-particle energies determined in Section 5.2.1, $\varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2}$. Clearly, this result is only true in the thermodynamic limit $M \to \infty$ where it is always possible to separate the single-particle states in well separated regions of the sample. It is also clear that this result holds in all d (integrability in $d = 1$ plays no role in this conclusion), and is also true for the p-particle states (when we will need p unordered momenta to label the states). The result fails only when p becomes of order M, when it is no longer possible to find well separated regions. In other words, we should take the limit $M \to \infty$ at fixed p.

In some cases, there will also be states other than scattering states among the multiparticle states. These are bound states in which two or more particles move together as in a "molecule." Each bound state will be labelled by a single center-of-mass momentum, independent of the number of particles in the bound state. Consideration of the multiparticle Schrödinger equation in the $1/g$ expansion (discussed below) shows that there are no bound states in the present situation. However, we will meet bound states shortly in the discussion on the $g \ll 1$ expansion.

Let us now consider the two-particle scattering states in $d = 1$ more carefully. The scattering of the two incoming particles with momenta k_1, k_2 will conserve total energy and, up to a reciprocal lattice vector $2\pi/a$, total momentum. For small k_1, k_2 (which is our primary interest here), these conservation laws allow only one solution in $d = 1$: the momenta of the particles in the final state are also k_1 and k_2. The existence of a single final state is a special feature of $d = 1$, while a sum over an infinite number of momenta in the final state is required for the problems in $d > 1$ we consider later. By this reasoning, we can conclude that the wavefunction of the two-particle state will have the following form for $i \gg j$:

$$\left(e^{i(k_1 x_i + k_2 x_j)} + S_{k_1 k_2} e^{i(k_2 x_i + k_1 x_j)}\right) |i, j\rangle. \tag{5.13}$$

The quantity $S_{k_1 k_2}$ is of central importance and is the S matrix for two-particle scattering. Upon interpreting the stationary scattering state in (5.13) from the perspective of a time-dependent scattering problem, in which particles scatter from an incoming wave corresponding to the first term in (5.13), to an outgoing wave corresponding to the second term, the S matrix can be related (just as in familiar scattering theory) to the time-evolution operator of H_I from the infinite past to the infinite future; it must therefore be a unitary matrix. In the present situation with a single final state, the S matrix is a complex number of unit modulus. The computation of the S matrix from the Schrödinger equation at order $1/g$ is discussed in Exercise 5.2. The result turns out to be remarkably simple; we find

$$S_{k_1 k_2} = -1, \tag{5.14}$$

for all momenta k_1, k_2. We will not give an explicit derivation of this result here (a detailed discussion of the computation of such S matrices in general spin models may be found in [107]). Instead, we present a simple argument in the next paragraph that shows that a result

such as (5.14) holds in the limit of small k_1, k_2 for a generic Ising chain with additional further neighbor exchange couplings; the validity of (5.14) at all momenta is a special feature of the nearest neighbor exchange model (5.1) (also considered later in (10.1)). Our argument will also show that (5.14) continues to hold at higher orders in $1/g$ for small k_1, k_2.

Transform to the center-of-mass frame of the two particles, and consider the Schrödinger equation for their relative coordinates $x = x_i - x_j$. Taking, for simplicity, a repulsive delta function potential $u\delta(x)$ between them (the result does not require this special form), we can write down the schematic Schrödinger equation

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + u\delta(x)\right)\psi(x) = E\psi(x), \tag{5.15}$$

where x is their relative coordinate and $\psi(x)$ is the wavefunction in the center of mass frame. We make a simple argument based upon dimensional analysis. Note from (5.15) that u has the dimensions of inverse length. The S matrix is a dimensionless quantity, and it can be a function only of u and the relative momentum $k = k_1 - k_2$. Dimensionally, this can only be of the form $S = f(u/k)$, where f is some unknown function. We are interested in the limit $k \to 0$, which is given by the value of $f(\infty)$. However, conceptually, it is much simpler to obtain $f(\infty)$ by taking $u \to \infty$ at fixed k. Thus, to slowly moving particles, the potential appears effectively impenetrable. This means that $\psi(x)$ should vanish at $x = 0$, and its bosonic symmetry under particle exchange implies that it has the form $\psi \sim \sin(k|x|/2)$ for small x. Comparing with (5.13), we conclude that $f(\infty) = -1$, and so (5.14) holds universally in the limit of small momenta.

Similar considerations can be applied to scattering states in dimensions $d > 1$. In general, the coupling u in (5.15) has dimensions of (length) $^{(d-2)}$. So the S matrix is a dimensionless function of uk^{d-2}. For $d > 2$, this means that the $k \to 0$ limit is equivalent to the $u \to 0$ limit. Consequently, there is no scattering at low momenta, and the S matrix equals $+1$. Note the striking contrast from $d = 1$, where the low momentum S matrix is generically -1 . The $d = 2$ case is marginal, and is discussed further in Chapter 16: there S matrix reaches $+1$ at low momenta, but only logarithmically slowly.

We have now described the manner in which $1/g$ perturbations lift the degeneracy of the $g = \infty$ two-particle eigenstates (5.12). The energy of a two-particle state with total momentum k is given by $E_k = \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2}$, where $k = k_1 + k_2$. Note that, for a fixed k, there is still an arbitrariness in the single-particle momenta $k_{1,2}$ and so the total energy E_k can take a range of values. There is thus no definite energy-momentum relation, and we have instead a "two-particle continuum." It should be clear, however, that the lowest energy two-particle state in the infinite system (its "threshold") is at $2\varepsilon_0$.

Most of the above analysis can be generalized to the $p > 2$ particle states: there are no bound states, and the scattering states have thresholds at $p\varepsilon_0$.

After accounting for the finite bandwidth of the p-particle states, it is possible that as g becomes smaller, the eigenenergies of states with different numbers of particles can start to overlap. At this point, our effective Hamiltonian method must break down, because the energy differences between states in two different groups can vanish. The most important new phenomenon that appears now is the possibility of the decay of particles into multiparticle final states: the rate of this decay can be determined by Fermi's golden rule. The simplest example of this is the decay of a single particle into a three-particle final state (the decay to two particles is forbidden by the Z_2 symmetry), and this becomes possible for a particle with sufficiently large momentum not too far from the quantum critical point. However, the one-particle states with momenta over a finite range near $k = 0$ always remain rigorously stable in the paramagnetic phase. This is because their decay is forbidden by energy-momentum conservation as long as the energy gap, ε_0, is nonzero: there is not enough kinetic energy to overcome the cost of creating two additional particles, each costing energy at least ε_0, at these low momenta.

We present a more complete discussion of the stability of single particle states, and of decay processes, after we have developed the field-theoretic methods for the vicinity of the quantum critical point.

Upon explicitly carrying out these higher order computations for scattering between multi-particle states for the particular nearest-neighbor model H_I, some rather miraculous features emerge for this special Hamiltonian in $d = 1$. As already noted, the result (5.14) holds not only at small k_1, k_2, but at all momenta and at all orders in $1/g$. There are also no processes involving the decay of particles, even though this might be energetically permitted. This remarkable

fact appears quite mysterious at this stage, but is explained rather simply in Section 10.1 using a mapping of H_I to fermionic variables.

19.3.3 5.3 Small-g expansion

The $g = 0$ ground states were given in (1.12). They are twofold degenerate and possess long-range correlations in the magnetic order parameter $\hat{\sigma}^z$. The spontaneous magnetization N_0 equals $\pm \langle \hat{\sigma}^z \rangle$ in the two ground states, corresponding to spontaneous breaking of the Z_2 symmetry (1.13). All of the statements made in this paragraph clearly hold for $g = 0$, and they will hold for some $g > 0$ provided that the perturbation theory in g has a nonzero radius of convergence. The exact solution of the $d = 1$ model discussed in Chapter 10 verifies that this is indeed the case.

Much of the analysis in the small- g limit parallels that of the large- g expansion in the previous section. The analog of the expansion in the ground state energy in (5.4) now yields

$$E_0 = -MJ\left(d + g^2/(4d) + \mathcal{O}\left(g^3\right)\right), \tag{5.16}$$

in d dimensions, where the second term is the contribution of fluctuations to states with one spin flipped from the majority direction. The spontaneous magnetization can be computed by expanding (1.15), and yields (Exercise 5.3)

$$N_0 = 1 - g^2/\left(8d^2\right) + \mathcal{O}\left(g^4\right). \tag{5.17}$$

We find that the states are labelled by particle number, but the physical interpretations of the particles are now different from the large- g case. Indeed, the nature of the particle states is very different for $d \geq 2$ and $d = 1$, and so we consider these cases separately. The $d > 2$ cases are, however, quite similar to $d = 2$, and so we only describe $d = 2$ and $d = 1$ in the subsections below.

5.3.1 $d = 2$

Here, and below, we only describe the excited states of the ferromagnetic state with moment pointing up, $|\uparrow\rangle$ in (1.12). Those of the $|\downarrow\rangle$ state have the corresponding structure after a global spin flip.

Throughout, our $d = 2$ analysis is carried out on the square lattice, although the generalization to other lattices is straightforward.

The single-particle states are quite similar to those of Section 5.2.1, after a ninety degree rotation in spin space. At $g = 0$, they consist of a single down spin in a background of up spins. Following (5.5), we can write these as

$$|i\rangle = |\downarrow\rangle_i \prod_{j \neq i} |\uparrow\rangle_j. \tag{5.18}$$

There are M such one-particle states on a lattice of M sites, and at $g = 0$ they all have energy $E_0 + 8J$.

At order g, we find that the transverse field term has vanishing matrix elements between the single-particle states. This is different from the $1/g$ expansion, where (5.6) already induced a nearest-neighbor hopping among the single-particle states. We therefore have to use (5.3) to find a nearest-neighbor hopping at order g^2. This involves using intermediate states with zero or two particles; we find that their contributions to (5.3) cancel among each other, except when the initial and final sites are nearest neighbors. (see Exercise 5.3). Then, forming momentum eigenstates just as in (5.7), we find that the dispersion of the one-particle states is (we subtract E_0 from all energies from now on)

$$\varepsilon_k = J\left[8 - \frac{g^2}{4}\left(1 + \cos k_x + \cos k_y\right) + \mathcal{O}\left(g^3\right)\right]. \tag{5.19}$$

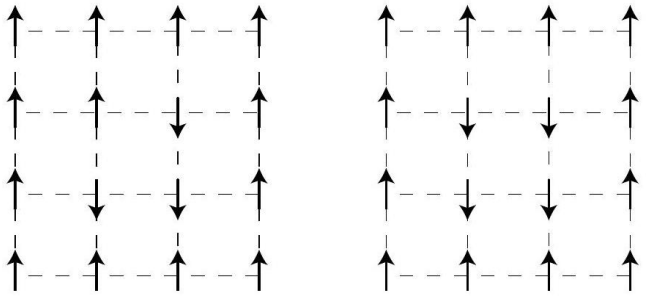
Next we turn to the two-particle states. When the two flipped spins are separated from each other, the energy of such states at $g = 0$ is 16 J . However, when the flipped spins are nearest neighbors, their energy takes the smaller value of 12 J . These nearest neighbor states therefore form bound states below the two-particle continuum. There are 2 M such

nearest neighbor states: after moving to momentum eigenstates, this means that there will be two bound states at each momentum k. Again, we need the effective Hamiltonian method to compute the dispersion of these bound states at order g^2 : this is discussed in Exercise 5.3. We find that the bound states are symmetric and antisymmetric combinations of the horizontal and vertical pairs of spins. In other words, the bound states have an internal angular momentum, and are s and d wave pairs of the single-particle states.

Apart from the $2M$ bound states, the remaining $M(M-1)/2-2M$ two-particle states form scattering states with energy $16J+\mathcal{O}(g)$. We will not compute their scattering S matrix, but it again involves application of (5.3).

Similar considerations apply to $p>2$ particle states. Their scattering states are at $8pJ$, but there are always bound states at lower energies. As an example, we show three- and four-particle bound states with energy $14J$ and $16J$ in Fig. 5.1.

The three-particle bound state with energy 14 J is therefore below the two-particle continuum. In the present magnetically ordered state, there is no symmetry prohibiting a nonzero matrix element between different particle number states at some high order in the effective Hamiltonian. Nevertheless, for a finite range of small- g, energy conservation will prevent decay of the three-particle bound state with energy $14J$ into the two-particle continuum, and this bound state is therefore stable. However, the bound states with energy



Three- and four-particle bound states in the magnetically ordered phase.

$16J$ will decay into the two-particle continuum. For p-particle bound states with larger p, there are many more channels for decay into scattering states, and so these are much less likely to be stable.

5.3.2 $d=1$

We can initially try to describe the low-lying excited states of the $d=1$ Ising chain also by the M states in (5.18), which have energy $4J$. However, they are degenerate with $\sim M^2$ states of the following type:

$$|\ldots\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\ldots\rangle. \tag{5.20}$$

These states can be interpreted as pairs of domain walls between the $|\uparrow\rangle$ and $|\downarrow\rangle$ ferromagnetic states. There is no additional energy cost to moving the domain walls apart from each other (i.e. in changing the number of down spins in (5.20)), and we can also view the state in (5.18) as a pair of domain walls on nearest neighbor links. It is not possible to give a one-particle interpretation to these degenerate domain wall-pair states. Particle-like states are labelled by a single momentum, and this can only take $\sim M$ values.

However, it is clear that a single domain wall (or "kink") can serve as the needed elementary particle excitation. The one-particle state located between sites i and $i+1$ is

$$\cdots|\uparrow\rangle_{i-2}|\uparrow\rangle_{i-1}|\uparrow\rangle_{i}|\downarrow\rangle_{i+1}|\downarrow\rangle_{i+2}|\downarrow\rangle_{i+3}|\downarrow\rangle_{i+4}\cdots$$

At $g=0$ the energy of such a state is $2J$, and there are $2M$ such states. At nonzero g, the transverse field term induces nearest neighbor hops between such domain wall states, already at first order in g. Consequently, we can form momentum eigenstates, and these have the dispersion

$$\varepsilon_k = J\left(2-2g\cos(ka)+\mathcal{O}\left(g^2\right)\right). \tag{5.21}$$

A novel feature of these one-particle kink states is that they require a large deformation away from the ground state wavefunction: we needed to flip all spins to the right (say) of the particle location. Therefore, they have a nonlocal "topological" character. As a consequence, these

particles do not show up as single particle-like excitations in experiments with local probes: this will become clear in our subsequent discussion of correlation functions in Chapter 10. Nevertheless, they are necessary for a proper and complete understanding of the spectrum of the quantum Ising chain in its ferromagnetic phase.

At energies higher than $2J$, the spectrum can be completely interpreted in terms of p-particle scattering states of the kinks; this includes the state in (5.18) which is now part of the two-particle continuum. The S matrix for the collision of two domain walls can be computed in a perturbation theory in g, and we find results very similar to those in the strong-coupling $1/g$ expansion: For the generic Ising chain we find $S_{kk'} = -1$ in the low momentum limit, but for the particular nearest-neighbor chain (10.1) we find that there is no particle production, and $S_{kk'} = -1$ at all momenta to all orders in g. These special features are consequences of the integrability of the quantum Ising chain, which is discussed in Chapter 10. There we will see that the kinks are best interpreted as free fermions.

19.3.4 5.4 Review

Our methods have so far given a satisfactory description of the two phases of the quantum Ising model in all d. For $g \gg 1$, we have the paramagnetic phase, above which there are particle excitations consisting of "left"-pointing spins. For $g \ll 1$, we have the ferromagnetic phase with a broken Z_2 symmetry and two degenerate ground states with long-range magnetic order. Above these ground states we have excitations consisting either of "bubbles" of spins oriented opposite to the ferromagnetic moment (in $d \geq 2$) or of kinks (in $d = 1$).
We would now like to see how these descriptions meet at the quantum critical point at $g = g_c$ between them. We will see that the two descriptions remain qualitatively valid at the lowest energies all the way up to, but not including, the critical point. At higher energies, and also exactly at the critical point, we need a new description.

We reach the needed description by a detour. We now establish the promised equivalence between the d-dimensional quantum Ising model (5.1) and the $D = d + 1$ dimensional classical Ising model (3.1). Then, we transfer the insights developed for the classical critical point in Chapters 3 and 4 to the quantum case.

We begin in Section 5.5 by first considering the $D = 1$ case.

19.3.5 5.5 The classical Ising chain

Here we consider the $D = 1, N = 1$ classical spin ferromagnet, more commonly known as the ferromagnetic Ising chain [238]. This chain has the partition function

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\sigma_\ell^z = \pm 1\}} \exp(-H), \tag{5.22}$$

where σ_ℓ^z are Ising spins on sites ℓ of a chain, which take the values ± 1, and H is given by

$$H = -K \sum_{\ell=1}^{M_\tau} \sigma_\ell^z \sigma_{\ell+1}^z - h \sum_{\ell=1}^{M_\tau} \sigma_\ell^z. \tag{5.23}$$

In all of our discussion of classical statistical mechanics models we absorb "temperature" into the definition of the coupling constants, as we have done above for K and h; in contrast, the temperature of quantum-mechanical models will always be explicitly indicated, and we will reserve the symbol T for it (as we see below, the total length of the classical model will determine T). There are a total of M_τ Ising spins (M_τ large), and for convenience we have also added a uniform magnetic field h acting on all the spins. We assume periodic boundary conditions, and therefore $\sigma_{M_\tau+1}^z \equiv \sigma_1^z$.

We evaluate the partition function exactly following the original solution of Ising [238]. The trick is to write $\mathcal{Z}$ as a trace over a matrix product, with one matrix for every site on the chain. Note that the partition functions involve the exponential of a sum of terms on the sites of the chain. Rewrite this as the product of exponentials of each term, and we easily obtain

$$\mathcal{Z} = \sum_{\left\{\sigma_\ell^z\right.} \prod_{\ell=1}^{M_\tau} T_1\left(\sigma_\ell^z, \sigma_{\ell+1}^z\right) T_2\left(\sigma_\ell^z\right), \tag{5.24}$$

where $T_1\left(\sigma_1^z, \sigma_2^z\right) = \exp\left(K\sigma_1^z\sigma_2^z\right)$ and $T_2\left(\sigma^z\right) = \exp\left(h\sigma^z\right)$. Now note that (5.24) has precisely the structure of a matrix product, if we interpret the two possible values of σ_ℓ^z as the index labeling the rows and columns of a 2×2 matrix $T_1; T_2$ has only one index and so should be interpreted as a diagonal matrix. Thus we have

$$\mathcal{Z} = \mathrm{Tr}\left(T_1 T_2 T_1 T_2 \cdots M_\tau \text{ times } \cdots\right), \tag{5.25}$$

where the summation over the $\{\sigma_\ell^z\}$ has been converted to a matrix trace because of the periodic boundary conditions, and

$$T_1 = \begin{pmatrix} e^K & e^{-K} \\ e^{-K} & e^K \end{pmatrix}, \quad T_2 = \begin{pmatrix} e^h & 0 \\ 0 & e^{-h} \end{pmatrix}. \tag{5.26}$$

The matrix $T_1 T_2$ is identified as the "transfer matrix" of the Ising chain, H (5.23), the nomenclature suggesting that it transfers the trace over spins from each site to its neighbor. We can manipulate (5.25) into

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \mathrm{Tr}\left(T_1 T_2\right)^{M_\tau} \\ &= \mathrm{Tr}\left(T_2^{1/2} T_1 T_2^{1/2}\right)^{M_\tau} \\ &= \epsilon_1^{M_\tau} + \epsilon_2^{M_\tau}, \end{aligned} \tag{5.27}$$

where $\epsilon_{1,2}$ are the eigenvalues of the symmetric matrix

$$T_2^{1/2} T_1 T_2^{1/2} = \begin{pmatrix} e^{K+h} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-h} \end{pmatrix}, \tag{5.28}$$

given by

$$\epsilon_{1,2} = e^K \cosh(h) \pm \left(e^{2K} \sinh^2(h) + e^{-2K}\right)^{1/2}. \tag{5.29}$$

With these eigenvalues, (5.27) leads to an exact result for the free energy $F = -\ln \mathcal{Z}$. We will return to interpreting this result for F shortly.

Now we show how the above approach can also lead to exact information on correlation functions. For simplicity, we consider only the case $h = 0$ (the generalization to nonzero h is not difficult) and describe the two-point spin correlator, like that in (3.39)

$$C\left(\ell - \ell'\right) \equiv \langle \sigma_\ell^z \sigma_{\ell'}^z \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\left\{\sigma_\ell^z\right\}} \exp(-H) \sigma_\ell^z \sigma_{\ell'}^z. \tag{5.30}$$

Going through exactly the same steps as those in the derivation of (5.27) we see that

$$\langle \sigma_{\ell'}^z \sigma_{\ell'}^z \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \mathrm{Tr}\left(T_1^{M_\tau - \ell'} \hat{\sigma}^z T_1^{\ell' - \ell} \hat{\sigma}^z T_1^\ell\right), \tag{5.31}$$

where we have assumed that $\ell' \geq \ell$, and σ^z (without a site index) is also interpreted as a 2×2 diagonal Pauli matrix $\hat{\sigma}^z$ in (1.8). The trace in (5.31) can be evaluated in closed form in the basis in which T_1 is diagonal. The eigenvectors of T_1 are the states in (1.10) and the corresponding eigenvalues are $\epsilon_1 = 2\cosh(K)$ and $\epsilon_2 = 2\sinh(K)$. Using the matrix elements $\langle \rightarrow |\sigma^z| \rightarrow \rangle = \langle \leftarrow |\sigma^z| \leftarrow \rangle = 0$ and $\langle \rightarrow |\sigma^z| \leftarrow \rangle = \langle \rightarrow |\sigma^z| \leftarrow \rangle = 1$ we obtain from (5.27) and (5.31)

$$\langle \sigma_\ell^z \sigma_{\ell'}^z \rangle = \frac{\epsilon_1^{M_\tau - \ell' + \ell} \epsilon_2^{\ell' - \ell} + \epsilon_2^{M_\tau - \ell' + \ell} \epsilon_1^{\ell' - \ell}}{\epsilon_1^{M_\tau} + \epsilon_2^{M_\tau}}. \tag{5.32}$$

Equations (5.31) and (5.32) are our main results on the Ising chain with an arbitrary number of sites, M_τ. While simple, they contain a great deal of useful information, as we will now show; much of the structure we extract below generalizes to more complex Ising models with nonnearest-neighbor interactions.
Let us examine the form of the correlations in (5.32) in the limit of an infinite chain ($M_\tau \to \infty$); then we have

$$\langle \sigma_\ell^z \sigma_{\ell'}^z \rangle = (\tanh(K))^{\ell'-\ell}. \tag{5.33}$$

It is useful for the following discussion to label the spins not by the site index i, but by a physical length coordinate τ; we have chosen the symbol τ, rather than the more conventional x, because we will shortly interpret this "length" as the imaginary time direction of a quantum problem. So if we imagine that the spins are placed on a lattice of spacing a, then $\sigma^z(\tau) \equiv \sigma_\ell^z$ where

$$\tau = \ell a. \tag{5.34}$$

With this notation, we can write (5.33) as

$$C(\tau) \equiv \langle \sigma^z(\tau)\sigma^z(0)\rangle = e^{-|\tau|/\xi}, \tag{5.35}$$

where the correlation length, ξ, is given by

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{a} \ln \coth(K). \tag{5.36}$$

We emphasize that the symbol ξ always represents the actual correlation length at $h = 0$; the actual correlation length for $h \neq 0$ will, of course, be different. In the large- K limit, the correlation length becomes much larger than the lattice spacing, a :

$$\frac{\xi}{a} \approx \frac{1}{2} e^{2K} \gg 1, \quad K \gg 1. \tag{5.37}$$

In the sequel, we shall primarily be interested in physics on the scale of order ξ, in the regime where ξ is much greater than a. It is precisely in this situation that the concepts of the scaling limit and universality become useful, and they are introduced in the following subsections.

5.5.1 The scaling limit

The simplest way to think of the scaling limit is to first divide all lengths into "large" and "small" lengths. For the Ising chain, we take the correlation length ξ, the observation scale τ, and the system size

$$L_\tau \equiv M_\tau a \tag{5.38}$$

as our large lengths, and the lattice spacing, a, as the only small length. The scaling limit of an observable is then defined as its value when all corrections involving the ratio of small to large lengths are neglected.
There are two conceptually rather different, but equivalent, ways of thinking about the scaling limit. We can either send the small length a to zero while keeping the large lengths fixed (as particle physicists are inclined to do) or send all the large lengths to infinity while keeping a fixed (as is more common among condensed matter physicists). Because the physics can only depend upon the ratio of lengths, it is clear that the two methods are equivalent. We shall choose among these points of view at our convenience and show that it is often very useful to straddle this cultural divide and use the insights of both perspectives.
To complete the definition of the scaling limit, we also have to discuss the manner in which the parameters K and h must be treated. From (5.36), we see that K can be expressed in terms of the ratio of lengths ξ/a; we can use this to eliminate explicit dependence upon K, and then the scaling limit is specified by the already specified $\xi/a \to \infty$ limit. It remains to discuss the behavior of h. In general, there is no a-priori way of determining this and one has to examine the structure of the correlation functions to determine the appropriate limit. Let us guess the answer here by a physical argument. The scaling limit involves the study of large K, when the spin correlation length becomes large. Under these conditions, spins a few lattice spacings

apart invariably point in the same direction, and they should therefore be sensitive to the mean magnetic field h per unit length. This is measured by $\tilde{h}$, defined by

$$\tilde{h} \equiv \frac{h}{a}. \tag{5.39}$$

So we take the scaling limit $a \to 0$ while keeping $\tilde{h}$ fixed; any other choice would result in a limiting theory with spins under the influence of a field with either infinite or vanishing strength. Alternatively stated, we have chosen $1/\tilde{h}$, a quantity with the dimensions of length, as one of our large length scales.

We have assembled all the necessary steps for the scaling limit. Express any observable in terms of the physical length τ, replace the number of sites M_τ by L_τ/a, solve (5.36) to express K in terms of ξ/a, and use (5.39) to replace h by $\tilde{h}$. Then take the limit $a \to 0$ at fixed τ, L_τ, ξ, and $\tilde{h}$.

We first describe the results for the free energy. The quantity with the finite scaling limit should clearly be the free energy density, $\mathcal{F}$:

$$\mathcal{F} = -(\ln \mathcal{Z})/\left(M_\tau a\right) \tag{5.40}$$

First, from (5.29) we obtain in the scaling limit

$$\epsilon_{1,2} \approx \left(\frac{2\xi}{a}\right)^{1/2} \left[1 \pm \frac{a}{2\xi}\left(1 + 4\tilde{h}^2\xi^2\right)^{1/2}\right] \tag{5.41}$$

Inserting this into (5.29), and using the identity $\lim_{y\to\infty}(1 + c/y)^y = e^c$, we obtain

$$\mathcal{F} = E_0 - \frac{1}{L_\tau} \ln\left[2\cosh\left(L_\tau\sqrt{1/\left(4\xi^2\right) + \tilde{h}^2}\right)\right] \tag{5.42}$$

where $E_0 = -K/a$ is the ground state energy per unit length of the chain in zero external field.

In a similar manner, we can take the scaling limit of the correlation function in (5.32), which we recall was in zero external field $\tilde{h} = 0$. We obtain

$$C(\tau) = \langle\sigma^z(\tau)\sigma^z(0)\rangle = \frac{e^{-|\tau|/\xi} + e^{-(L_\tau - |\tau|)/\xi}}{1 + e^{-L_\tau/\xi}} \tag{5.43}$$

The results (5.42) and (5.43) are the main conclusions of this subsection.

5.5.2 Universality

The assertion of universality is that the results of the scaling limit are not sensitive to the precise microscopic model being used. This can be seen as the formal consequence of the physically reasonable requirement that correlations at the scale of large ξ should not depend upon the details of the interactions on the scale of the lattice spacing, a.

Let us describe this by an explicit example. Suppose, instead of using the model H in (5.23), we worked with a Hamiltonian H_1 with both first (K_1) and second (K_2) neighbor exchanges between the Ising spins σ^z. This model can also be solved by the transfer matrix methods (one needs a basis of four sites corresponding to the four states of two nearneighbor spins, and the transfer matrix is 4×4), but we will not present the explicit solution here. From the solution we can determine the correlation length, ξ of H_1, which will be a function of both K_1 and K_2. Now, as in Section 5.5.1, express the free energy density in terms of ξ, and take the limit $a \to 0$ at fixed ξ, L_τ, and $\tilde{h}$. The implication of universality is that the result will be precisely identical to (5.42), with E_0 given by the ground state energy density of H_1 in zero field: $E_0 = -\left(K_1 + K_2\right)/a$. The reader is invited to check this assertion for this simple example.

We can make the above assertion more precise by introducing the concept of a universal scaling function. We write (5.42) in the form

$$\mathcal{F} = E_0 + \frac{1}{L_\tau}\Phi_{\mathcal{F}}\left(\frac{L_\tau}{\xi}, \tilde{h}L_\tau\right), \tag{5.44}$$

where $\Phi_{\mathcal{F}}$ is the universal scaling function, whose explicit value can be easily deduced by comparing with (5.42). Notice that the arguments of $\Phi_{\mathcal{F}}$ are simply the two dimensionless ratios that can be made out of the three large lengths at our disposal: L_τ, ξ, and $1/\tilde{h}$. The prefactor, $1/L_\tau$, in front of $\Phi_{\mathcal{F}}$ is necessary because the free energy density has dimensions of inverse length.

As its name implies, the scaling function $\Phi_{\mathcal{F}}$ is independent of microscopic details. In contrast, E_0, the ground state energy of the Ising chain, clearly depends sensitively on the values of the microscopic exchange constants; it is therefore identified as a nonuniversal additive contribution to $\mathcal{F}$.

In a similar manner, we can introduce a universal scaling function of the two-point correlation function of (3.39). We have

$$C(\tau) = \langle \sigma^z(\tau)\sigma^z(0)\rangle = \Phi_\sigma\left(\frac{\tau}{L_\tau}, \frac{L_\tau}{\xi}, \tilde{h}L_\tau\right), \tag{5.45}$$

where Φ_σ is another universal scaling function, and there is now no nonuniversal additive constant. Again Φ_σ is a function of all the independent dimensionless combinations of large lengths; there is no prefactor because the correlator is clearly dimensionless. We can read off the value of $\Phi_\sigma(y_1, y_2, 0)$ by comparing (5.45) with (5.43), but determining the full function $\Phi(y_1, y_2, y_3)$ requires knowledge of the lattice correlator in the presence of a nonzero h, which is somewhat tedious to obtain. A simpler method becomes apparent in the following subsection.

5.5.3 Mapping to a quantum model: Ising spin in a transverse field

We show that the statistical mechanics of the Ising chain can be mapped onto the quantum mechanics of a single Ising spin [152,496]. Further, as stated in the introduction to this chapter, correlators of the quantum spin precisely reproduce the scaling limit of the classical Ising chain.

Let us return to the expressions (5.25) and (5.26) and write the transfer matrices T_1, T_2 in terms of ratios of "large" to small length scales. We have

$$\begin{aligned} T_1 &= e^K\left(1 + e^{-2K}\hat{\sigma}^x\right) \\ &\approx e^K\left(1 + (a/2\xi)\hat{\sigma}^x\right) \\ &\approx \exp\left(a\left(-E_0 + (1/2\xi)\hat{\sigma}^x\right)\right), \\ T_2 &= \exp\left(a\tilde{h}\hat{\sigma}^z\right), \end{aligned} \tag{5.46}$$

where $\hat{\sigma}^{x,z}$ are the Pauli matrices in (1.8). Note that both $T_{1,2}$ have the form e^{aO}, where O is some operator, acting on the $|\uparrow,\downarrow\rangle$ states, that is independent of a. Using the fact that $e^{aO_1}e^{aO_2} = e^{a(O_1+O_2)}\left(1 + \mathcal{O}\left(a^2\right)\right)$, we can write (5.25) in the limit $a \to 0$ as

$$\begin{aligned} T_1T_2 &\approx \exp\left(-aH_Q\right) \\ \mathcal{Z} &= \left(T_1T_2\right)^M \approx \mathrm{Tr}\exp\left(-H_Q/T\right) \end{aligned} \tag{5.47}$$

where

$$H_Q = E_0 - \frac{\Delta}{2}\hat{\sigma}^x - \tilde{h}\hat{\sigma}^z \tag{5.48}$$

with

$$T \equiv \frac{1}{L_\tau}, \quad \Delta \equiv \frac{1}{\xi} \tag{5.49}$$

We have introduced the fundamental quantum Hamiltonian H_Q. It describes the dynamics of a single Ising quantum spin, whose Hilbert space consists of the two states $|\uparrow,\downarrow\rangle$, and which is under the influence of a longitudinal field $\tilde{h}$ and a transverse field Δ; it is the single-site version of (1.7) with an additional longitudinal field. Note, from the first relation in (5.47),

that the transfer matrix of the classical chain H is the quantum evolution operator $e^{-H_Q\tau}$ over an imaginary time $\tau = a$, the lattice spacing. Thus the transfer from one site to the next is similar to evolution in imaginary time, and length coordinates for the classical chain translate into imaginary time coordinates for the quantum model H_Q. The energy Δ is also the gap between the ground and excited states of H_Q in zero (longitudinal) field, and it is precisely equal to the inverse of the correlation length of the classical Ising chain, as expected from the length to time mapping. Further, the partition function of the quantum spin is taken at a temperature T that precisely equals the inverse of the total length of the classical chain. These correspondences between a gap of a quantum system and a correlation length of the corresponding classical model along the "time" direction, and between the temperature of the quantum system and the total length of the classical model, are extremely general and apply to essentially all of the models we consider in this book.

We can use (5.47) and (5.48) to quickly evaluate the free energy of the quantum spin, $\mathcal{F} = -T \ln \mathcal{Z}$. The eigenenergies of H_Q are $E_0 \pm \left[(\Delta/2)^2 + \tilde{h}^2\right]^{1/2}$, and we have

$$\mathcal{F} = E_0 - T \ln \left[2 \cosh \left(\sqrt{(\Delta/2)^2 + \tilde{h}^2}/T \right) \right] \tag{5.50}$$

which agrees precisely with the scaling limit of the classical Ising chain (5.42). Indeed, the single spin quantum Hamiltonian H_Q is precisely the theory describing the universal scaling properties of the entire class of classical Ising chains with short-range interactions. Statements of this type are often shortened to " H_Q is the scaling theory of H."

The correspondence between H_Q and H also extends to correlation functions. Let us define the time-ordered correlator, C, of H_Q in imaginary time by

$$C(\tau_1, \tau_2) = \begin{cases} \frac{1}{\mathcal{Z}} \operatorname{Tr} \left(e^{-H_Q/T} \hat{\sigma}^z(\tau_1) \hat{\sigma}^z(\tau_2) \right) & \text{for } \tau_1 > \tau_2, \\ \frac{1}{\mathcal{Z}} \operatorname{Tr} \left(e^{-H_Q/T} \hat{\sigma}^z(\tau_2) \hat{\sigma}^z(\tau_1) \right) & \text{for } \tau_1 < \tau_2, \end{cases} \tag{5.51}$$

where $\hat{\sigma}^z(\tau)$ is defined by the imaginary time evolution under the H_Q :

$$\hat{\sigma}^z(\tau) \equiv e^{H_Q\tau} \hat{\sigma}^z e^{-H_Q\tau}. \tag{5.52}$$

Now, upon carrying through the mapping described above for the free energy for the case of the correlation function, we find that the correlator C above is indeed the same as the classical model correlation function in (3.39), (5.30), and (5.35)

$$C(\tau_1, \tau_2) = \lim_{a \to 0} \langle \sigma^z(\tau_1) \sigma^z(\tau_2) \rangle_H , \tag{5.53}$$

where we have emphasized by the subscript that the average on the right-hand side is for the classical model with Hamiltonian H. The time-ordered functions appear in the quantum problem for the same reason we had to assume $\ell' \geq \ell$ in (5.31): as the transfer matrix evolves the system from "earlier" sites to "later" sites, the earlier $\hat{\sigma}^z$ operators appear first in the trace.

The representation (5.51) also makes the origin of the mapping between the quantum gap, Δ, and the classical correlation length, ξ, in (5.49) quite clear. We can evaluate (5.51) at $T = 0$ by inserting a complete set of H_Q eigenstates and obtain the general representation

$$C(\tau_1, \tau_2) = \sum_n \left| \langle 0 | \sigma^z | n \right\rangle |^2 e^{-(E_n - E_0)|\tau_1 - \tau_2|}, \tag{5.54}$$

where $|n\rangle$ are all the eigenstates of H_Q with eigenvalues E_n, and $|0\rangle$ is the ground state. For sufficiently large $|\tau_1 - \tau_2|$, the sum over n will be dominated by the lowest energy state for which the matrix element is nonzero, and this gives an exponential decay of the correlation function over a "length" $\xi = 1/(E_1 - E_0) = 1/\Delta$. Of course, in the present simple system there are only a total of two states, but this result is clearly more general.

It is quite easy to evaluate (5.51) for H_Q, and the direct quantum computation is much simpler than the use of classical mapping in (5.53). We find

$$C(\tau_1, \tau_2) = \Phi_\sigma \left(T(\tau_1 - \tau_2), \frac{\Delta}{T}, \frac{\tilde{h}}{T} \right), \tag{5.55}$$

where Φ_σ is precisely the same scaling function that appeared in (5.45) and can be computed from (5.51) to be

$$\Phi_\sigma\left(y_1, y_2, y_3\right) = \frac{4y_3^2}{y_2^2+4y_3^2} + \frac{y_2^2}{y_2^2+4y_3^2}\frac{\cosh\left(\sqrt{y_2^2+4y_3^2}\left(1-2\left|y_1\right|\right)/2\right)}{\cosh\left(\sqrt{y_2^2+4y_3^2}/2\right)}. \tag{5.56}$$

It can be checked that the $y_3 = 0$ case of this result agrees with the combination of (5.43) and (5.45).

19.3.6 5.6 Mapping of the quantum Ising chain to a classical Ising model

We now move beyond the single-site quantum case, and apply the methods of Section 5.5 to the original quantum Ising model in (5.1). We only consider the case $d = 1, D = 2$ here; the generalization to higher d is immediate, and does not involve any new subtleties. Our presentation here is the inverse of that in Section 5.5: we begin with the quantum model and derive an equivalent classical model.

As in (5.47), we consider the transfer matrix associated with imaginary time evolution over a short time a. Thus we can write the partition function as

$$\mathcal{Z} = \mathrm{Tr}\exp\left(-H_I/T\right) = \mathrm{Tr}\left(\exp\left(-aH_I\right)\right)^{M_\tau}, \tag{5.57}$$

where, as in (5.38) and (5.49), $L_\tau = M_\tau a = 1/T$. Referring to Fig. 2.1, we can view this as the statistical mechanics of a system of M_τ rows in τ direction, with $\exp\left(-aH_Q\right)$ being the transfer matrix from one row to the next. We have M sites in the quantum model along the x direction, and hence this transfer matrix is $2^M \times 2^M$ dimensional, much more complex than the simple 2×2 transfer matrices we met in Section 5.5.

As in Section 5.5, we are interested here in the limit of $a \to 0$ and $M_\tau \to \infty$ at fixed $M_\tau a = 1/T$. The exponential of the original Hamiltonian H_I in (5.1) is difficult to evaluate, so let us use the same trick as in (5.47) to write

$$\exp\left(-aH_I\right) = T_1 T_2 + \mathcal{O}\left(a^2\right) \tag{5.58}$$

where

$$T_1 = \exp\left(Jga\sum_i \hat{\sigma}_i^x\right), \quad T_2 = \exp\left(Ja\sum_i \hat{\sigma}_i^z\hat{\sigma}_{i+1}^z\right) \tag{5.59}$$

The matrix elements of the operators T_1 and T_2 can be evaluated exactly, and we will do so shortly.

The last remaining step is to insert a complete set of states between each T_1T_2 term in (5.57). It is convenient to choose these states to be eigenstates of all the $\hat{\sigma}_i^z$. Let us denote these states as $\left|\{m_i\}\right\rangle$, where $m_i = \pm 1$ are the eigenvalues of $\hat{\sigma}_i^z$, and there are a total of 2^M such states. It is immediately evident that T_2 is diagonal in this basis, whereas T_1 is not; in particular

$$T_2\left|\{m_i\}\right\rangle = \exp\left(Ja\sum_i m_i m_{i+1}\right)\left|\{m_i\}\right\rangle \tag{5.60}$$

As in Section 5.5, we label the M_τ time steps in (5.57) by the index ℓ, and so we write the corresponding states as $\left|\{m_i(\ell)\}\right\rangle$. Then (5.57) can be written as

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{m_i(\ell)\}}\prod_{\ell=1}^{M_\tau}\left\langle\{m_i(\ell)\}\right|T_1T_2\left|\{m_i(\ell+1)\}\right\rangle \tag{5.61}$$

Note that the summation above is over the 2^{MM_τ} possible values of $m_i(\ell) = \pm 1$. So the above expression is starting to look like that for a two-dimensional classical Ising model as in

(2.2), with i and ℓ the coordinates along the x and τ directions, respectively. The expression for the weights in the partition function does not yet look like that in (2.2). After evaluating the matrix element of T_2 using (5.60), we need the following matrix element of T_1 :

$$\langle \{m_i(\ell)\} | T_1 | \{m_i(\ell+1)\} \rangle = \prod_i \langle \{m_i(\ell)\} | \exp\left(\mathrm{Jga}_i^x\right) | \{m_i(\ell+1)\} \rangle . \tag{5.62}$$

Note that the right-hand side is a product of terms, each of which only involves the 2×2 Ising subspace at site i. Consequently, we can use the analog of the manipulations below (5.26) and (5.46) to derive a useful identity valid for a single Ising spin:

$$\langle m | \exp\left(gJa\hat{\sigma}^x\right) | m' \rangle = A \exp\left(Bmm'\right), \tag{5.63}$$

where $m, m' = \pm 1$ and

$$A = \frac{1}{2}\cosh(2Jga), \quad \exp(-2B) = \tanh(Jga). \tag{5.64}$$

The identity (5.63) is easily verified by evaluating both sides at the four possible values of m and m'.

Collecting the results in (5.60-5.63), we have our main expression for the partition function of the classical Ising model

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{m_i(\ell)\}} \exp\left(\sum_{i,\ell} \left[\mathrm{Jam}_i(\ell) m_{i+1}(\ell) + B m_i(\ell) m_i(\ell+1) \right] \right), \tag{5.65}$$

where we have dropped an overall normalization associated with powers of A. This has precisely the same structure as the Ising model in (2.2), with the only difference that the "exchange" couplings along the x and τ directions are not equal. This was, however, to be expected, because there is no fundamental equivalence between the space and imaginary time directions for the quantum Ising models.

All of our discussion of classical statistical mechanics in Chapters 3 and 4 can now be directly applied to (5.65): the anisotropic couplings do not cause important modifications to any of the arguments. Thus we obtain a description of the critical point in terms of the D-dimensional field theory in (3.25) with an $N = 1$ component for the field ϕ_α. The only change appearing from the anisotropic coupling is that the coefficients of the gradient terms along the space and time directions can be different. This finally maps (3.25) to the d-dimensional quantum field theory described by the partition function in (2.11) at $N = 1$: the anisotropy determines the value of the "velocity" c. It is clear now that c can be scaled away by a change of the time or space coordinates, and so does not modify any properties of the theory.

To complete our goal of describing the quantum critical properties of the quantum Ising model (2.2), we now need to analyze the spectrum and correlations of the quantum field theory (2.11) for $N = 1$. We defer this discussion to the end of Chapter 6, where we treat the case of general N. The $N > 1$ cases will apply to the quantum rotor model, which we also discuss in Chapter 6.

Exercises

5.1 (a) Perform the standard Rayleigh-Schrödinger perturbation theory on the ground state in (1.9) and the first excited state (5.7) to obtain the $1/g^2$ correction to the quasiparticle energy in (5.9). In this perturbation theory, the unperturbed Hamiltonian H_0 is the first term in (5.1), and the perturbation H_1 is the second term in (5.1). Note that because of momentum conservation $\langle k | H_1 | k' \rangle \propto \delta_{kk'}$. Thus the perturbation theory splits into distinct sectors for k. Within each sector, the first excited state is nondegenerate, and so this computation can use nondegenerate perturbation theory, and not worry about the issues discussed in Section 5.1. The latter issues do becomes important at higher order in $1/g$.
(b) Compute the value of $\mathcal{A}$ in (5.11) to order $1/g$. First note that $\hat{\sigma}^z(k)|0\rangle$ has terms of order 1 and of order $1/g$ in the one-particle sector, and only terms of order $1/g$ in the three-particle sector. Similarly for $H_1|k\rangle$. Consequently, show that all contributions to (5.11) from the three-particle sector are of order $1/g^2$. By working within the one-particle sector show that

$$\langle k|\hat{\sigma}^z(k)|0\rangle = 1 + \frac{\cos k}{2g}. \tag{5.66}$$

A curious feature of the above result is that quasiparticle residue at $k = 0$ actually increases initially as g is reduced from large values. We expect it to vanish at the quantum critical point (see Chapter 10, and so $\mathcal{A}$ has a nonmonotonic approach to the quantum critical point.
5.2 Consider the two-particle subspace described by the $N(N-1)/2$ states (5.12) on a d-dimensional lattice. At leading order in $1/g$, we may consider the projection of H_I onto the two-particle subspace, and ignore all matrix elements to other states. Thus H_I only hops the particles between nearest-neighbor sites, with an on-site hard core repulsion. Determine eigenstates of this projected Hamiltonian. This is done by transforming to center-of-mass and relative coordinates, and solving the scattering problem in the relative coordinates; this determines the S matrix. Verify (5.14) in $d = 1$.
5.3 The questions below refer to the ferromagnetic phase of H_I in (5.1) on the square lattice, where $g \ll 1$, and we can perform perturbation theory in g. The lattice has N sites, and you can assume periodic boundary conditions where needed.
(a) Compute the ground state energy per site to order g^2.
(b) Compute the ferromagnetic moment $N_0 = \langle \sigma_i^z \rangle$ to order g^2, where i is any site. You only need the ground state wavefunction to order g to do this, but you need the normalization to order g^2. More precisely, write the ground state wavefunction, $|G\uparrow\rangle$ as

$$\begin{aligned} |G\uparrow\rangle = \left(1+\alpha g^2\right) |\ \text{all spins up}\ \rangle + g\sum \beta\ |\ \text{states with one down spin}\ \Big\rangle \\ + g^2 \sum \gamma\ |\ \text{states with two down spins}\ \Big\rangle + \cdots \end{aligned} \tag{5.67}$$

Argue that to determine N_0 to order g^2, you need the values of α and β, but do not need to know the value of γ. Determine β by first-order perturbation theory, and α by the requirement that the wavefunction is normalized.
(c) Find and diagonalize the effective Hamiltonian in the one-particle subspace to order g^2. This is the subspace with one flipped spin, and has N states with energy $8J$ above the ground state at leading order. You should find that the effective Hamiltonian involves only local moves of the flipped spin. The effective Hamiltonian has contributions from intermediate states with two or zero flipped spins, and those leading to nonlocal hops of the flipped spin exactly cancel against each other.
(d) Find and diagonalize the effective Hamiltonian in the two-particle-bound-state subspace to order g^2. This is the subspace with two neighboring flipped spins, and has $2N$ states with energy 12 J above the ground state at leading order.

19.4 The quantum rotor mode

This chapter analyzes the spectrum of the quantum rotor model (1.25), whose Hamiltonian we reproduce here

$$H_R = \frac{J\tilde{g}}{2} \sum_i \hat{\mathbf{L}}_i^2 - J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_j \tag{6.1}$$

Our analysis parallels that of the quantum Ising model in Chapter 10. We begin by a perturbative analysis of both phases: the paramagnetic phase at $\tilde{g} \gg 1$, and the magnetically ordered phase at $\tilde{g} \ll 1$. We then describe the mapping of the partition function of the quantum rotor model in d dimensions to the classical O(N) spin model in (2.3) and (3.2). This mapping allows us to address the vicinity of the critical point using the methods of Chapters 3 and 4.

We begin with the perturbative analyses, which are expected to hold on either side of a quantum critical point at $\tilde{g} = \tilde{g}_c$, which separates the ordered and the quantum paramagnetic phases. We will see later that $\tilde{g}_c = 0$ in $d = 1$, but $\tilde{g}_c > 0$ for $d > 1$.

19.4.1 6.1 Large-ğ expansion

The strong-coupling expansion was discussed in [197] and briefly noted in Section 1.4.2. At $\tilde{g} = \infty$, the exchange term in H_R can be neglected, and the Hamiltonian decouples into independent sites and can be diagonalized exactly. The eigenstates on each site are the eigenstates of $\mathbf{L}^2$; for $N = 3$ these are the states of (1.24):

$$|\ell, m\rangle_i \quad \ell = 0, 1, 2, ..., \quad -\ell \leq m \leq \ell \tag{6.2}$$

and have eigenenergy $J\tilde{g}\ell(\ell+1)/2$. The ground state of H_R in the large $\tilde{g}$ limit consists of the quantum paramagnetic state with $\ell = 0$ on every site:

$$|0\rangle = \prod_i |\ell = 0, m = 0\rangle_i \tag{6.3}$$

Compare this with the strong-coupling ground state (1.9) of the Ising model. Indeed, the remainder of the large g analysis of the quantum Ising model in Section 5.2 can be borrowed here for the rotor model, and we can therefore be quite brief. The lowest excited state is a "particle" in which a single site has $\ell = 1$, and this excitation hops from site to site. An important difference from the Ising model is that this particle is three-fold degenerate, corresponding to the three allowed values $m = -1, 0, 1$. The single-particle states are labeled by a momentum k and an azimuthal angular momentum m and have energy

$$\varepsilon_{\vec{k},m} = J\tilde{g}\left(1 - (2/3\tilde{g})\sum_\mu \cos(k_\mu a) + \mathcal{O}\left(1/\tilde{g}^2\right)\right), \tag{6.4}$$

where the sum over μ extends over the d spatial directions. This result is the analog of (5.8). Multiparticle states can be analyzed as in Section 5.2, the only change being that the states and the S-matrices now carry O(N) indices.

19.4.2 6.2 Small-ğ expansion

For small $\tilde{g}$, the ground state breaks O(N) symmetry, and all the $\hat{\mathbf{n}}_i$ vectors orient themselves in a common, but arbitrary direction. This is similar to the broken Z_2 symmetry of the quantum Ising model in Section 5.3.

Excitations above this state consist of "spin waves," which can have an arbitrarily low energy (i.e. they are "gapless"). This is a crucial difference from the Ising model in Section 5.3, in which there was an energy gap above the ground state. The presence of gapless spin excitations is a direct consequence of the continuous O(N) symmetry of H_R : we can make very slow deformations in the orientation of $\langle\hat{\mathbf{n}}\rangle$, obtaining an orthogonal state whose energy is arbitrarily close to that of the ground state. Explicitly, for $N = 3$ and a ground state polarized along ($0, 0, 1$), we parameterize

$$\hat{\mathbf{n}}(x,t) = \left(u_1(x,t), u_2(x,t), \left(1 - u_1^2 - u_2^2\right)^{1/2}\right), \tag{6.5}$$

where $|u_1|, |u_2| \ll 1$. In this limit, the commutation relations (1.21) become

$$\left[\hat{L}_1, u_2\right] = i, \quad \left[\hat{L}_2, u_1\right] = -i, \tag{6.6}$$

i.e. $u_1, \hat{L}_2$ and $u_2, -\hat{L}_1$ are canonically conjugate pairs. Also, in the limit where $u_{1,2}$ are small, the rotor momenta are also in the 1,2 plane, and hence the third component of the rotor angular momentum is negligibly small, $\hat{L}_3 \approx 0$; so by (1.21), $\hat{L}_1$ and $\hat{L}_2$ are commuting variables. We now insert (6.5) into (6.1), and focus on the long-wavelength excitations by taking the continuum limit: this yields the Hamiltonian

$$H_R = \int \frac{d^d x}{a^d}\left[\frac{J\tilde{g}}{2}\left(\hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2\right) + \frac{Ja^2}{2}\left((\nabla u_1)^2 + (\nabla u_2)^2\right)\right], \tag{6.7}$$

where a is the lattice spacing. The reader will now recognize that (6.7) and the commutation relations (6.6) define the dynamics of a set of harmonic oscillators, two for each

wavevector k. Explicitly, let us make the following normal mode expansion in terms of the harmonic oscillator creation and annihilation operators:

$$u_\lambda(x) = \int \frac{d^dk}{(2\pi)^d} \frac{J\tilde{g}}{\sqrt{2a^d\varepsilon_k}} \left(a_\lambda(k) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} + a_\lambda^\dagger(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right),$$
$$\epsilon_{\lambda\lambda'} L_{\lambda'}(x) = -i \int \frac{d^dk}{(2\pi)^d} \sqrt{\frac{a^d\varepsilon_k}{2J\tilde{g}}} \left(a_\lambda(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} - a_\lambda^\dagger(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right), \tag{6.8}$$

where $\lambda = 1, 2$ is a polarization index, $\epsilon_{\lambda\lambda'}$ is the unit antisymmetric tensor. Then it can be verified that if the $a(\vec{k}, t)$ operators satisfy the familiar harmonic oscillator equal-time commutation relations

$$\left[a_\lambda(\vec{k}), a_{\lambda'}^\dagger \left(\vec{k}' \right) \right] = \delta_{\lambda\lambda'} (2\pi)^d \delta^d \left(\vec{k} - \vec{k}' \right)$$
$$\left[a_\lambda(\vec{k}), a_{\lambda'} \left(\vec{k}' \right) \right] = 0 \tag{6.9}$$

the commutation relations (6.6) are obeyed. Further, the Hamiltonian explicitly displays the simple sum over independent harmonic oscillators

$$H_R = \sum_\lambda \int \frac{d^dk}{(2\pi)^d} \varepsilon_k \left[a_\lambda^\dagger(\vec{k}) a_\lambda(\vec{k}) + 1/2 \right] \tag{6.10}$$

Here the oscillation frequency is

$$\varepsilon_k = ck, \quad c = Ja\sqrt{\tilde{g}} \tag{6.11}$$

where c is the spin-wave velocity.
Thus the excitation spectrum of the magnetically ordered phase consists of two polarizations of quantized spin waves with dispersion $\varepsilon_k = ck$; for general N, there are $N-1$ spin waves. It is useful to recall how quantization of electromagnetic waves led to the concept of a particle-like excitation called the photon: the particle is just a wavepacket. Similarly, here we can interpret the quantized spin waves as a set of $N-1$ quantized particles.

The reader should note the distinction between the $N-1$ particles in the ordered phase with the N particles obtained in the quantum paramagnet in the strong coupling expansion above. In the ordered phase, rotations about the axis of $\langle \hat{\mathbf{n}} \rangle$ do not produce a new state, and so there are only $N-1$ independent rotations about axes orthogonal to $\langle \hat{\mathbf{n}} \rangle$ that lead to gapless spin-wave modes.

The ground state wavefunction of the magnetically ordered state includes quantum zeropoint motion of the spin waves about the fully polarized state. One consequence of the zero-point motion is that the ordered moment on each site is reduced at order $\tilde{g}$:

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_3 \rangle &= \left\langle \left(1 - u_1^2 - u_2^2 \right)^{1/2} \right\rangle \\ &\approx 1 - (1/2) \left\langle u_1^2 + u_2^2 \right\rangle \\ &= 1 - \frac{\sqrt{\tilde{g}} a^{d-1}}{2} \int \frac{d^dk}{(2\pi)^d} \frac{1}{k}. \end{aligned} \tag{6.12}$$

In the last step we have evaluated the expectation value in the quantized harmonic oscillator ground state after using the normal mode expansion (6.8). The integral over momenta k is cut off at large k by the inverse lattice spacing, but there is no cutoff at small k. We therefore notice a small k divergence in $d = 1$, indicating an instability in the small g expansion. We will see that the small $\tilde{g}$ prediction of a state with magnetic long-range order is never valid in $d = 1$, and the physical picture of the quantum paramagnet introduced by the large- $\tilde{g}$ expansion holds for all $\tilde{g}$. In contrast, the small- $\tilde{g}$ expansion appears stable for $d > 1$, and we

do expect magnetically ordered states to exist. In this case, comparison of the small and large-$\tilde{g}$ expansions correctly suggests the existence of a quantum phase transition at intermediate $\tilde{g}$.

The above was an analysis in the linearized, harmonic limit. The nonlinearities neglected above lead to nonzero spin-wave scattering amplitudes, which we show later are quite innocuous at low enough energies in dimensions $d > 1$. Precisely in $d = 1$, spin-wave interactions are very important and destroy the long-range order of the ground state, as was already apparent from (6.12). For the classical ferromagnet (3.2), to which the present model maps, this corresponds to the absence of long-range order in $D = 2$ and is known as the Hohenberg-Mermin-Wagner theorem.

19.4.3 6.3 The classical XY chain and an 0(2) quantum rotor

We will consider the $D = 1, N = 2$ classical ferromagnet; this is also referred to as the XY ferromagnet. We generalize (5.22) and (5.23) to $N = 2$ by replacing σ_ℓ^z by a twocomponent unit-length variable $\mathbf{n}_\ell$. This modifies (5.22) to

$$\mathcal{Z} = \prod_\ell \int D\mathbf{n}_i \delta\left(\mathbf{n}_\ell^2 - 1\right) \exp(-H). \tag{6.13}$$

For H we modify (5.23) to

$$H = -K \sum_{\ell=1}^{M_\tau} \mathbf{n}_\ell \cdot \mathbf{n}_{\ell+1} - \sum_{\ell=1}^{M_\tau} \mathbf{h} \cdot \mathbf{n}_\ell, \tag{6.14}$$

where, as in the Ising case, we have added a uniform field $\mathbf{h} = (h, 0)$. It is convenient to parameterize the unit-length classical spins, $\mathbf{n}_\ell$, by

$$\mathbf{n}_\ell = (\cos\theta_\ell, \sin\theta_\ell), \tag{6.15}$$

where the continuous angular variables, θ_ℓ, run from 0 to 2π. In these variables, H takes the form

$$H = -K \sum_{\ell=1}^{M_\tau} \cos(\theta_\ell - \theta_{\ell+1}) - h \sum_{\ell=1}^{M_\tau} \cos\theta_\ell, \tag{6.16}$$

and the partition function is

$$\mathcal{Z} = \int_0^{2\pi} \prod_{\ell=1}^{M_\tau} \frac{d\theta_\ell}{2\pi} \exp(-H) \tag{6.17}$$

We again assume periodic boundary conditions with $\theta_{M_\tau+1} \equiv \theta_1$. Note that in zero field, H remains invariant if all the spins are rotated by the same angle $\phi, \theta_\ell \to \theta_\ell + \phi$, and so our results will not depend upon the particular orientation chosen for $\mathbf{h}$. The partition function can be evaluated by transfer matrix methods [144,253] quite similar to those used for the Ising chain. Although we will not use such a method to obtain our results, we nevertheless describe the main steps for completeness. First write $\mathcal{Z}$ in the form

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int_0^{2\pi} \prod_{i=1}^{M_\tau} \frac{d\theta_\ell}{2\pi} \langle\theta_1|\hat{T}|\theta_2\rangle \langle\theta_2|\hat{T}|\theta_3\rangle \cdots \langle\theta_{M_\tau}|\hat{T}|\theta_1\rangle \\ &= \mathrm{Tr}\, \hat{T}_\tau^M \end{aligned} \tag{6.18}$$

where the symmetric transfer matrix operator $\hat{T}$ is defined by

$$\langle\theta|\hat{T}|\theta'\rangle = \exp\left(K\cos(\theta - \theta') + \frac{h}{2}(\cos\theta + \cos\theta')\right), \tag{6.19}$$

and the trace is clearly over continuous angular variable θ. As in the Ising case, we have to diagonalize the transfer matrix $\hat{T}$ by solving the eigenvalue equation,

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\theta'}{2\pi} \langle\theta|\hat{T}\,|\theta'\rangle\, \Psi_\mu\,(\theta') = \lambda_\mu \Psi_\mu(\theta) \tag{6.20}$$

for the eigenfunctions $\Psi_\mu(\theta)$ (with $\Psi_\mu(\theta+2\pi) = \Psi_\mu(\theta)$) and corresponding eigenvalues λ_μ. Then the partition function $\mathcal{Z}$ is simply

$$\mathcal{Z} = \sum_\mu \lambda_\mu^{M_\tau}, \tag{6.21}$$

where the sum extends over the infinite number of eigenvalues λ_μ. The solution of (6.20) is quite involved, and the present approach is a rather convoluted method of obtaining the universal properties of H.

Instead, it is useful to approach the problem with a little physical insight and take the scaling limit at the earliest possible stage. We anticipate, from our experience with the Ising model, that the universal scaling behavior will emerge at large values of K. For this case, θ_ℓ is not expected to vary much from one site to the next, suggesting that it should be useful to expand in terms of gradients of θ_ℓ. So we define a continuous coordinate $\tau = \ell a$, where a is the lattice spacing, and the label τ anticipates its eventual interpretation as the imaginary time coordinate of a quantum problem. Then, to lowest order in the gradients of the function $\theta(\tau = \ell a) \equiv \theta_\ell$, the Hamiltonian H takes the continuum form H_c :

$$H_c[\theta(\tau)] = \int_0^{L_\tau} d\tau \left[\frac{\xi}{4}\left(\frac{d\theta(\tau)}{d\tau}\right)^2 - \tilde{h}\cos\theta(\tau)\right] \tag{6.22}$$

where

$$\xi = 2Ka, \quad \tilde{h} = \frac{h}{a} \tag{6.23}$$

and as before $L_\tau = M_\tau a$. The coefficient of the gradient squared term is clearly a length (along the time direction) and we have written this length in terms of the symbol ξ : the parameterization anticipates some of our subsequent results where we see that ξ is the $h = 0$ correlation length of an infinite XY chain. With this new form of H, the partition function becomes a functional integral

$$\mathcal{Z}_c = \sum_{p=-\infty}^{\infty} \int_{\theta(L_\tau)=\theta(0)+2\pi p} \mathcal{D}\theta(\tau) \exp\left(-H_c[\theta(\tau)]\right) \tag{6.24}$$

The integral is taken over all functions $\theta(\tau)$ that satisfy the specified boundary conditions. As we can continuously follow the value of θ from $\tau = 0$ to $\tau = L_\tau$, its actual value, and not just the angle modulo 2π, becomes significant; so we allow for an overall phase winding by $2\pi p$ in the boundary conditions. This boundary condition is the only remnant of the periodicity of the original lattice problem as $\theta(\tau)$ is allowed to assume all real values. We have also absorbed an overall normalization factor into the definition of the functional integral, and we will therefore not keep track of additive nonuniversal constant contributions to the free energy, such as E_0 of Section 5.5.

We now assert that $\mathcal{Z}_c$ and H_c are the universal scaling theories of H and $\mathcal{Z}$ in (6.16) and (6.17). Hence if we started with a different microscopic model, its universal properties would also be described by $\mathcal{Z}_c$, with the only change being in the values of ξ and $\tilde{h}$. For instance, if we had a Hamiltonian like (6.16), but with j th neighbor interactions K_j, its continuum limit would also be H_c, with the same value for $\tilde{h}$, but ξ modified to

$$\xi = 2a \sum_{j=1}^{\infty} K_j j^2. \tag{6.25}$$

This continuum limit is valid for all models in which the summation over j in (6.25) converges. The universality of H_c also applies to models in which the constraint $\mathbf{n}_i^2 = 1$ is not

imposed rigidly and fluctuations in the amplitude of $\mathbf{n}_i$ are allowed about their mean value. The prescription for determining the input value of ξ is, however, still very simple: set the magnitude of $\mathbf{n}_i$ to its optimum value and measure the energy change of a uniform twist. Corrections due to the fluctuations in the magnitude of $\mathbf{n}_i$ about this optimum value will not modify the universal scaling theory (6.23).

Before turning to an evaluation of $\mathcal{Z}_c$ and its associated correlators, let us describe the scaling forms expected in the universal theory. These can be deduced by simple dimensional analysis. In the present case ξ, L_τ, and $\tilde{h}$ are the large lengths of the theory, and we simply make the appropriate dimensionless combinations. We thus have for the free energy $\mathcal{F} = -\left(\ln \mathcal{Z}_c\right)/L_\tau$ and the two-point correlator:

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= \frac{1}{L_\tau}\Phi_{\mathcal{F}}\left(\frac{L_\tau}{\xi}, \tilde{h}L_\tau\right), \\ \langle \mathbf{n}(\tau)\cdot\mathbf{n}(0)\rangle &= \Phi_n\left(\frac{\tau}{L_\tau}, \frac{L_\tau}{\xi}, \tilde{h}L_\tau\right), \end{aligned} \tag{6.26}$$

where $\Phi_{\mathcal{F}}$ and Φ_n are universal functions, portions of which are determined explicitly below.

Let us evaluate $\mathcal{Z}_c$ in zero field ($\tilde{h} = 0$). To satisfy the boundary conditions let us decompose

$$\theta(\tau) = \frac{2\pi p\tau}{L_\tau} + \theta'(\tau) \tag{6.27}$$

where $\theta'(\tau)$ satisfies periodic boundary conditions $\theta'\left(L_\tau\right) = \theta'(0)$. Inserting this into (6.22) we find that the cross term between the two pieces of $\theta(\tau)$ vanishes because of the periodic boundary conditions on θ', and (6.24) becomes

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_c(\tilde{h}=0) = &\left(\sum_{p=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\pi^2 p^2 \xi}{L_\tau}\right)\right) \\ &\times \int_{\theta'(L_\tau)=\theta'(0)} \mathcal{D}\theta'(\tau) \exp\left(-\frac{\xi}{4}\int_0^{L_\tau} d\tau \left(\frac{d\theta'}{d\tau}\right)^2\right) \end{aligned} \tag{6.28}$$

Now note that the last functional integral is simply the familiar Feynman path integral for the amplitude of a single quantum mechanical free particle, of mass $\xi/2$ with coordinate θ', to return to its starting position after imaginary time L_τ. Using the standard expression for this we find finally

$$\mathcal{Z}_c(\tilde{h}=0) = (2\pi)\left(\frac{\xi}{4\pi L_\tau}\right)^{1/2} A\left(\pi\xi/L_\tau\right) \tag{6.29}$$

where the factor of 2π comes from the integral over $\theta'(0)$, and $A(y)$ is the elliptic theta function defined by

$$A(y) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} e^{-\pi p^2 y} \tag{6.30}$$

This result is clearly consistent with the scaling form for the free energy density $\mathcal{F} = -\left(\ln \mathcal{Z}_c\right)/L_\tau$ in (6.26).

Let us push the analogy with the quantum mechanics of a particle a bit further and complete the quantum-classical mapping by obtaining an explicit expression for the quantum Hamiltonian, H_Q, which describes the scaling limit. Note that $\mathcal{Z}_c$ in (6.24), with the summation over p included, can be interpreted as the Feynman path integral of a particle constrained to move on a circle of unit radius; the angular coordinate of the particle is θ, and p represents the number of times the particle winds around the circle in its motion from imaginary time $\tau = 0$ to

$\tau = L_\tau$. The term proportional to $\tilde{h}$ is then a potential energy term that preferentially locates the particle at $\theta = 0$. The Hamiltonian of this quantum particle is then

$$H_Q = -\Delta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \tilde{h} \cos\theta \tag{6.31}$$

where, as we will see shortly, Δ is defined as in the Ising case to be the gap of H_Q in zero external field. As the mass of the quantum particle is $1/(2\Delta)$, we have by comparing with (6.22)

$$\Delta = \frac{1}{\xi}. \tag{6.32}$$

This is precisely of the form (5.49), and it is another realization of the fact that the gap of the quantum model is equal to the correlation "length" of the classical model along the imaginary time direction. For some of our subsequent discussion it is useful to express H_Q solely in terms of quantum operators. Let $\hat{\mathbf{n}}$ be the Heisenberg operator corresponding to n. Let us also define $\hat{L}$ as the angular momentum operator of the rotor:

$$\hat{L} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \theta}. \tag{6.33}$$

Then we have the commutation relation

$$\left[\hat{L}, \hat{n}_\alpha\right] = i \epsilon_{\alpha\beta} \hat{n}_\beta, \tag{6.34}$$

where α, β extend over the two coordinate axes, x, y in the spin plane, and $\epsilon_{xy} = -\epsilon_{yx} = 1$, with other components zero. These are precisely the $N = 2$ case of the commutation relations following from (1.17) and (1.20). The Hamiltonian H_Q is clearly

$$H_Q = \Delta \hat{L}^2 - \tilde{\mathbf{h}} \cdot \hat{\mathbf{n}}, \tag{6.35}$$

which is simply the quantum rotor model (1.22) in the presence of field $\tilde{\mathbf{h}}, 1/(2\Delta)$ is the moment of inertia of the rotor, and commutation relation (6.34) is the $N = 2$ analog of (1.21). We have established the needed result: the scaling limit of the $D = 1$ classical XY ferromagnet is given exactly by the Hamiltonian of a single O(2) quantum rotor.

The Hamiltonian H_Q is related to the transfer matrix $\hat{T}$ (in (6.19)) of the lattice XY model by a relationship identical to that found in (5.47). By a gradient expansion of (6.19) the reader can verify that

$$\hat{T} \approx \exp\left(-a H_Q\right) \tag{6.36}$$

to leading order in the lattice spacing a. So again, the transfer matrix "evolves" the system by an imaginary time a.

We can use the quantum-classical mapping and obtain explicit expressions for the universal scaling functions of the classical problem in (6.26). First, using the mapping (2.5) $T = 1/L_\tau$, let us write down the scaling forms (6.26) in the quantum language:

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= T \Phi_{\mathcal{F}} \left(\frac{\Delta}{T}, \frac{\tilde{h}}{T} \right), \\ \langle \mathbf{n}(\tau) \cdot \mathbf{n}(0) \rangle &= \Phi_n \left(T\tau, \frac{\Delta}{T}, \frac{\tilde{h}}{T} \right). \end{aligned} \tag{6.37}$$

We see here a structure that was used in (5.55), and which is used throughout the book. We characterize the universal properties by the "small" energy scales $\Delta, \tilde{h}$ (these are the analogs of the "large" length scales of the corresponding classical problem, while the nonuniversal behavior at "small" length scales in the classical system maps onto highenergy physics in the quantum system, which is not of interest here). These "small" energy

scales then appear in universal scaling functions of dimensionless ratio of these energies with the physical temperature, T.

Let us turn to evaluation of the scaling functions. The eigenstates, $\psi_\mu(\theta)$, and eigenvalues, ϵ_μ, of H_Q are determined by solving the Schrödinger equation

$$H_Q \psi_\mu(\theta) = \epsilon_\mu \psi_\mu(\theta) \tag{6.38}$$

subject to the boundary condition $\psi_\mu(0) = \psi_\mu(2\pi)$. The equation (6.38) can be considered as the continuum scaling limit of the eigenvalue equation (6.20), with the correspondence in (6.36) and $\lambda_\mu = \exp(-a\epsilon_\mu)$. The continuum limit partition function $\mathcal{Z}_c$ can be expressed directly in terms of H_Q :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_c &= \mathrm{Tr} \exp(-H_Q/T) \\ &= \sum_\mu \exp(-\epsilon_\mu/T), \end{aligned} \tag{6.39}$$

where $T = 1/L_\tau$. The two-point correlator of $\hat{n}$ can also be expressed in the quantum language

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{n}(\tau) \cdot \mathbf{n}(0) \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}_c} \mathrm{Tr} \left(e^{-H_Q/T} e^{H_Q \tau} \hat{\mathbf{n}} e^{-H_Q \tau} \cdot \hat{\mathbf{n}} \right) \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}_c} \sum_{\mu,\nu} \left| \langle \mu | \hat{\mathbf{n}} | \nu \right\rangle |^2 e^{-\epsilon_\mu/T} e^{-(\epsilon_\nu - \epsilon_\mu)\tau}, \end{aligned} \tag{6.40}$$

where the summation over μ, ν extends over all the eigenstates of H_Q, and we have assumed $\tau > 0$.

The solution of (6.38), combined with (6.39) and (6.40), provides the complete solution of the universal scaling properties of the classical XY chain. An elementary solution of the eigenvalue equation (6.38) is only possible at $\tilde{h} = 0$, to which we restrict our attention from now on. In zero field, the eigenstates are $\psi_m(\theta) \propto e^{im\theta}$, where m is an arbitrary integer, and the corresponding eigenvalues are Δm^2 (these are the states of (1.23)). The ground state has zero energy ($m = 0$), and, as promised, the gap to the lowest excited states ($m = \pm 1$) is Δ. We can therefore evaluate the partition function

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_c(\tilde{h} = 0) &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta m^2}{T} \right) \\ &= A(\Delta/\pi T) \end{aligned} \tag{6.41}$$

a result that satisfies (6.37); the function $A(y)$ was defined in (6.30). If we compare this with (6.29), and use (6.32) and (5.49), the equivalence of the two expressions for $\mathcal{Z}_c$ is not immediately obvious. However, equality can be established by use of the following inversion identity, which the reader is invited to establish as a simple application of the Poisson summation formula:

$$A(y) = \frac{A(1/y)}{\sqrt{y}}. \tag{6.42}$$

In terms of the original classical model, the expression (6.29) for $\mathcal{Z}_c$ is useful for large ξ (or large values of K, corresponding to a low classical "temperature," which has been absorbed into the definition of K) when its series converges rapidly; conversely the dual expression (6.41) is most useful for small ξ (or small K and high classical "temperatures").

Let us also discuss the form of the correlation functions at $\tilde{h} = 0$. Recalling (6.15), and the wavefunction $\psi_m(\theta) \propto e^{im\theta}$, we have the very simple matrix element

$$\left| \langle m | \hat{\mathbf{n}} | m+1 \rangle \right|^2 = 1, \tag{6.43}$$

and all others vanish; the correlation function follows simply from (6.40), and it is clear that the result agrees with (6.37). In particular, at $T = 0$ or $L_\tau = \infty$ we have

$$\langle \mathbf{n}(\tau) \cdot \mathbf{n}(0) \rangle = e^{-\Delta|\tau|}, \tag{6.44}$$

which establishes, as in the Ising chain, the inverse of the gap Δ as the correlation length of the classical chain.

19.4.4 6.4 The classical Heisenberg chain and an 0(3) quantum rotor

We now generalize the results of the previous section to the $D = 1, N = 3$ case. The $N = 3$ classical ferromagnet is also known as the classical Heisenberg chain. The partition function is still given by (6.13) and the classical Hamiltonian by (6.14), with the only change being that $\mathbf{n}$ is now a three-component unit vector. Taking its continuum limit as for $N = 2$, we replace (6.22) and (6.24) by the partition function

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_c &= \int \mathcal{D}\mathbf{n}(\tau) \delta\left(\mathbf{n}^2 - 1\right) \exp\left(-H_c[\mathbf{n}(\tau)]\right), \\ H_c[\mathbf{n}(\tau)] &= \int_0^{L_\tau} d\tau \left[\frac{(N-1)\xi}{4} \left(\frac{d\mathbf{n}(\tau)}{d\tau} \right)^2 - \tilde{\mathbf{h}} \cdot \mathbf{n} \right], \end{aligned} \tag{6.45}$$

with $\mathbf{n}(0) = \mathbf{n}(L_\tau)$; now $\xi = 2Ka/(N-1)$ and $\tilde{\mathbf{h}} = \mathbf{h}/a$ as in (6.23). We have chosen the definition of ξ by anticipating a later computation in which ξ will be seen to be the correlation length. We only consider the case $N = 3$ in this subsection and have quoted, without proof, the form for general N; note that (6.45) agrees with (6.22) for $N = 2$. Unlike (6.22), it is not possible to evaluate the partition function (6.45) in this form. Recall that for the $N = 2$ case of (6.22) we had a simple angular parameterization in which H became purely quadratic in the angular variable. One could parameterize the three-component $\mathbf{n}$ using spherical coordinates, but the resulting H is not simply quadratic.

Further progress toward the evaluation of $\mathcal{Z}_c$ can, however, be made after the quantum-classical mapping. To do this, note, as in (6.28), that the functional integral in (6.45) can be interpreted as the imaginary-time Feynman path integral for a particle moving in a threedimensional space with coordinate $\mathbf{n}$. Then the term with $(\partial\mathbf{n}/\partial\tau)^2$ is its kinetic energy and its mass is $1/\xi$, and the term proportional to $\tilde{\mathbf{h}}$ is like a "gravitational potential energy." The constraint that $\mathbf{n}^2 = 1$ may be viewed as a very strong potential that prefers that the particle move on the surface of a unit sphere. We can therefore perform the quantum-classical mapping simply by writing down the Schrödinger Hamiltonian, H_Q, for this particle. The
restriction that the motion take place on the surface of a sphere simply means that the radial kinetic energy term of the particle should be dropped. The resulting H_Q generalizes (6.35) to $N = 3$:

$$H_Q = \frac{\Delta}{2} \hat{\mathbf{L}}^2 - \tilde{\mathbf{h}} \cdot \mathbf{n}, \tag{6.46}$$

where the angular momentum operator $\hat{\mathbf{L}}$ has three components (in general it has $N(N-1)/2$ components); again this is simply the $N = 3$ single rotor model H_K in (1.22) in the presence of a field $\tilde{\mathbf{h}}$. The operators $\hat{\mathbf{L}}$ and $\hat{\mathbf{n}}$ obey the commutation relations in (1.21). The parameter Δ is again the energy gap at $\tilde{\mathbf{h}} = 0$, as we will see below, and is given by $\Delta = 1/\xi$, as in (6.32). If we determine all the eigenvalues ϵ_μ of H_Q, then the explicit expression for $\mathcal{Z}_c$ is given by (6.39). Determination of the eigenvalues of H_Q can, for instance, be done by solving the Schrödinger differential equation for a wavefunction $\psi_\mu(\mathbf{n})$ on the surface of a unit sphere. The Hamiltonian in Schrödinger's equation is given by H_Q, with $\hat{\mathbf{L}}$ a differential operator:

$$L_\alpha = -i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta \frac{\partial}{\partial n_\gamma}. \tag{6.47}$$

In summary, the complete solution of the classical partition function $\mathcal{Z}_c$ is given by mapping the problem to the dynamics of an O(3) quantum rotor with Hamiltonian H_Q defined by Equations (2.69), (1.19), and (2.70), where the value of $\mathcal{Z}_c$ is given by (6.39).

We conclude this section by explicitly determining the eigenvalues for $\tilde{\mathbf{h}} = 0$. In this case, it is evident that the eigenfunctions ψ_μ are simply the spherical harmonics, and the eigenvalues are

$$(\Delta/2)\ell(\ell+1), \quad \ell = 0, 1, 2...\infty \tag{6.48}$$

with degeneracy $2\ell + 1$ (as in (1.24)), so that

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_c(\tilde{\mathbf{h}} = 0) &= \mathrm{Tr}\, e^{-H_Q/T} \\ &= \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \exp\left(-\frac{\Delta}{2T}\ell(\ell+1)\right), \end{aligned} \tag{6.49}$$

replacing (6.41), and as before $T = 1/L_\tau$. The ground state is the nondegenerate $\ell = 0$ state, and it can be checked that the energy gap is Δ. The correlations continue to obey (6.44), and so there is no long-range order in the classical Heisenberg chain, and the correlation length $= 1/\Delta$.

19.4.5 6.5 Mapping to classical field theories

Continuing our analysis parallel to that of the Ising model in Section 5.6, here we apply the result of Sections 6.3 and 6.4 to obtain a representation of the original d-dimensional quantum rotor model (6.1) as a classical statistical mechanics model in D dimensions.

Here our analysis is actually simpler than that in Section 5.6 because we can keep the imaginary time coordinate τ continuous at all stages. For the Ising model, we were forced to discretize time into M_τ steps of size a : this is because the Ising spins could evolve only in discrete steps. Here, we are dealing with continuous spin variables which can evolve in continuous time, and so the limit $a \to 0$ can be taken at the outset.

As in Section 5.6, we begin with the d-dimensional quantum rotor model, and then apply the results of Sections 6.3 and 6.4 independently to the quantum rotor on each site i. In particular, using the equivalence between (6.22) and (6.31) for $N = 2$, and that between (6.45) and (6.46) for general N, we can now write

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \mathrm{Tr} \exp\left(-H_R/T\right) \\ &= \prod_i \int \mathcal{D}\mathbf{n}_i(\tau) \delta\left(\mathbf{n}_i^2(\tau) - 1\right) \exp\left(-\mathcal{S}_n\right) \\ \mathcal{S}_n &= \int_0^{1/T} d\tau \left[\frac{1}{2J\tilde{g}} \sum_i \left(\frac{d\mathbf{n}_i(\tau)}{d\tau}\right)^2 - J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j\right], \end{aligned} \tag{6.50}$$

along with the periodic boundary conditions $\mathbf{n}_i(1/T) = \mathbf{n}_i(0)$. This expression is of the needed form: it involves a summation over the orientation of a "classical" $O(N)$ spin located on a $D+1$-dimensional spacetime, with the temporal direction having the form of a circle of circumference $1/T$, i.e. the spacetime has the topology of a cylinder. After discretizing the time direction, it takes the form of the model (3.2) considered in Chapter 3, although we will not need to take that step here. A complementary mapping is obtained by taking the spatial continuum limit of (6.50): then we obtain the D-dimensional $O(N)$ nonlinear sigma model in (2.12), with c given in (6.11) and the coupling g given by

$$g = N\sqrt{\tilde{g}} a^{d-1}. \tag{6.51}$$

Finally, we can apply the arguments of Chapter 3 to motivate the D-dimensional model of the field $\phi_\alpha (\alpha = 1...N)$ given by (2.11) or (3.25). Just as was the case in Chapters 3 and 4 , the quantum field theory in (2.11) will be the most convenient formulation to understand the behavior of the quantum Ising and rotor models across the quantum critical point.

19.4.6 6.6 Spectrum of quantum field theory

We have finally assembled all ingredients to describe the quantum phase transition in the quantum Ising and rotor models. We have argued that the quantum field theory (2.11) completely describes all low energy properties in the vicinity of the quantum critical point: in particular it captures the excitations of both phases and of the critical point.

Having used the classical analysis of Chapters 3 and 4 to motivate the "soft-spin" ϕ_α continuum formulation in (2.11), let us now work backwards from this classical theory to a Hamiltonian description in terms of a continuum quantum model. This will be a convenient way of describing the ground state and its excitations. Just as was the case for the classical model, we can analyze the continuum quantum model perturbatively in powers of the coupling u. As argued in Chapter 4, we can expect this perturbative computation to fail at the quantum critical point for $D < 4$, and we will then have to invoke the renormalization group analysis for a complete picture. However, in this section we will be satisfied by the mean-field description at lowest order in u : as we saw in Chapter 3, this gives an adequate description of both phases and of the critical point, failing mainly in the values of the critical exponents for $D < 4$.

Applying the arguments used to obtain (6.50) in reverse, we conclude that (2.11) is equivalent to the continuum quantum model with the Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} \left[\pi_\alpha^2 + c^2 \left(\nabla_x \phi_\alpha \right)^2 + r \phi_\alpha^2(x) \right] + \frac{u}{4!} \left(\phi_\alpha^2(x) \right)^2 \right\} \tag{6.52}$$

Here $\pi_\alpha(x,t)$ is the canonical momentum to the field ϕ_α, and they therefore satisfy the equal-time commutation relations

$$\left[\phi_\alpha(x), \pi_\beta\left(x'\right) \right] = i \delta_{\alpha\beta} \delta\left(x - x'\right) \tag{6.53}$$

The remainder of this section analyzes the theory defined by (6.52) and (6.53), to leading order in u. Our analysis is the quantum analog of the classical considerations in Section 3.2.

6.6.1 Paramagnet

First, let us consider the paramagnetic phase, $r > 0$. The effective potential has a minimum near $\phi_\alpha = 0$, and so the low-lying excitations are small fluctuations of ϕ_α about this minimum. For these, we can ignore the quartic u term. Then (6.52) becomes a harmonic theory, which we can diagonalize into normal modes just as we did earlier for (6.7). Now the normal mode expansion in terms of harmonic oscillator operators is

$$\begin{aligned} \phi_\alpha(x) &= \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon_k}} \left(a_\alpha(k) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} + a_\alpha^\dagger(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right) \\ \pi_\alpha(x) &= -i \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \sqrt{\frac{\varepsilon_k}{2}} \left(a_\alpha(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} - a_\alpha^\dagger(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right) \end{aligned} \tag{6.54}$$

where the creation and annihilation operators satisfy the analog of the commutation relations in (6.9):

$$\begin{aligned} \left[a_\alpha(\vec{k}), a_\beta^\dagger\left(\vec{k}'\right) \right] &= \delta_{\alpha\beta} (2\pi)^d \delta^d\left(\vec{k} - \vec{k}'\right) \\ \left[a_\alpha(\vec{k}), a_\beta\left(\vec{k}'\right) \right] &= 0 \end{aligned} \tag{6.55}$$

Again, these commutation relations ensure that (6.53) is obeyed, and the Hamiltonian is just the sum of harmonic oscillators as in (6.10):

$$\mathcal{H} = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \varepsilon_k \left[a_\alpha^\dagger(\vec{k}) a_\alpha(\vec{k}) + 1/2 \right] \tag{6.56}$$

The energy of these normal modes is

$$\varepsilon_k = \left(c^2k^2 + r\right)^{1/2}. \tag{6.57}$$

So our main result is that the low-lying excitations of the paramagnetic phase consist of N particles, which transform under the fundamental representation of O(N). This spectrum is seen to be in perfect correspondence with earlier results from the $g \gg 1$ expansions. For the $N = 1$ case, the particle in Section 5.2.1 is equivalent to the present excitations: both are created by the action of the order parameter $\phi_\alpha \sim \hat{\sigma}^z$ on the ground state. For $N > 1$, we have the N-fold degenerate particles discussed in Section 6.1.

The energy gap above the paramagnetic state, from (6.57), is $\Delta = \sqrt{r}$. Unlike our previous $g \gg 1$ analysis, we can now follow the evolution of this gap all the way up to the quantum critical point at $r = 0$. This gap vanishes at the critical point as in (1.1), thus identifying the mean-field exponent $zv = 1/2$. Recall that we noted earlier in Section 2.1 that the quantum Ising and rotor models have dynamic exponent $z = 1$.

6.6.2 Quantum critical point

Right at the critical point $r = 0$, we have our first result for the nature of the excitation spectrum: there are N particles, all dispersing as

$$\varepsilon_k = ck. \tag{6.58}$$

The linear dispersion is consistent with dynamic exponent $z = 1$. It should be contrasted with the small momentum $\sim k^2$ dispersion of particles in the paramagnetic phase in (6.57). We see in Chapter 7 that the particles are not stable excitations of the critical point for $D < 4$: the strong interactions from the quartic coupling u make them susceptible to decay into multiple lower energy excitations, and the quasiparticle residue Z is equal to zero at the quantum critical point. In contrast, the particles in (6.57) are stable in the paramagnetic phase, with a nonzero Z.

6.6.3 Magnetic order

For $r < 0$, just as in Section 3.2, the potential in (6.52) is minimized at $\phi_\alpha = N_0\delta_{\alpha,1}$, where N_0 was given in (3.23)

$$N_0 = \sqrt{\frac{-6r}{u}}. \tag{6.59}$$

We have arbitrarily chosen the magnetic order oriented along the $\alpha = 1$ direction, without loss of generality. Now let us write

$$\phi_\alpha(x) = N_0\delta_{\alpha,1} + \tilde{\phi}_\alpha(x), \tag{6.60}$$

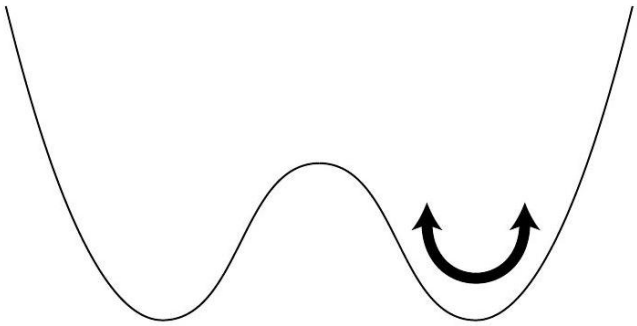


Fig. 6.1 The longitudinal mode corresponding to the oscillations of ϕ about the nonzero minimum value. There are also $N - 1$ gapless transverse modes which move orthogonally to the plane of the page which are not shown.

and expand the Hamiltonian in (6.52) to quadratic order in the $\tilde{\phi}_\alpha$. A straightforward computation yields

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\int d^d x \left\{ \sum_{\alpha=1}^{N} \left(\pi_\alpha^2 + c^2 \left(\nabla_x \tilde{\phi}_\alpha \right)^2 \right) + 2|r|\tilde{\phi}_1^2 \right\}. \tag{6.61}$$

We can now quantize just as in Section 6.6.1, and find two types of excitation:

$$\begin{aligned} \varepsilon_k &= ck, \quad N-1 \text{ particles}, \\ \varepsilon_k &= \left(c^2 k^2 + 2|r| \right)^{1/2}, \quad 1 \text{ particle}. \end{aligned} \tag{6.62}$$

The gapless $N-1$ particles are easy to identify: they are clearly the spin waves we met in Section 6.2 in (6.11).

For $N > 1$, the single particle with energy gap $\sqrt{2|r|}$ is not one we have met before. It corresponds to small longitudinal oscillations of the ϕ_1 field about the minimum at $\phi_1 = N_0$, see Fig. 6.1. It is the analog of what is known in particle theory literature as the Higgs particle. In general, this Higgs particle can decay into multiple lower-energy spin waves. It has been argued that such decay processes dominate for $d < 3$, and the Higgs particle is therefore not a stable excitation. However, in $d = 3$, the Higgs is stable; indeed neutron scattering experiments [414] on $TlCuCl_3$ have observed the Higgs excitation [430], see Fig. 6.2.

For $N = 1$, we have only the particle excitation with the energy gap $\sqrt{2|r|}$. For $d > 1$, we claim this is the same as the low-lying particle excitation found in Section 5.3.1 in the small- g expansion. In the latter approach, the excitation was a "bubble" of a down spin moving in a ferromagnetic background of up spins. In the present field-theoretical analysis we have fluctuations of ϕ_1 about N_0, which also contribute to decrease in the local ferromagnetic moment.

Finally, what about the case $N = 1, d = 1$? We found in the small- g expansion in Section 5.3.2 that the stable excitations were domain walls or "kinks" that interpolated between the ground states with magnetization $\pm N_0$. Here, such a domain wall involves interpolating ϕ_1 between the minima in the effective potential at $\pm N_0$ over the maximum at $\phi_1 = 0$, see Fig. 6.3. This domain wall is also a local minimum of the potential in the

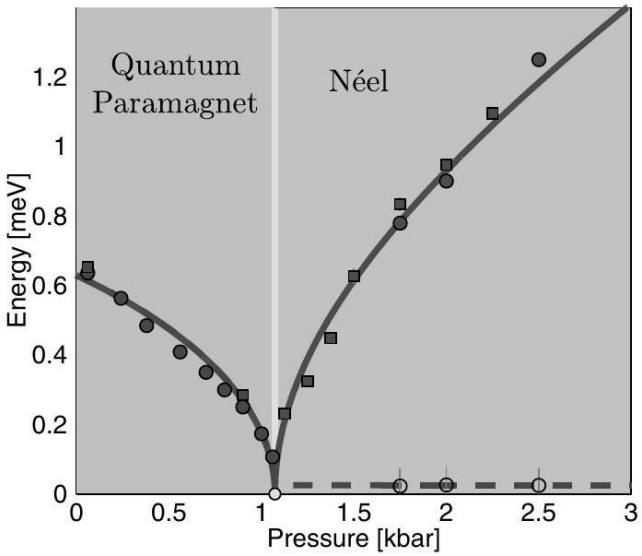


Fig. 6.2 From Ref. [414]. Measurements of the excitation energies in $TlCuCl_3$ across the quantum critical point induced by applied pressure (horizontal axis). This transition is described by the 0(3) quantum rotor model in $d = 3$. Below the critical pressure, we are in the paramagnetic phase, and the three quasiparticle modes are shown by the symbols to the left of the critical pressure. Above the critical pressure, in the magnetically ordered phase, the two spin wave modes are shown by the symbols at zero energy. There is also an additional Higgs mode shown by the nonzero energy symbols to the right of the critical pressure. The ratio of the energy of the Higgs mode to the triplet mode on the paramagnetic side is close to $\sqrt{2}$, as predicted [430] by the ratio of (6.57) and (6.62).

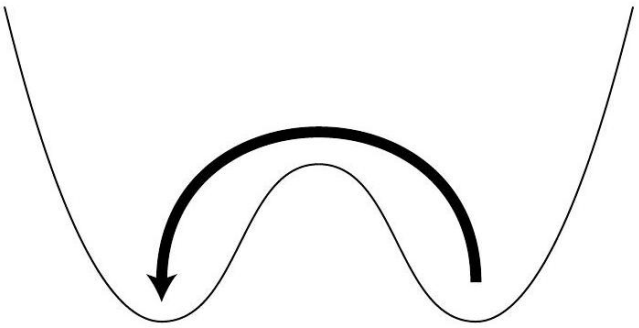


Fig. 6.3 A domain wall between two Ising ferromagnetic states interpolates from one minimum of the effective potential to the other.

Hamiltonian but with a space-dependent $\phi_1(x)$. Indeed, taking the variational derivative of (6.52) with respect to variations in $\phi_1(x)$, we obtain the saddle-point equation

$$-\partial_x^2\phi_1 - |r|\phi_1 + u\phi_1^3/6 = 0. \tag{6.63}$$

This equation has the usual solutions $\phi_1 = \pm N_0$, but also the space-dependent solution

$$\phi_1(x) = \pm N_0 \tanh\left((x - x_0)\sqrt{|r|}/2\right), \tag{6.64}$$

where x_0 is abitrary. This is the domain wall centered at $x = x_0$. Quantization of the motion of x_0 leads to the domain wall particle. The Higgs particle of small ϕ_1 oscillations about $\pm N_0$ is evidently unstable to decay into a pair of domain wall particles: we discussed this phenomenon in Section 5.3.2. We study these domain walls more completely in Chapter 10, where we will find that they are fermions, and provide a complete description of the transition into the paramagnetic state.

Exercises

6.1 Establish the connection between the quantum rotor model of Section 1.4.2, and the spin ladder model described in Section 1.4.3. Note that the matrix elements of $\mathbf{n}_i$ in the angular momentum eigenstates are equal to those of the position operator between the spherical harmonics. Determine the spectrum of its angular momentum $\ell = 1$ excitations to leading order in g. By mapping this spectrum to that of the spin ladder, determine suitable values of K and g.

6.2 $O(2)$ rotors with long-range interactions: An array of charged superconducting dots at the sites i (with positions r_i) of a d-dimensional cubic lattice is described by the Hamiltonian

$$H = \sum_i \frac{\hat{n}_i^2}{2C} + \sum_{i<j} \hat{n}_i\hat{n}_j \frac{e^{*2}}{|r_i - r_j|} - J\sum_{\langle\alpha\alpha'\rangle} \cos\left(\hat{\phi}_i - \hat{\phi}_j\right), \tag{6.65}$$

where $\hat{n}_i$ is the number operator for Cooper pairs on dot i (each Cooper pair has charge $e^* = 2e$) , $\hat{\phi}_i$ is the conjugate phase operators, and the only nonvanishing commutation relation is

$$\left[\hat{\phi}_i, \hat{n}_j\right] = i\delta_{\alpha\alpha'}. \tag{6.66}$$

Assume we are in the large J superconducting phase where the phases are all aligned at $\hat{\phi}_i = 0$ (say). Obtain the Heisenberg equations of motion for $\hat{\phi}_i$ and $\hat{n}_i$, and linearize them for small fluctuations about the ground state. By determining the normal mode spectrum of these equations, obtain the long-wavelength form of the "plasmon" oscillations in $d = 1, 2, 3$.

6.3 Consider the two-particle sector of the quasiparticle excitations of the paramagnetic state described in Section 6.6.1. The particles have a two-body interaction proportional to u. Compute the matrix elements of this interaction $\langle k_1, \alpha_1| u |k_2, \alpha_2\rangle$. Set up the two-body scattering problem, and discuss qualitative features of the low momentum scattering amplitude in $d = 1, 2, 3$. Compare your results with those obtained in the $1/g$ expansion of the Ising model in Exercise 5.5.2.

19.5 Correlations, susceptibilities, and the quantum critical point

We have so far described our quantum phases and critical points in terms of the wavefunctions and energies of the eigenstates of the Hamiltonian. However, as we saw in our treatment of D-dimensional classical statistical mechanics in Chapters 3 and 4, a more subtle and complete characterization is obtained by considering correlation functions of various observable operators. These correlation functions are also amenable to a Feynman graph expansion and the renormalization group transformation, which was crucial in our full treatment of the classical critical point. This chapter considers correlation functions of the d-dimensional quantum model, and applies them to obtain an improved understanding of the quantum phases and the quantum critical point.

Section 5.5.3 has already presented a detailed description of the connection between the correlation functions of the $D = 1$ classical Ising chain and the single-site (i.e. $d = 0$) quantum Ising model. This mapping is immediately extended to the general D case, following the reasoning in Sections 5.6 and 6.5. From this we obtain the fundamental result that the two-point correlation function, C, of ϕ_α in (3.39) of the D-dimensional classical field theory (2.11) is precisely the same as the time-ordered correlation function of the operator ϕ_α under the Hamiltonian $\mathcal{H}$ in (6.52). Specifically, the latter correlation function is

$$C_{\alpha\beta}(x,\tau_1;y,\tau_2) = \begin{cases} \frac{1}{\mathcal{Z}} \operatorname{Tr}\left(e^{-\mathcal{H}/T}\hat{\phi}_\alpha(x,\tau_1)\,\hat{\phi}_\beta(y,\tau_2)\right) & \text{for } \tau_1 > \tau_2, \\ \frac{1}{\mathcal{Z}} \operatorname{Tr}\left(e^{-\mathcal{H}/T}\hat{\phi}_\beta(y,\tau_2)\,\hat{\phi}_\alpha(x,\tau_1)\right) & \text{for } \tau_1 < \tau_2, \end{cases} \tag{7.1}$$

where $\hat{\phi}_\alpha(x,\tau)$ is defined by imaginary time evolution under the $\mathcal{H}$:

$$\hat{\phi}_\alpha(x,\tau) \equiv e^{\mathcal{H}\tau}\phi_\alpha(x)e^{-\mathcal{H}\tau}. \tag{7.2}$$

This quantum correlator is then precisely the classical correlator C in (3.39) after the coordinates (x,τ) are mapped to the D-dimensional coordinate x in (3.39).

The quantum correlation function in (7.1) is thus a technically useful quantity. All the methods developed in Chapters 3 and 4 can be immediately applied towards its computation: this leads to a very efficient method for determining key characteristics of the phase diagram of the quantum model. However, C is not directly measurable in experiments on the quantum system. The purpose of the first two sections below is to establish a connection between the imaginary-time correlation C and real-time correlation functions naturally related to experimental probes. We then use these connections to better characterize the phases and the critical point of the quantum model.

19.5.1 7.1 Spectral representation

The first step in our analysis is to express C in (7.1) in the so-called spectral representation. Actually, we have already used spectral representations at $T = 0$ in (5.54) and (6.40), and present a more complete discussion here.

To clean up the notation, we drop the spin components in (7.1) because they play no essential role, and consider the case $N = 1$. Because the correlator in (7.1) is periodic in time with period $1/T$, it is useful to define its Fourier transform at the "Matsubara" frequency, ω_n, which must be an integer multiple of $2\pi T, \omega_n = 2\pi nT$, by

$$\begin{aligned} \chi(x,\omega_n) &\equiv \int_0^{1/T} d\tau e^{i\omega_n\tau} C(x,\tau;0,0) \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_0^{1/T} d\tau e^{i\omega_n\tau} \operatorname{Tr}\left(e^{-\mathcal{H}/T}\hat{\phi}(x,\tau)\hat{\phi}(0,0)\right) \end{aligned} \tag{7.3}$$

where we have used spatial and temporal translation invariance to set the arguments of the second $\hat{\phi}$ at the origin of spacetime.

Now imagine we know all the eigenstates and eigenenergies of the continuum Hamiltonian $\mathcal{H}$ in (6.52). In general, these states will occupy a continuum of energies, but by placing the field theory in a d-dimensional cubic box of size L (we will eventually take $L \to \infty$) we can obtain a

discrete spectrum in which the exact eigenstates are labeled by the index m. Thus a complete set of orthonormal eigenstates is $|m\rangle$, and their eigenenergies are m. These eigenstates satisfy the completeness identity:

$$\sum_m |m\rangle\langle m| = \hat{1} \tag{7.4}$$

where $\hat{1}$ is the identity operator. We now insert this identity before and after the first $\hat{\phi}$ operator to obtain

$$\begin{aligned}\chi(x,\omega_n) &= \sum_{m,m'} \frac{\langle m'|\,\phi(x)|m\rangle\langle m|\phi(0)\,|m'\rangle}{\mathcal{Z}} \int_0^{1/T} d\tau e^{(i\omega_n - E_m + E'_m)\tau - E_{m'}/T} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{m,m'} \langle m'|\,\phi(x)|m\rangle\langle m|\phi(0)\,|m'\rangle \frac{\left(e^{-E_m/T} - e^{-E_{m'}/T}\right)}{(i\omega_n - E_m + E_{m'})}\end{aligned} \tag{7.5}$$

in the last step we used the fact that $e^{i\omega_n/T} = 1$ at all Matsubara frequencies. We can now write this in its final form, known as the spectral representation

$$\chi(x,\omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{\pi} \frac{\rho(x,\Omega)}{\Omega - i\omega_n} \tag{7.6}$$

where the spectral density $\rho(x,\Omega)$ is given by

$$\begin{aligned}\rho(x,\Omega) \equiv &\frac{\pi}{\mathcal{Z}} \sum_{m,m'} \langle m'|\,\phi(x)|m\rangle\langle m|\phi(0)\,|m'\rangle \\ &\times \left(e^{-E_{m'}/T} - e^{-E_m/T}\right) \delta\left(\Omega - E_m + E_{m'}\right)\end{aligned} \tag{7.7}$$

This spectral density is the key quantity connecting various correlation functions in both real and imaginary time. Indeed, once we know the spectral density, we can easily obtain all needed correlation functions. In particular, from (7.6) we immediately obtain the correlation function at the Matsubara frequencies of imaginary time. The inverse problem is much more difficult: from a knowledge of $\chi(x,\omega_n)$ at all ω_n, it is not easy to find $\rho(x,\Omega)$. Indeed, this problem is ill-posed: very small errors in the values of $\chi(x,\omega_n)$ lead to large errors in $\rho(x,\Omega)$. However, when exact analytic expressions for $\chi(x,\omega_n)$ are available, it is possible to determine $\rho(x,\Omega)$; we will use this method on a number of occasions.

7.1.1 Structure factor

Let us now turn to correlation functions in real time, t, which are directly observable in the laboratory. We define time evolution of operators in the Heisenberg picture by (compare (7.2))

$$\hat{\phi}_\alpha(x,t) \equiv e^{i\mathcal{H}t}\phi_\alpha(x)e^{-i\mathcal{H}t}. \tag{7.8}$$

Then the real-time analog of (7.1) is the correlation function

$$\widetilde{C}_{\alpha\beta}(x,t;x',t') = \frac{1}{\mathcal{Z}} \mathrm{Tr}\left(e^{-\mathcal{H}/T}\hat{\phi}_\alpha(x,t)\hat{\phi}_\beta(x',t')\right). \tag{7.9}$$

As above, we drop the indices α,β below, and deal only with the case $N = 1$.
The dynamic structure factor, $S(k,\omega)$ is defined by a Fourier transform of the real-time correlation (compare (7.3)):

$$S(k,\omega) = \int d^dx \int_{-\infty}^{\infty} dt\tilde{C}(x,t;x',t')\, e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{x}') + i\omega(t-t')} \tag{7.10}$$

Note that the time integration extends over all real values of t, unlike the limited domain between 0 and $1/T$ for imaginary time.

The dynamic structure factor is the quantity naturally measured in scattering experiments, such as neutron, X-ray, or light scattering of solid-state systems. This becomes clear from the spectral representation: proceeding as in (7.5) by repeated insertions of the identity (7.4), it is easy to show that

$$S(k,\omega) = \frac{2\pi}{\mathcal{Z}V} \sum_{m,m'} e^{-E_{m'}/T} \left| \langle m' | \, \phi(\vec{k}) \right| m \Big\rangle |^2 \, \delta \left(\omega - E_m + E_{m'} \right), \tag{7.11}$$

where V is the volume of the system and $\phi(\vec{k})$ is the spatial Fourier transform of the operator $\phi(x)$. The expression (7.11) has the structure of a transition rate computed using Fermi's golden rule. The system is initially in the state $|m'\rangle$ with the thermal probability $e^{-E_{m'}/T}/\mathcal{Z}$; an external perturbation (the incoming photon or neutron) couples linearly to the operator $\phi(\vec{k})$, and (7.11) computes the transition probability per unit time to the final state $|m\rangle$. The result is clearly proportional to the Born scattering cross-section of the photon or neutron with momentum transfer $\vec{k}$ and energy transfer ω. Note that we are making the Born approximation only on the coupling between the probe and the system: in principle, (7.11) treats all interactions within the system exactly.

Comparing the expression (7.11) with the spectral density in (7.7), we obtain the exact identity

$$S(k,\omega) = \frac{2}{1 - e^{-\omega/T}} \rho(k,\omega) \tag{7.12}$$

where $\rho(k,\omega)$ is the spatial Fourier transform of $\rho(x,\omega)$. This is the first of our needed connections between real- and imaginary-time correlations, relating the dynamic structure factor to the spectral density, which in turn determines the correlator at the imaginary Matsubara frequencies by (7.6). The identity (7.12) is one statement of the "fluctuationdissipation" theorem, and the reason for this terminology will become clearer in the following subsection.

7.1.2 Linear response

Now we consider another experimentally useful quantity: the time-dependent response to an external perturbation. For simplicity, we consider an external time and space-dependent "field" $h_\alpha(x,t)$ which couples linearly to the field operator $\phi(x)$, and so changes the Hamiltonian by

$$\mathcal{H} \to \mathcal{H} - \int d^d x \phi_\alpha(x) h_\alpha(x,t) \tag{7.13}$$

This perturbation is the analog of (3.40) in the classical model.
Because of the presence of $h_\alpha(x,t)$, all observables now have space and time dependence, and the system is no longer in thermal equilibrium. We would like to compute the change in the observables from equilibrium to linear order in $h_\alpha(x,t)$. This is given by a very general expression known as the Kubo formula. Without any specific knowledge of $\mathcal{H}$, we can write the shift away from equilibrium for an arbitrary observable $\mathcal{O}(x)$ in the following form

$$\delta \langle \mathcal{O}(x) \rangle (t) = \int d^d x' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi \mathcal{O}_\alpha \left(x - x', t - t' \right) h_\alpha \left(x', t' \right) \tag{7.14}$$

where the initial δ indicates "change due to external field," and the expectation value on the left-hand side is evaluated in the density matrix describing the state of the system in the presence of h. The coefficient on the right-hand side is the dynamic susceptibility χ : it is a characteristic of $\mathcal{H}$ in the absence of h, and so it is invariant under time and space translations. Finally, the expression (7.14) must obey the important constraint of causality:

$$\chi(x,t) = 0 \text{ for } t < 0 \tag{7.15}$$

because the response can only depend upon the values of h at earlier times. This identifies χ as the so-called "retarded" response function.

The Kubo formula is a general result for the susceptibility χ. Its derivation involves a simple exercise in first-order time-dependent perturbation theory: we start from an initial thermal

state described by a density matrix $\exp(-\mathcal{H}/T)/\mathcal{Z}$, and compute its evolution under the change (7.13) by integrating the equations of motion to first order in h. The computation is discussed further in Exercise 7.1, and leads to the main result

$$\chi_{\mathcal{O}_\alpha}(x-x',t-t') = i\theta(t-t')\frac{1}{\mathcal{Z}}\operatorname{Tr}\left(e^{-\mathcal{H}/T}\left[\hat{\mathcal{O}}(x,t),\hat{\phi}_\alpha(x',t')\right]\right), \tag{7.16}$$

where $\theta(t)$ is the unit step function, $\mathcal{H}$ is the Hamiltonian in the absence of h, and the time evolution of the operators is specified as in (7.8).

For our subsequent analysis we focus on the observable $\mathcal{O} = \phi$, and drop the α index by considering $N = 1$. Then the susceptibility of interest is

$$\chi(x-x',t-t') = i\theta(t-t')\frac{1}{\mathcal{Z}}\operatorname{Tr}\left(e^{-\mathcal{H}/T}\left[\hat{\phi}(x,t),\hat{\phi}(x',t')\right]\right) \tag{7.17}$$

It is useful to consider this susceptibility in momentum and frequency space by defining

$$\chi(k,\omega) = \int d^dx \int_0^\infty dt \chi(x,t) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}+i\omega t} \tag{7.18}$$

Note the limits on the time integration, which are a consequence of (7.16). Because of these limits, if we consider ω as a complex number, the integral in (7.18) is well-defined for ω in the upper half-plane: the oscillatory factor $e^{i\omega t}$ becomes a decaying exponential for ω in the upper half-plane, and so the integral (7.18) converges. The function $\chi(k,\omega)$ is therefore an analytic function of ω in the upper half-plane, and we define its value on the real ω axis by analytic continuation from the upper half-plane. Alternatively stated, we map $\omega \to \omega + i\eta$, where η is a small positive number, at intermediate stages of the computation, and take the limit $\eta \to 0$ at the end; this procedure leads to convergent results at all stages.

Let us now obtain a spectral representation of (7.17) and (7.18) as before. We insert (7.4) around the ϕ operators, and perform the Fourier transform to obtain

$$\chi(k,\omega) = \frac{1}{\mathcal{Z}V}\sum_{m,m'} \left|\langle m'|\,\phi(k)\,|m\rangle\right|^2 \frac{\left(e^{-E_{m'}/T} - e^{-E_m/T}\right)}{\omega + i\eta - E_m + E_{m'}} \tag{7.19}$$

in the limit $\eta \to 0^+$. Now comparing (7.19) with (7.7), we obtain our main result

$$\chi(k,\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{\pi} \frac{\rho(k,\Omega)}{\Omega - \omega - i\eta} \tag{7.20}$$

connecting the retarded response function to the spectral density. The relations (7.6), (7.12), and (7.20) are the key results of this section, connecting the spectral density to the imaginarytime correlations, the real-time dynamic structure factor, and retarded susceptibility. Also note that $\chi(k,\omega=0) \equiv \chi(k)$ is the static susceptibility.

A key feature of our results is the close similarity between (7.6) and (7.20). They show that the imaginary-time susceptibility $\chi(k,\omega_n)$ and the retarded response function $\chi(k,\omega)$ are part of the same analytic function $\chi(k,z)$ defined by

$$\chi(k,z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{\pi} \frac{\rho(k,\Omega)}{\Omega - z} \tag{7.21}$$

for a general complex frequency z. For $z = i\omega_n$ on the imaginary axis, $\chi(k,z)$ is the imaginary-time correlation at the Matsubara frequencies. And for $z = \omega + i\eta$, just above the real axis, we obtain the retarded response functions of the Kubo formula. Thus we can map the imaginary-time correlation to the retarded response function by analytic continuation. Also, our notation for the frequency argument of χ, ω_n vs. ω, implicitly determines whether we are considering response functions on the imaginary or real axis.

For the case where the Kubo formula (7.17) involves the commutator of a field with its Hermitian conjugate, the associated spectral density $\rho(k,\Omega)$ in (7.7) is real. Then we can write (7.20) as

$$\rho(k,\omega) = \operatorname{Im}\chi(k,\omega) = \frac{\left(1 - e^{-\omega/T}\right)}{2} S(k,\omega), \tag{7.22}$$

where we used (7.12). The structure factor on the right-hand side is a measure of fluctuations of the field ϕ, while $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)$ measures the response of ϕ which is out of phase with the applied field (from (7.14)). As in the damped harmonic oscillator, it is the out-of-phase component which measures the energy absorbed by the system from the external field, thus justifying the name "fluctuation-dissipation" theorem.

We have now finally assembled all the tools necessary to make full use of the connection between classical and quantum critical points. The following sections contain the payoff in our understanding of quantum phase transitions. We are now able to take the imaginarytime "classical" correlations in D dimensions discussed in Chapters 3 and 4 and use them to understand the properties of the quantum Ising and rotor models of Chapters 5 and 6 at a deeper level.

19.5.2 7.2 Correlations across the quantum critical point

This section addresses the same problem as Section 6.6: a description of the spectrum of the quantum field theory (6.52) across the quantum critical point. Rather than using the perturbative arguments of Section 6.6, here we are able to go further by analytically continuing the RG-improved results of Chapter 4. As in Section 6.6, we consider the paramagnetic phase, the magnetically ordered phase, and the quantum critical point in turn.

7.2.1 Paramagnet

We begin with the Gaussian result (3.44) for the D-dimensional classical theory. Analytically continuing this to the quantum theory in d dimensions, we map $k^2 \to c^2k^2 - \omega^2$, and so obtain the retarded response function

$$\chi(k,\omega) = \frac{1}{c^2k^2 + r - (\omega + i\eta)^2} \tag{7.23}$$

Taking its imaginary part, we have the spectral density

$$\rho(k,\omega) = \frac{\mathcal{A}}{2\varepsilon_k}\left[\delta\left(\omega - \varepsilon_k\right) - \delta\left(\omega + \varepsilon_k\right)\right], \tag{7.24}$$

where $\varepsilon_k = \left(c^2k^2 + r\right)^{1/2}$ is the same dispersion relation as in (6.57), and we have introduced a "quasiparticle residue" $\mathcal{A} = 1$. Thus the spectral density has delta functions at precisely the energy of the N-fold degenerate quasiparticles of Section 6.6.

Now let us move beyond the Gaussian theory, and look at perturbative corrections in u. Then the D-dimensional susceptibility is given by (3.45), which includes a self-energy $\Sigma(k)$. The perturbative expression for the self-energy to order u^2 was given in (4.35). The one-loop terms for the self-energy only contribute a renormalization of r, and the effects we are interested in arise from the analytical continuation of (4.35) under $k^2 \to c^2k^2 - \omega^2$, so that

$$\chi(k,\omega) = \frac{1}{c^2k^2 + r - (\omega + i\eta)^2 - \Sigma(k,\omega)}. \tag{7.25}$$

We continue to identify the position of the pole of $\chi(k,\omega)$ (if present) as a function of ω as a determinant of the spectrum of the quasiparticle, and the residue of the pole as the quasiparticle residue $\mathcal{A}$. The real part of the self-energy $\Sigma(k,\omega)$ will serve to modify the quasiparticle dispersion relation, and the value of $\mathcal{A}$, but will not remove the pole from the real ω axis. To understand possible decay of the quasiparticle, we need to consider the imaginary part of the self-energy.

We made general arguments for the absolute stability of the quasiparticle, provided that k is not too large, in Chapters 5 and 6, and these continue to apply here. Their consequence here is the relation

$$\mathrm{Im}\,\Sigma\left(k, \omega = \varepsilon_k\right) = 0 \tag{7.26}$$

at $T = 0$. This can be explicitly verified by a somewhat lengthy evaluation of (4.35), and an analytic continuation of the result: see Exercise 7.2. An immediate consequence is that the dynamic susceptibility has a delta function contribution which is given exactly by (7.24). All the higher order corrections only serve to renormalize r, and reduce the quasiparticle residue $\mathcal{A}$ from

unity; the dispersion relation continues to retain the form in (6.57) by relativistic invariance. The stability of the delta function reflects the stability of the single quasiparticle excitations: a quasiparticle with momentum k not too large cannot decay into any other quasiparticle states and still conserve energy and momentum.

However, $\Sigma(k,\omega)$ does have some more interesting consequences at higher ω. We discussed in Sections 5.2.2 and 6.1 the existence of multiparticle continua. Here ω is the energy inserted by ϕ into the ground state, and so for $\omega > pr$, with p integer, we expect the creation of p particle states. The global O(N) or Z_2 symmetry actually restricts p to be odd, and so the lowest energy multiparticle states that will appear in χ are at $\omega = 3r$. Consonant with this, we find that the self-energy acquires a nonzero imaginary part at zero momentum only for $\omega > 3r$, i.e. there is a threshold for three-particle creation at $\omega = 3r$. The form of $\mathrm{Im}\,\Sigma(0,\omega)$ at the threshold can be obtained by analytically continuing (4.35): this is explored in Exercise 7.2 and leads to

$$\mathrm{Im}\,\Sigma(0,\omega) \propto \mathrm{sgn}(\omega)\theta(|\omega| - 3r)(|\omega| - 3r)^{(d-1)} \tag{7.27}$$

for ω around $3r$.

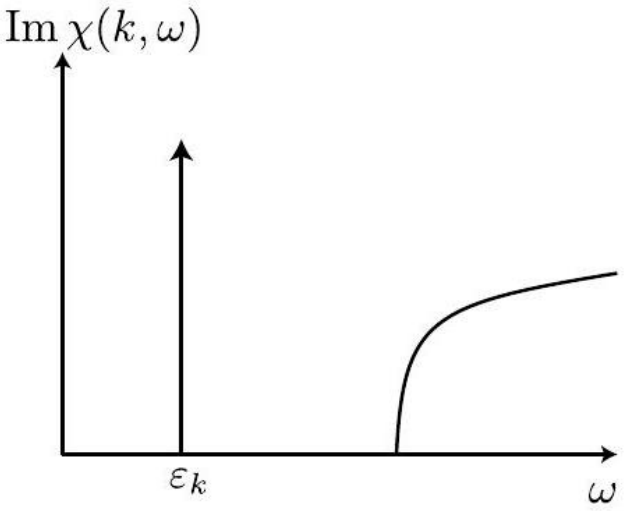


Fig. 7.1 The spectral density in the paramagnetic phase at $T = 0$ and a small k. Shown are a quasiparticle delta function at $\omega = \varepsilon_k$ and a three-particle continuum at higher frequencies. There are additional n-particle continua ($n \geq 5$ and odd) at higher energies, which are not shown.

Taking the imaginary part of (7.25), we obtain the generic form of the spectral density shown in Fig. 7.1.

We now present a simple physical argument for the nature of the threshold singularity in (7.27), to supplement the more formal computation in Exercise 7.2 from (4.35). Just above threshold, we have a particle with energy $3r+\delta\omega$ which decays into three particles with energies just above r. The particles in the final state will also have a small momentum, and so we can make a nonrelativistic approximation for their dispersion: $r + c^2k^2/(2r)$. Because the rest mass contributions, r, add up to the energy of the initial state, we can neglect them from now. The decay rate, by Fermi's golden rule is proportional to the density of final states, which yields

$$\begin{aligned}\mathrm{Im}\,\Sigma(0, 3r+\delta\omega) &\propto \int_0^{\delta\omega} d\Omega_1 d\Omega_2 \int \frac{d^dp}{(2\pi)^d}\frac{d^dq}{(2\pi)^d}\delta\left(\Omega_1 - \frac{c^2p^2}{2r}\right)\\ &\times \delta\left(\Omega_2 - \frac{c^2q^2}{2r}\right)\delta\left(\delta\omega - \Omega_1 - \Omega_2 - \frac{c^2(p+q)^2}{2r}\right)\\ &\sim (\delta\omega)^{(d-1)}\end{aligned} \tag{7.28}$$

in agreement with (7.27).

We expect this perturbative estimate of the threshold singularity to be exact in all $d \geq 2$. In $d = 1$, there are strong final state corrections from the interactions between the quasiparticles, and these are better explored using the methods of Chapter 10.

7.2.2 Quantum critical point

Here our present methods yield a qualitatively new result, beyond the reach of the perturbative arguments of Chapters 5 and 6.

We analytically continue the classical critical point result in (4.34) to obtain the dynamic susceptibility at the quantum critical point at $T = 0$:

$$\chi(k,\omega) \sim \frac{1}{\left(c^2k^2 - \omega^2\right)^{1-\eta/2}} \tag{7.29}$$

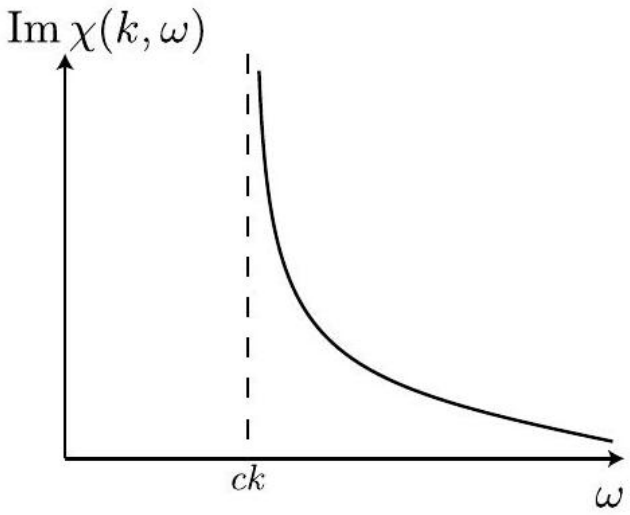


Fig. 7.2 The spectral density at the quantum critical point. Note the absence of a quasiparticle pole, like that in Fig. 7.1

The key feature differentiating this result from (7.23) is that this susceptibility does not have poles on the real frequency axis. Rather, there are branch cuts going out from $\omega = \pm ck$ to infinity. Taking the imaginary part, we obtain a continuous spectral weight at $|\omega| > ck$

$$\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega) \sim \frac{\mathrm{sgn}(\omega)\theta(|\omega| - ck)}{\left(\omega^2 - c^2k^2\right)^{1-\eta/2}} \tag{7.30}$$

see Fig. 7.2. The absence of a pole indicates that there are no well-defined quasiparticle excitations. Instead we have a dissipative continuum of critical excitations at all $|\omega| > ck$: any perturbation will not create a particle-like pulse, but decay into a broad continuum. This is a generic property of a strongly-coupled quantum critical point.

More generally, we can use the scaling from (4.42) to describe the evolution of the spectrum as r approaches the critical point at $r = r_c$ from the paramagnetic phase at $T = 0$. Because of the relativistic invariance, the energy gap $\Delta \sim \xi^{-z}$ with $z = 1$, where the correlation length ξ diverges as in the classical model $\xi \sim (r - r_c)^{-\nu}$. In terms of Δ, analytic continuation of (4.42) yields

$$\chi(k,\omega) = \frac{1}{\Delta^{2-\eta}} \widetilde{F}\left(\frac{ck}{\Delta}, \frac{\omega}{\Delta}\right). \tag{7.31}$$

In the paramagnetic phase, the N quasiparticles have dispersion $\varepsilon_k = \left(c^2k^2 + \Delta^2\right)^{1/2}$ (the momentum dependence follows from relativistic invariance). Comparing (7.31) with (7.24), we see that the two expressions are compatible if the quasiparticle residue scales as

$$\mathcal{A} \sim \Delta^{\eta} \tag{7.32}$$

so the quasiparticle residue vanishes as we approach the quantum critical point. Above the quasiparticle pole, the susceptibility of the paramagnetic phase also has p particle continua having thresholds at $\omega = \left(c^2k^2 + p^2\Delta^2\right)^{1/2}$, with $p \geq 3$ and p odd. As $\Delta \to 0$ upon approaching the quantum critical point, these multiparticle continua merge to a common threshold at $\omega = ck$ to yield the quantum critical spectrum in (7.30).

7.2.3 Magnetic order

Now $r < r_c$, and we have to expand about the magnetically ordered saddle point (6.60). The first important consequence of the magnetic order is that the nonzero limit in (1.14) combines with (7.10) to yield a delta function in the dynamic structure factor

$$S(k,\omega) = N_0^2 (2\pi)^{d+1} \delta(\omega) \delta^d(k) + ..., \tag{7.33}$$

where the ellipses represent contributions at nonzero ω. This delta function is easily detectable in elastic neutron scattering, and is a clear signature of the presence of magnetic long-range order.

We now discuss the finite ω contributions to (7.33). We assume the ordered moment is oriented along the $\alpha = 1$ direction. From Gaussian fluctuations about the saddle point in (6.60) we obtain, as in (6.61), susceptibilities which are diagonal in the spin index, with the longitudinal susceptibility

$$\chi_{11}(k,\omega) = \frac{1}{c^2 k^2 - (\omega + i\eta)^2 + 2|r|} \tag{7.34}$$

and the transverse susceptibility

$$\chi_{\alpha\alpha}(k,\omega) = \frac{1}{c^2 k^2 - (\omega + i\eta)^2}. \quad \alpha > 1 \tag{7.35}$$

The poles in these expressions correspond to the $N-1$ spin waves and the Higgs particle of Section 6.6.3.

It now remains to study the perturbative corrections to (7.34) and (7.35). The $N-1$ spin waves are expected to be generically stable and well-defined, as they owe their existence to the broken symmetry. We study the general structure of the corrections to (7.35) in Chapter 8. In contrast, as we noted in Section 6.6.3, there is nothing protecting the stability of the longitudinal Higgs particle, and we now examine its decay into multiple spin-wave excitations.

Let us return to the classical perspective, and expand the action in (3.25) in powers of $\tilde{\phi}_\alpha$ defined in (6.60); then the corrections to (6.61) are

$$\mathcal{S}_\phi = \int d^D x \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\nabla_x \tilde{\phi}_\alpha \right)^2 + 2|r| \tilde{\phi}_1^2 \right] + \sqrt{\frac{|r|u}{6}} \tilde{\phi}_1 \tilde{\phi}_\alpha^2 + \frac{u}{4!} \left(\tilde{\phi}_\alpha^2 \right)^2 \right\}. \tag{7.36}$$

Note the new cubic term, which plays a key role in our considerations below. We would like to understand the influence of the nonlinearities in (7.36) on the pole at $\omega = \left(c^2 k^2 + 2|r|\right)^{1/2}$ in (7.35). For this purpose, let us introduce the self-energy of the longitudinal mode

$$\chi_{11}(k) = \frac{1}{k^2 + 2|r| - \Sigma_{11}(k)} \tag{7.37}$$

To lowest order in u, the leading term in the self-energy comes from two cubic interactions, as shown in Fig 7.3, and evaluates to

$$\begin{aligned} \Sigma_{11}(k) &= \frac{(N-1)|r|u}{3} \Pi(k), \\ \Pi(k) &\equiv \int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \frac{1}{p^2 (p+k)^2} = \frac{C_D}{k^{4-D}}, \end{aligned} \tag{7.38}$$

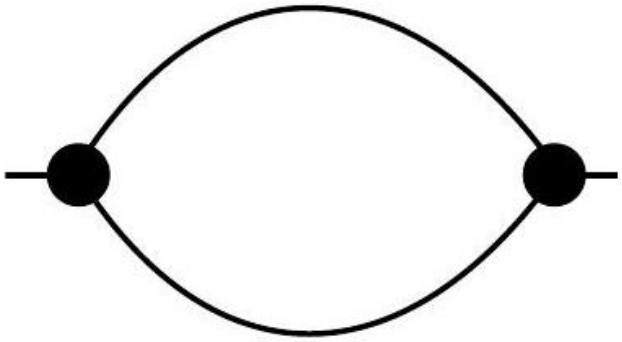


Fig. 7.3 Leading diagram for the self-energy of the longitudinal response. All internal lines involve propagators of $\tilde{\phi}_\alpha$ with $\alpha > 1$.

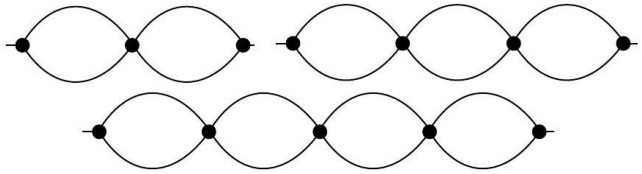


Fig. 7.4 More singular terms in the self-energy of the longitudinal response. Again all internal lines involve propagators of $\tilde{\phi}_\alpha$ with $\alpha > 1$.

where in the last step we have given the answer for $D < 4$, with C_D a phase space factor dependent upon the spacetime dimension ($C_3 = 1/8$). For $D > 4$, the answer depends upon the spacetime dimension, and at small k we can simply take $\Pi(k)$ to be a constant. For $D < 4$, this contribution to the self-energy is divergent in the limit of low momentum. This divergence is a consequence of the gapless spin-wave modes, which apparently have a singular effect on the longitudinal response. This divergence should raise the concern that higher order terms in the self-energy will be even more singular. This is indeed the case, and we have shown some of the more singular graphs in Fig. 7.4. Fortunately, it is possible to re-sum the most singular terms at each order in u because they form a geometric series. We find

$$\begin{aligned}\Sigma_{11}(k) &= \frac{(N-1)|r|u}{3}\Pi(k)\left[1 - \frac{(N+1)u}{6}\Pi(k) + \frac{(N+1)^2u^2}{36}\Pi^2(k) + ...\right] \\ &= \frac{(N-1)|r|u\Pi(k)/3}{1+(N+1)u\Pi(k)/6}\end{aligned} \tag{7.39}$$

Now note that for $d < 3$, the divergence of $\Pi(k \to 0)$ and (7.39) imply that $\Sigma_{11}(k \to 0)$ is a finite constant. However, there are many other contributions to Σ_{11} which yield a constant, and so this raises a natural concern on the extent to which we can trust (7.39). We need a parameter other than the nonlinearity u to systematically control the computation. A convenient choice is to take N, the number of components of ϕ_α, and to take the large N limit. We study this expansion in much greater detail in Part III, starting in Chapter 11. Here the $N \to \infty$ limit has to be taken after defining $u = \bar{u}/N$, and keeping r and $\bar{u}$ fixed. It can then be shown that (7.39) is the leading contribution to Σ_{11} in this limit, and that all
other corrections are suppressed by a factor of $1/N$ (see Exercise 7.3). Taking the $N \to \infty$ limit in (7.39), we now write

$$\Sigma_{11}(k) = \frac{|r|\bar{u}\Pi(k)/3}{1+\bar{u}\Pi(k)/6}. \quad N \to \infty \tag{7.40}$$

Let us now analytically continue (7.37) and (7.40) to real frequencies to obtain the retarded dynamic susceptibility. For $d > 3$, where we can take $\Pi(k)$ to be a constant, there is little effect apart from a renormalization of r, and the "Higgs" pole in (7.17) survives. However, there is a much stronger effect in $d < 3$ for $N > 1$. Here, after mapping $k^2 \to c^2k^2 - \omega^2$, we have at low momenta and frequency

$$\chi_{11}(k,\omega) = \frac{1}{c^2k^2 - \omega^2 + \frac{12|r|}{C_{d+1}\bar{u}}\left(c^2k^2 - \omega^2\right)^{(3-d)/2}}. \quad N \to \infty \tag{7.41}$$

The pole at the position of the Higgs energy $\omega = \pm\left(c^2k^2 + 2|r|\right)^{1/2}$ has disappeared, and we only have a branch cut having its onset at the spin-wave energy $\omega = \pm ck$. Thus, for $d < 3$ and $N > 1$, there is no Higgs particle, and only a broad continuum of multiple spinwave excitations in the longitudinal response. Note also that, unlike the Gaussian result in (7.34), the static longitudinal susceptibility $\chi(k \to 0, \omega = 0) \sim k^{d-3}$ is divergent; this is also a generic consequence [372,426,559] of the breaking of the continuous O(N) symmetry in $D < 4$. The Higgs particle does survive at $N = 1$ for all $d > 1$, corresponding to the excitation studied in Section 5.3.1.

The $d = 3$ case is marginal, and we will not evaluate the detailed form for $\Pi(k)$ in this case. The Higgs particle is at the boundary of stability, and this accounts for its observation in $TlCuCl_3$, as discussed in Section 6.6.3.

Exercises

7.1 Write down the equation for motion of the density matrix, and integrate it to first order in the external perturbation. Hence obtain the Kubo formula (7.16).
7.2 Evaluate the self-energy of the quasiparticle in the paramagnetic phase by computing the Feynman graph in (4.35). Analytically continue the result to real frequencies to obtain (7.26) and (7.27).
7.3 Write down the complete expression for $\Sigma_{11}(k)$ to order u^2. Show that the result agrees with (7.40) in the limit $N \to \infty$ at fixed $\bar{N} = Nu$.

19.6 8. Broken symmetries

This chapter continues our study of d-dimensional quantum field theory (2.11) by a closer examination of the structure of the magnetically ordered phase. The considerations below apply also to the D-dimensional classical model (3.25), and given our improved understanding of the close connections between the two models in Chapter 7, we will freely move back-and-forth between the classical and quantum cases.

We have so far characterized the magnetically ordered phase by the presence of longrange correlations in the two-point correlations of the order parameter field ϕ_α. After defining the two-point correlation function (without subtraction of the disconnected pieces as in (3.39)) by

$$\bar{C}_{\alpha\beta}\left(x - x'\right) = \left\langle \phi_\alpha(x)\phi_\beta\left(x'\right)\right\rangle, \tag{8.1}$$

the magnetically ordered phase was identified by

$$\lim_{|x|\to\infty} C_{\alpha\beta}(x) \neq 0 \tag{8.2}$$

The right-hand side is the square of the spontaneous magnetization N_0. The existence of a nonzero N_0 signals a spontaneous breakdown of the O(N) symmetry of the underlying degrees of freedom.

While this definition is formally adequate, we now explore another definition which is closer to our physical intuition on the structure of a magnetically ordered state. We often think of ordered phases as having an intrinsic "rigidity," i.e. they respond little to external perturbations, and prefer to revert to their original configuration. Thus, a solid, with broken translational symmetry, is resistant to shear deformations, in contrast to a liquid which preserves translational symmetry and shears freely. This chapter provides a characterization of the rigidity of the magnetically ordered phase of the quantum field theory (2.11).

19.6.1 8.1 Discrete symmetry and surface tension

Let us consider the Ising case first, as described by the $N = 1$ case of the d-dimensional quantum Hamiltonian in (6.52). The key idea is to consider changes in its total free energy under changes of the boundary conditions. We have so far considered infinite systems, but now let us place the field theory on a d-dimensional cubic box of side L. We single out a preferred direction, say x_1, and take periodic boundary conditions of ϕ along all the $(\ d-1\ )$ transverse directions $x_\perp$. Let $0 \leq x_1 \leq L$, and we allow ϕ to vary freely as a function of x_1 but modify the Hamiltonian by the following boundary terms

$$\mathcal{H} \to \mathcal{H} - h_\ell \int d^{d-1}x_\perp \phi\left(x_1 = 0, x_\perp\right) - h_r \int d^{d-1}x_\perp \phi\left(x_1 = L, x_\perp\right) \tag{8.3}$$

In other words, we apply a field h_ℓ on the left edge, and a field h_r on the right edge. Now follow the distinct behaviors of the system in the limit of large $h_\ell = h_r$, from that for $h_\ell = -h_r$.

For $h_\ell = h_r$, the fields at the edges will pin ϕ along a common direction. In the paramagnetic phase, the memory of this boundary pinning decays in a length of order ξ as we move into the bulk of the system. However, in the magnetically ordered phase, the "rigidity" ensures that preferred edge orientations of ϕ propagate all the way across the system. Because the two edges are oriented in the same way, we will clearly have a smooth polarization of the spontaneous magnetization along the common direction.

In contrast, for $h_\ell = -h_r$, we get new physics only on the magnetically ordered side. Now the magnetic polarizations along the edges are oriented in opposite directions, and they will have to reconcile this incompatibility somewhere in the middle of the system. A domain wall, like that in (6.64), is forced in by the boundary conditions, and this will clearly increase the free energy of the system.

It is now clear that the free energy difference, $\Delta\mathcal{F}$, between the two boundary conditions contains useful information. It is dominated by the presence of the domain wall for the $h_\ell = -h_r$ boundary conditions, and includes information on all the quantum and thermal fluctuations of the domain wall around the mean-field configuration of (6.64). From the considerations above, we can conclude that the free energy difference behaves in the following manner in the limit of large L

$$\Delta\mathcal{F} = \begin{cases} \sim e^{-L/\xi} & \text{for } r > r_c \\ \Sigma L^{d-1} & \text{for } r < r_c \end{cases} \tag{8.4}$$

The exponential decay in the paramagnetic phase characterizes its insensitivity to changes in the boundary conditions. In contrast, in the magnetically ordered phase, the rigidity forces in a domain wall whose free energy is proportional to L^{d-1}, the volume of its transverse dimensions. The proportionality constant is the surface tension, Σ. The above definition makes it clear that Σ has dimensions of energy/(length) $^{(d-1)}$.

We can now use the scaling arguments of Chapter 4 to deduce the behavior of Σ as we approach the critical point. The surface tension is directly related to the free energy $\mathcal{F} = -T \ln \mathcal{Z}$, and so its transformations under the renormalization group follow directly from that of the partition function. As noted in (4.49), the RG is defined to leave $\mathcal{Z}$ invariant, and so $\mathcal{F}$ scales, as expected, like an energy; in other words

$$\dim[\mathcal{F}] = z, \tag{8.5}$$

where z is called the dynamic critical exponent. We define z more carefully in Section 10.2, and all the models considered so far have $z = 1$. Hence, from (8.4), we deduce that

$$\dim[\Sigma] = d + z - 1 \tag{8.6}$$

From this it follows that Σ vanishes as we approach the critical point $r \nearrow r_c$ as

$$\Sigma \sim \xi^{-(d+z-1)} \tag{8.7}$$

We can actually say more for the special case of the quantum Ising model under consideration. Here $z = 1$, and energy scales are connected to length scales by the velocity c. After use of this energy scale, there are no arbitrary scales left in the definition of Σ, and so we can conclude that

$$\Sigma = \Upsilon_1 \hbar c \xi^{-d} \tag{8.8}$$

where Υ_1 is a universal dimensionless number, i.e. it is the same for all quantum Ising models at their quantum critical point.

The above arguments also allow us to deduce the behavior of $\Delta\mathcal{F}$ precisely at the quantum critical point $r = r_c$. Here the only available length scale is L, and so $\Delta\mathcal{F} \sim L^{-z}$. For the $z = 1$ quantum Ising model

$$\Delta\mathcal{F} = \Upsilon_2 \hbar c/L \tag{8.9}$$

where, again, Υ_2 is a universal constant.

19.6.2 8.2 Continuous symmetry and the helicity modulus

We now generalize the considerations of Section 8.1 from $N = 1$ to $N \geq 2$. The presence of a continuous O(N) symmetry dramatically modifies the response to changes in boundary conditions. Rather than having a sharp domain wall between oppositely oriented states, the optimal state can greatly lower its free energy by spreading out the difference between the two edges over a gradual change in orientation of the magnetic order. Such a gradual change was clearly not an option for the Ising case.

We present our remaining discussion for $N = 2$, although all the results below have an immediate generalization to $N > 2$. We take the same geometry as in Section 8.1, and write the boundary fields as

$$\mathcal{H} \to \mathcal{H} - h_{\ell\alpha} \int d^{d-1}x_\perp \phi_\alpha \left(x_1 = 0, x_\perp\right) - h_{r\alpha} \int d^{d-1}x_\perp \phi_\alpha \left(x_1 = L, x_\perp\right) \tag{8.10}$$

Let us assume the fields have a common large magnitude h, and differ only in their orientations:

$$h_{\ell\alpha} = h_0 \left(\cos\left(\theta_\ell\right), \sin\left(\theta_\ell\right)\right), \quad h_{r\alpha} = h_0 \left(\cos\left(\theta_r\right), \sin\left(\theta_r\right)\right) \tag{8.11}$$

Thus we have imposed a twist in the phase of the XY order parameter. The twisted boundary conditions are clearly characterized by the angular difference $\Delta\theta = \theta_r - \theta_\ell$. Clearly, we want $\Delta\theta$ to have the smallest possible absolute value, and so we define the phases so that $-\pi \leq \Delta\theta \leq \pi$. Now we can expect that the lowest free energy state will have the smallest possible local phase gradient. So it pays to spread the twist across the entire sample, yielding a local phase gradient of $\Delta\theta/L$. This phase gradient costs free energy: for large L the phase gradient is small, and so we can expand the local free energy density in powers of $\Delta\theta/L$. By time-reversal symmetry, the free energy can only involve even powers of the phase gradient, and so we conclude that the cost to the free energy density is proportional to $(\Delta\theta/L)^2$. Integrating the free energy density over the entire sample, we conclude that for $r < r_c$

$$\Delta\mathcal{F} = \frac{\rho_s}{2} \left(\frac{\Delta\theta}{L}\right)^2 L^d \tag{8.12}$$

This equation replaces the result (8.4) for $N \geq 2$. There is no change in the results of Section 8.1 between $N = 1$ and $N > 1$ for $r \geq r_c$.

The coefficient in (8.12) defines the helicity modulus, ρ_s. Depending upon the physical context, it is also referred to as the spin stiffness or (as we will see below), the superfluid density. The helicity modulus is nonzero only in the magnetically ordered phase, and is a measure of the rigidity of the response to twists in the phase of the order parameter.

The behavior of ρ_s as we approach the critical point can be deduced as in Section 8.1 We have

$$\dim\left[\rho_s\right] = d + z - 2 \tag{8.13}$$

and hence the helicity modulus vanishes as $\rho_s \sim \xi^{-(d+z-2)}$. For $z = 1$, we have

$$\rho_s = \Upsilon_3 \hbar c \xi^{-(d-1)} \tag{8.14}$$

where Υ_3 is a universal number.

Our considerations so far have defined ρ_s in terms of the full free energy, which is computed by integrating out all degrees of freedom. However, the structure of (8.12) suggests that we can use the RG to obtain a local definition of ρ_s after a partial integration of the degrees of freedom. We have seen above that the dominant low-energy excitations in the magnetically ordered phase are slow twists in the orientation of the local magnetic order. In RG terms, this means that after we integrate out to length scales longer than the spin correlation length ξ, the state of the system can be characterized by a slowly varying field $\theta(r)$, representing the local

twists in the order parameter. Thus, at long scales, we have an effective Hamiltonian for an emergent field $\theta(x)$, which is given by

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \frac{\rho_s}{2} \int d^d x \, (\nabla_x \theta)^2 \tag{8.15}$$

For the case of the quantum rotor model, we can use the relativistic invariance of (2.11) to write down an effective Lagrangian for $\theta(x, \tau)$:

$$\mathcal{L}_{\text{eff}} = \frac{\rho_s}{2} \int d\tau \int d^d x \left\{ (\nabla_x \theta)^2 + \frac{1}{c^2} (\partial_\tau \theta)^2 \right\} \tag{8.16}$$

So we have a simple and powerful result. At length scales larger than ξ, the quantum statistical mechanics of the magnetically ordered phase is described by quantum and thermal fluctuations of the field $\theta(x, \tau)$, which is controlled by the Gaussian quantum field theory in (8.16). The value of ρ_s in (8.16) is exactly the same as that in (8.12), and so its determination requires a full computation in the underlying field theory. The following section provides a specific method by which ρ_s can be computed perturbatively from (2.11).

8.2.1 Order parameter correlations

The structure of (8.15) also allows us to make a general and exact statement about the twopoint correlation functions of the field ϕ_α. As before, we derive the results for $N = 2$, but the final result holds for all N.

We assume the magnetic order is in the $\alpha = 1$ direction, with $\langle \phi_1 \rangle = N_0$. We now compute the transverse susceptibility, $\chi_{22}(k, 0)$ exactly in the limit $k \to 0$; this susceptibility will also be denoted as $\chi_\perp$. It is the response of the system to a very slowly varying static field, $h(x)$, which couples linearly to the $\alpha = 2$ component of ϕ_α. The system will respond to such an external field by a slowly varying shift in the angular orientation of the order parameter, and the net energy cost will change from (8.15) to

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \int d^d x \left[\frac{\rho_s}{2} (\nabla_x \theta)^2 - h N_0 \sin\theta \right] \tag{8.17}$$

Minimizing the energy cost with respect to variations in θ to linear order in h, we obtain in Fourier space

$$\begin{aligned} \langle \phi_2(k) \rangle &\approx N_0 \theta(k) \\ &= \frac{N_0^2}{\rho_s k^2} h(k) \end{aligned} \tag{8.18}$$

This gives us the exact result

$$\lim_{k \to 0} \chi_\perp(k, 0) = \frac{N_0^2}{\rho_s k^2} \tag{8.19}$$

19.6.3 8.3 The London equation and the superfluid density

Here we use $\mathcal{L}_{\text{eff}}$ in (8.16) as an effective description of the model of $N = 2$ quantum rotors discussed in Section 1.4.3. There, we met the Hamiltonian (1.35) as a description of bosons hopping between potential minima at the site i. These bosons could represent either Cooper pairs of electrons in a superconducting array of Josephson junctions, or ultracold bosonic atoms in an optical lattice. It is useful to imagine that each boson carries an electrical charge e^*. For the Cooper pair, $e^* = 2e$; the ultracold atoms are neutral, but it is useful to endow them with a nonzero charge e^* as a technical device for characterizing the physical properties of the ordered state.

We now place the rotor model (1.35) in an external magnetic field associated with the vector potential $\vec{A}(x)$. The coupling of the underlying quantum particles to this vector potential

implies that the boson hopping term $\exp\left(i\left(\theta_j-\theta_i\right)\right)$ in (1.35) will be modified by the Aharanov-Bohm phase factor to

$$\exp\left(i\theta_j - i\theta_i - i\frac{e^*}{\hbar c_\ell}\int_{x_i}^{x_j} d\vec{x}\cdot\vec{A}(x)\right) \tag{8.20}$$

Here c_ℓ is the actual velocity of light, not to be confused with the velocity c appearing in the field theory (2.11). Naturally, the structure of (8.20) was fixed by requiring that the theory be invariant under electromagnetic gauge transformations under which

$$\vec{A}\to\vec{A}+\nabla_x\vartheta, \quad \theta_i\to\theta_i+\frac{e^*}{\hbar c_\ell}\vartheta \tag{8.21}$$

where ϑ is an arbitrary gauge transformation. All our subsequent analyses of the rotor model (1.35) should respect this gauge invariance: its mapping to the field theory (2.11), and the subsequent RG procedure by which (8.16) is derived as the low-energy effective field theory of the ordered phase. This gauge invariance immediately allows us to deduce the form of the effective theory $\mathcal{L}_{\text{eff}}$ in the presence of the externally imposed $\vec{A}(x)$: we simply demand that the effective theory also be gauge invariant, and this leads to the unique result

$$\mathcal{L}_{\text{eff}} = \frac{\rho_s}{2}\int d\tau\int d^dx\left\{\left(\nabla_x\theta-\left(e^*/\left(\hbar c_\ell\right)\right)\vec{A}\right)^2+\frac{1}{c^2}\left(\partial_\tau\theta\right)^2\right\}. \tag{8.22}$$

With (8.22) in our hands, we are now in a position to compute a number of interesting response functions of the quantum rotor model. In particular, we can easily obtain the electrical current $\vec{J}$ that is induced by the external vector potential $\vec{A}$. As in standard electromagnetic theory, the current operator $\vec{J}$ is defined by the functional derivative of the action with respect to $\vec{A}$:

$$\vec{J} = -c_\ell\frac{\delta\mathcal{S}}{\delta\vec{A}} \tag{8.23}$$

which for (8.22) yields

$$\vec{J} = \rho_s\frac{e^*}{\hbar}\left(\nabla_x\theta-\frac{e^*}{\hbar c_\ell}\vec{A}\right) \tag{8.24}$$

Just as in Section 7.1.2, we are now ready to define the expectation value of the current using linear response in the perturbation imposed by $\vec{A}$, and to compute the associated response function using a Kubo formula. Thus a Fourier transform of (7.14) yields (after generalizing to both a spatial and imaginary time dependence in both $\vec{J}$ and $\vec{A}$):

$$\left\langle J_a\left(k,\omega_n\right)\right\rangle = K_{ab}\left(k,\omega_n\right)A_b\left(k,\omega_n\right), \tag{8.25}$$

where $a,b=x,y,\ldots$ are indices representing spatial directions, and K_{ab} is the linear response function for the electrical current, which is often referred to as the current-current correlation function. This function plays an important role in characterizing the properties of the ordered state.

It is now a simple matter to evaluate the expectation value of (8.24) under the Gaussian theory (8.22) and so obtain the low-energy structure of K_{ab} in the ordered state; we find

$$K_{ab}\left(k,\omega_n\right) = -\frac{\rho_s e^{*2}}{\hbar^2 c_\ell}\left(\delta_{ab}-\frac{k_a k_b}{k^2+\omega_n^2/c^2}\right) \tag{8.26}$$

This result has a number of important physical implications, which we will now describe. Before turning to these, let us note that (8.26) can be used to obtain another formal definition of ρ_s :

$$\rho_s = \frac{\hbar^2 c_\ell}{(d-1)e^{*2}}\lim_{k\to 0}\lim_{\omega\to 0}\left(\delta_{ab}-\frac{k_a k_b}{k^2}\right)K_{ab}(k,\omega). \tag{8.27}$$

The order of limits is significant, and this relationship identifies the helicity modulus as the zero momentum limit of the static current-current correlation function. We use (8.27) to provide an explicit computation of ρ_s in the quantum field theory of the rotor model.

Let us evaluate (8.26) at zero frequency, and insert the result into (8.9). In the Coulomb gauge $\nabla_x \cdot \vec{A} = 0$, we obtain

$$\vec{J} = -\frac{\rho_s e^{*2}}{\hbar^2 c_\ell} \vec{A} \tag{8.28}$$

This is the important London equation, characterizing the electromagnetic response of a superconductor. It combines with the familiar Maxwell equation for the magnetic field $\vec{B} = \nabla_x \times \vec{A}$

$$\nabla_x \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c_\ell} \vec{J} \tag{8.29}$$

to yield the equation which predicts the Meissner effect:

$$\nabla_x^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \tag{8.30}$$

The solution of this equation near the boundary between the system and free space shows that the $\vec{B}$ field decays exponentially to zero at a length-scale λ_L. This is the London penetration depth, given here by

$$\frac{1}{\lambda_L^2} = \frac{4\pi \rho_s e^{*2}}{\hbar^2 c_\ell^2} \tag{8.31}$$

This is an exact relationship between the penetration depth and helicity modulus of the superconductor. Note that it involves only fundamental constants of nature, and ρ_s is the only material-dependent quantity. Thus, ρ_s provides a complete description of the response to external magnetic fields, and can be directly measured by observations of the London penetration depth.

Finally, (8.25) and (8.26) also contain information on the electrical conductivity of the ordered phase. Recall that we can also induce an electrical field using the vector potential by making it time-dependent: $\vec{E} = -(1/c_\ell)(\partial \vec{A}/\partial t)$. So from (8.26) we see that the electrical current is given by $\vec{J} = \sigma \vec{E}$, where the electrical conductivity is given by (for real frequencies ω, and for a spatially isotropic system)

$$\sigma(\omega) = \frac{c_\ell}{i\omega} K_{xx}(k \to 0, \omega). \tag{8.32}$$

From (8.26), we have

$$\mathrm{Re}[\sigma(\omega)] = \frac{\rho_s e^{*2}}{\hbar^2} \delta(\omega) \tag{8.33}$$

The zero frequency delta function shows why the "magnetically" ordered phase of the O(2) rotor model is a superconductor. For neutral particles, we can use similar arguments to deduce the response to an external force (rather than an electrical field), and so identify this phase as a superfluid. The relationship (8.33) also shows why ρ_s is identified as the superfluid density.

8.3.1 The rotor model

Let us now evaluate the current response function for the quantum field theory (2.11). We proceed using the perturbative expansion described in Sections 6.6.3 and 7.2.3, and obtain the result to leading order in u. Corrections at higher order in u are discussed later in more detail in Chapter 15.

For $N = 2$, we can introduce a complex field $\psi = \phi_1 + i\phi_2$. Then coupling to the external vector potential is obtained by requirements of gauge invariance, under which the spatial gradient term in the action is modified by

$$|\nabla_x \psi|^2 \to \left| \left(\nabla_x - i \left(e^* / \left(\hbar c_\ell \right) \right) \vec{A} \right) \psi \right|^2 . \tag{8.34}$$

Evaluating the current from (8.23), we obtain

$$\vec{J} = \frac{e^*}{i\hbar} \left(\psi^* \nabla_x \psi - \nabla_x \psi^* \psi \right) - \frac{e^{*2}}{\hbar^2 c_\ell} 2 |\psi|^2 \vec{A}. \tag{8.35}$$

We can now evaluate $\langle \vec{J} \rangle$ using the Kubo formula, using the perturbation theory of Section 6.6.3. We parameterize $\psi = N_0(1+\rho)e^{i\theta}$, and expand the resulting action in powers of ρ. At leading order, we find that the effective action for θ has exactly the form of (8.22), while the current (8.35) reduces to (8.24), provided that we identify

$$\rho_s = 2N_0^2 \tag{8.36}$$

The fluctuations in ρ lead to corrections to this expression at higher order in u, as described in Chapter 15.

Exercises

8.1 Conductivity across the superconductor-insulator transition. This exercise anticipates results that are explored in more detail in Chapter 15. In the vicinity of the superconductor-insulator transition (with no long-range Coulomb interactions), the low-energy states are described by the $N = 2\phi_\alpha^4$ field theory. We write this in terms of a complex field $\Psi = \left(\phi_1 + i\phi_2 \right) / \sqrt{2}$ with action

$$\mathcal{S} = \int d^d x d\tau \left[|\nabla_x \Psi|^2 + |\partial_\tau \Psi|^2 + r|\Psi|^2 + \frac{u}{2} |\Psi|^4 \right] \tag{8.37}$$

Consider the response of this theory to an external vector potential $\vec{A}(x,\tau)$ under which

$$\nabla_x \Psi \to \left(\nabla_x - i e^* \vec{A} \right) \Psi \tag{8.38}$$

The imaginary-time current-current correlation function is then given by

$$K_{\alpha\beta} \left(x - x', \tau - \tau' \right) = \langle J_\alpha(x,\tau) J_\beta \left(x', \tau' \right) \rangle = \left. \frac{\delta^2 \ln \mathcal{Z}}{\delta A_\alpha(x,\tau) \delta A_\beta \left(x', \tau' \right)} \right|_{\vec{A}=0} \tag{8.39}$$

where α, β are components of the spatial coordinate x. From the zero-momentum, finite frequency component of K we can obtain the conductivity, σ, at imaginary frequencies by (see e.g. the text by Mahan)

$$\sigma \left(\omega_n \right) = \frac{1}{\omega_n} K_{11} \left(q = 0, \omega_n \right) \tag{8.40}$$

After analytic continuation to real frequencies, we can obtain the physical conductivity $\sigma(\omega)$. Obtain expressions for $\mathrm{Re}[\sigma(\omega)]$ at $T = 0$ to the leading nonvanishing order in an expansion in u for the $r > 0$ (insulating) and $r < 0$ (superconducting) phases, as described below:
(a) In the superconducting phase, $r < 0$, the leading contribution is of order $1/u$, and you are only required to obtain this. This contribution arises from the condensate, and yields a $\mathrm{Re}[\sigma(\omega)] \sim \delta(\omega)$. Obtain only the coefficient of the delta function.
(b) In the insulating phase, $r > 0$, the leading contribution is of order u^0, and you are required only to obtain this. Your expression will have two terms, the so-called "paramagnetic" (with two Ψ propagators) and "diamagnetic" (with one Ψ propagator) contributions. First evaluate the integral over the internal imaginary frequency. The paramagnetic term depends upon ω_n, while the diagmagnetic term is independent of ω_n. Before evaluating the momentum integral, analytically continue $i\omega_n \to \omega$ and determine $\mathrm{Re}[\sigma(\omega)]-$ only the paramagnetic term should contribute to this. Finally, examine the momentum integral in this last expression - you should find that the integrand is nonzero only below a maximum momentum, and so the integral is always convergent.

19.7 Boson Hubbard model

This chapter finally moves beyond the quantum rotor models which have been the complete focus of our attention so far in Part II. Our motivation is two-fold: to introduce the coherent state path integral, which plays an important role in developing the field theory for many interesting quantum phase transitions; and to provide a deeper and more complete explanation of our claimed connection between the $N = 2$ rotor model and the experiments on ultracold bosonic atoms in an optical lattice which was claimed in Sections 1.3 and 1.4.3. We do this by studying the boson Hubbard model, which has a direct connection to the microscopic Hamiltonian of the ultracold atoms.

The Hubbard model was originally introduced as a description of the motion of electrons in transition metals, with the motivation of understanding their magnetic properties. This original model remains a very active subject of research today, and important progress has been made in recent years by examining its properties in the limit of large spatial dimensionality [160, 165].

In this chapter, we examine only the much simpler "boson Hubbard model," following the analysis in an important paper by Fisher et al. [148]. As the name implies, the elementary degrees of freedom in this model are spinless bosons, which take the place of the spin- 1/2 fermionic electrons in the original Hubbard model. These bosons could represent Cooper pairs of electrons undergoing Josephson tunneling between superconducting islands, helium atoms moving on a substrate, or ultracold atoms in an optical lattice. Processes in which the Cooper pair boson decays into a pair of electrons are neglected in this simple model, and this caveat must be kept in mind while discussing applications to superconductors.

Many of the results discussed in this chapter were also obtained in early literature on quantum transitions in anisotropic magnets in the presence of an applied magnetic field. These are reviewed by Kaganov and Chubukov [256], who also gave an extensive discussion of experimental applications. We will, however, not use their formulation here.

Apart from its direct physical applications, the importance of the boson Hubbard model lies in providing one of the simplest realizations of a quantum phase transition that does not map onto a previously studied classical phase transition in one higher dimension. The continuum theory describing this transition includes complex Berry phase terms, which, in the simplest formulation of the theory, do not become real even after analytic continuation to imaginary time. We shall meet some genuinely new physical phenomena associated with quantum critical points in a relatively simple context, and the insight will be generally applicable to more complicated models in subsequent chapters.

However, as noted above, there are also quantum phase transitions in the boson Hubbard model which map precisely onto those of the $N = 2$ quantum rotor model. We establish this here, and also show how the quantum rotor universality is destroyed as we vary parameters.

Let us define the degrees of freedom of the model of interest. We introduce the boson operator $\hat{b}_i$, which annihilates bosons on the sites, i, of a regular lattice in d dimensions. These Bose operators and their Hermitian conjugate creation operators obey the commutation relation

$$\left[\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger\right] = \delta_{ij} \tag{9.1}$$

while two creation or annihilation operators always commute. It is also useful to introduce the boson number operator

$$\hat{n}_{bi} = \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i \tag{9.2}$$

which counts the number of bosons on each site. We allow an arbitrary number of bosons on each site. Thus the Hilbert space consists of states $|\{m_j\}\rangle$, that are eigenstates of the number operators

$$\hat{n}_{bi} \left|\{m_j\}\right\rangle = m_i \left|\{m_j\}\right\rangle , \tag{9.3}$$

and every m_j in the set $\{m_j\}$ is allowed to run over all nonnegative integers. This includes the "vacuum" state with no bosons at all $|\{m_j = 0\}\rangle$.

The Hamiltonian of the boson Hubbard model is

$$H_B = -w \sum_{\langle ij \rangle} \left(\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_i \right) - \mu \sum_i \hat{n}_{bi} + (U/2) \sum_i \hat{n}_{bi} \left(\hat{n}_{bi} - 1 \right) . \tag{9.4}$$

The first term, proportional to w, allows hopping of bosons from site to site ($\langle ij \rangle$ represents nearest neighbor pairs); if each site represents a superconducting grain, then w is the Josephson tunneling that allows Cooper pairs to move between grains. The second term, μ, represents the chemical potential of the bosons: changing the value of μ changes the total number of bosons. Depending upon the physical conditions, a given system can either be constrained to be at a fixed chemical potential (the grand canonical ensemble) or have a fixed total number of bosons (the canonical ensemble). Theoretically it is much simpler to consider the fixed chemical potential case, and results at fixed density can always be obtained from them after a Legendre transformation. Finally, the last term, $U > 0$, represents the simplest possible repulsive interaction between the bosons. We have taken only an on-site repulsion. This can be considered to be the charging energy of each superconducting grain. Off-site and longer-range repulsion are undoubtedly important in realistic systems, but these are neglected in this simplest model.

There is a basic similarity between the boson Hubbard model and the O(N) rotor Hamiltonian H_R in (1.25) that is useful in understanding their respective physical properties. First, let us consider the issue of symmetries. The rotor Hamiltonian H_R was invariant under global O(N) rotation of the rotor fields $\hat{\mathbf{n}}_i$ and $\hat{\mathbf{L}}_i$; the present H_B is invariant under a global U(1) $\equiv$ O(2) phase transformation under which

$$\hat{b}_i \to \hat{b}_i e^{i\phi} \tag{9.5}$$

Now note that the w term in H_B is quite similar to the J term in H_R : both couple neighboring sites in a manner that prefers a state that breaks the global symmetry. However, these terms compete with the Jg term in H_R, or the U term in H_B, both of which are completely local and prefer states that are invariant under their respective symmetry transformations. So, by analogy with H_R, we may expect a quantum phase transition in H_B as a function of w/U between a state in which the U(1) symmetry (9.5) is unbroken to one in which it is broken.

There is, however, a crucial difference between H_R and H_B that requires a more careful discussion of the symmetries in the two models. Recall that a consequence of the O(N) symmetry of H_R was the conservation of total angular momentum in H_R; similarly we have the conservation of the total number of bosons

$$\hat{N}_b = \sum_i \hat{n}_{bi}; \tag{9.6}$$

it is easily verified that $\hat{N}_b$ commutes with $\hat{H}$. Note that to H_R we can add an external field H coupled to the conserved total angular momentum, as we do in (11.1); the term analogous to this is the chemical potential μ in H_B, which couples to $\hat{N}_b$. This correspondence also brings out the difference. Recall that all of our analysis of H_R was carried out in zero field, $\mathbf{H} = \mathbf{0}$, and we examined only the linear response to an infinitesimal external field $\mathbf{H}$. However, the choice $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ was a natural one, as it was only for this value that the remainder of H_R was O(N) invariant (at least for $N \geq 3$). In contrast, note that the μ term in H_B does not break any symmetries, and H_B remains invariant under (9.5) for any value of μ. Hence there is no natural symmetry criterion by which we can prefer a specific value of μ, and we have no choice but to examine H_B for all μ. (Even for the case $N = 2$, the choice $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ for H_R can be made from the requirement of a "particlehole" symmetry under which $\mathbf{n}_i \to -\mathbf{n}_i$, while $\mathbf{L}_i$ remains invariant; there is no such corresponding symmetry for H_B.) It turns out that the results for H_B for general μ also allow us to understand H_R for finite nonzero $\mathbf{H}$.

We begin our study of H_B by introducing a simple mean-field theory in Section 9.1. The coherent state path integral representation of the boson Hamiltonian is then developed in Section 9.2. The continuum quantum theories describing fluctuations near the quantum critical points are introduced in Section 9.3.

19.7.1 9.1 Mean-field theory

The strategy, as in any mean-field theory, is to model the properties of H_B by the best possible sum, $H_{\rm MF}$, of single-site Hamiltonians:

$$H_{\rm MF} = \sum_i \left(-\mu \hat{n}_{bi} + (U/2)\hat{n}_{bi}\left(\hat{n}_{bi} - 1\right) - \Psi_B^* \hat{b}_i - \Psi_B \hat{b}_i^\dagger \right), \tag{9.7}$$

where the complex number Ψ_B is a variational parameter. We have chosen a mean-field Hamiltonian with the same on-site terms as H_B and have added an additional term with a "field" Ψ_B to represent the influence of the neighboring sites; this field has to be selfconsistently determined. Note that this term breaks the U(1) symmetry and does not conserve the total number of particles. This is to allow for the possibility of brokensymmetric phases, whereas symmetric phases appear at the special value $\Psi_B = 0$. As we saw in the analysis of H_R, the state that breaks the U(1) symmetry will have a nonzero stiffness to rotations of the order parameter; in the present case this stiffness is the superfluid density characterizing a superfluid ground state of the bosons.

Another important assumption underlying (9.7) is that the ground state does not spontaneously break a translational symmetry of the lattice, as the mean-field Hamiltonian is the same on every site. Such a symmetry breaking is certainly a reasonable possibility, but we ignore this complication here for simplicity.

We will determine the optimum value of the mean-field parameter Ψ_B by a standard procedure. First, determine the ground state wavefunction of $H_{\rm MF}$ for an arbitrary Ψ_B; because $H_{\rm MF}$ is a sum of single-site Hamiltonians, this wavefunction is simply a product of single-site wavefunctions. Next, evaluate the expectation value of H_B in this wavefunction. By adding and subtracting $H_{\rm MF}$ from H_B, we can write the mean-field value of the ground state energy of H_B in the form

$$\frac{E_0}{M} = \frac{E_{\rm MF}\left(\Psi_B\right)}{M} - Zw\left\langle \hat{b}^\dagger \right\rangle \langle \hat{b} \rangle + \langle \hat{b} \rangle \Psi_B^* + \left\langle \hat{b}^\dagger \right\rangle \Psi_B \tag{9.8}$$

where $E_{\rm MF}\left(\Psi_B\right)$ is the ground state energy of $H_{\rm MF}$, M is the number of sites of the lattice, Z is the number of nearest neighbors around each lattice point (the "coordination number"), and the expectation values are evaluated in the ground state of $H_{\rm MF}$. The final step is to minimize (9.8) over variations in Ψ_B. We have carried out this step numerically and the results are shown in Fig. 9.1.

Note that even on a single site, $H_{\rm MF}$ has an infinite number of states, corresponding to the allowed values $m \geq 0$ of the integer number of bosons on each site. The numerical procedure necessarily truncates these states at some large occupation number, but the errors are not difficult to control. In any case, we will show that all the essential properties of the

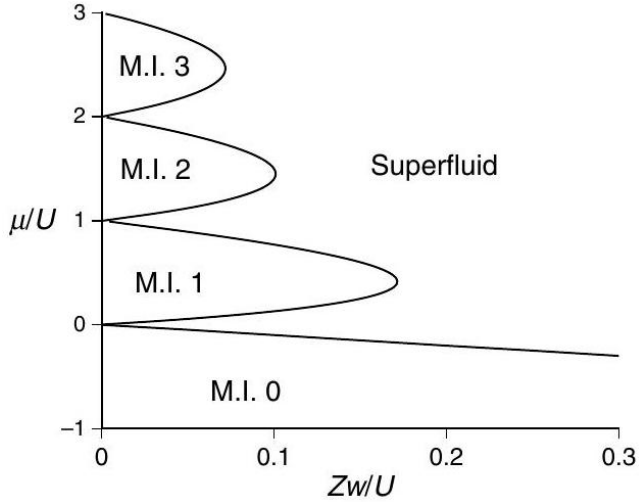


Fig. 9.1 Mean-field phase diagram of the ground state of the boson Hubbard model H_B in (9.4). The notation M.I. n refers to a Mott insulator with $n_0(\mu/U) = n$.

phase diagram can be obtained analytically. Also, by taking the derivative of (9.8) with respect to Ψ_B, it is easy to show that at the optimum value of Ψ_B

$$\Psi_B = Zw\langle \hat{b} \rangle; \tag{9.9}$$

this relation, however, does not hold at a general point in parameter space.

First, let us consider the limit $w = 0$. In this case the sites are decoupled, and the meanfield theory is exact. It is also evident that $\Psi_B = 0$, and we simply have to minimize the on-site interaction energy. The on-site Hamiltonian contains only the operator $\hat{n}$, and the solution involves finding the boson occupation numbers (which are the integer-valued eigenvalues of $\hat{n}$) that minimize H_B. This is simple to carry out, and we get the ground state wavefunction

$$|m_i = n_0(\mu/U)\rangle\,, \tag{9.10}$$

where the integer-valued function $n_0(\mu/U)$ is given by

$$n_0(\mu/U) = \begin{cases} 0, & \text{for } \mu/U < 0 \\ 1, & \text{for } 0 < \mu/U < 1 \\ 2, & \text{for } 1 < \mu/U < 2 \\ \vdots & \vdots \\ n, & \text{for } n-1 < \mu/U < n \end{cases} \tag{9.11}$$

Thus each site has exactly the same integer number of bosons, which jumps discontinuously whenever μ/U goes through a positive integer. When μ/U is exactly equal to a positive integer, there are two degenerate states on each site (with boson numbers differing by 1) and so the entire system has a degeneracy of 2^M. This large degeneracy implies a macroscopic entropy; it will be lifted once we turn on a nonzero w.

We now consider the effects of a small nonzero w. As is shown in Fig. 9.1, the regions with $\Psi_B = 0$ survive in lobes around each $w = 0$ state (9.10) characterized by a given integer value of $n_0(\mu/U)$. Only at the degenerate point with $\mu/U =$ integer does a nonzero w immediately lead to a state with $\Psi_B \neq 0$. We consider the properties of this $\Psi_B \neq 0$ later, but now we discuss the properties of the lobes with $\Psi_B = 0$ in some more detail. In mean-field theory, these states have wavefunctions still given exactly by (9.10). However, it is possible to go beyond mean-field theory and make an important exact statement about each of the lobes: the expectation value of the number of bosons in each site is given by

$$\left\langle \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i \right\rangle = n_0(\mu/U), \tag{9.12}$$

which is the same result one would obtain from the product state (9.10) (which, we emphasize, is not the exact wavefunction for $w \neq 0$). There are two important ingredients behind the result (9.12): the existence of an energy gap and the fact that $\hat{N}_b$ commutes with H_B. First, recall that at $w = 0$, provided that μ/U was not exactly equal to a positive integer, there was a unique ground state, and there was a nonzero energy separating this state from all other states (this is the energy gap). As a result, when we turn on a small nonzero w, the ground state moves adiabatically without undergoing any level crossings with any other state. Now the $w = 0$ state is an exact eigenstate of $\hat{N}_b$ with eigenvalue $Mn_0(\mu/U)$, and the perturbation arising from a nonzero w commutes with $\hat{N}_b$. Consequently, the ground state will remain an eigenstate of $\hat{N}_b$ with precisely the same eigenvalue, $Mn_0(\mu/U)$, even for small nonzero w. Assuming translational invariance, we then immediately have the exact result (9.12). Note that this argument also shows that the energy gap above the ground state will survive everywhere within the lobe. These regions with a quantized value of the density and an energy gap to all excitations are known as "Mott insulators." Their ground states are very similar to, but not exactly equal to, the simple state (9.10): they involve, in addition, terms with bosons undergoing virtual fluctuations between pairs of sites, creating particle-hole pairs. The Mott insulators are also known as "incompressible" because their density does not change under changes of the chemical potential μ or other parameters in H_B :

$$\frac{\partial \left\langle \hat{N}_b \right\rangle}{\partial \mu} = 0 \tag{9.13}$$

It is worth re-emphasizing here the remarkable nature of the exact result (9.12). From the perspective of classical critical phenomena, it is most unusual to find the expectation value of any observable to be pinned at a quantized value over a finite region of the phase diagram. However, as we will see, quantum field theories of a certain structure allow such a phenomenon, and we meet different realizations of it in subsequent chapters. The existence of observables such as $\hat{N}_b$ that commute with the Hamiltonian is clearly a crucial ingredient.

The numerical analysis shows that the boundary of the Mott insulating phases is a second-order quantum phase transition (i.e. a nonzero Ψ_B turns on continuously). With the benefit of this knowledge, we can determine the positions of the phase boundaries. By the usual Landau theory argument, we simply need to expand E_0 in (9.8) in powers of Ψ_B,

$$E_0 = E_{00} + r\,|\Psi_B|^2 + \mathcal{O}\left(|\Psi_B|^4\right) \tag{9.14}$$

and the phase boundary appears when r changes sign. The value of r can be computed from (9.8) and (9.7) by second-order perturbation theory, and we find

$$r = \chi_0(\mu/U)\left[1 - Zw\chi_0(\mu/U)\right] \tag{9.15}$$

where

$$\chi_0(\mu/U) = \frac{n_0(\mu/U)+1}{Un_0(\mu/U)-\mu} + \frac{n_0(\mu/U)}{\mu - U\left(n_0(\mu/U)-1\right)} \tag{9.16}$$

The function $n_0(\mu/U)$ in (9.11) is such that the denominators in (9.16) are positive, except at the points at which the boson occupation number jumps at $w = 0$. The solution of the simple equation $r = 0$ leads to the phase boundaries shown in Fig. 9.1.

Finally, we turn to the phase with $\Psi_B \neq 0$. The mean-field parameter Ψ_B varies continuously as the parameters are varied. As a result all thermodynamic variables also change,
and the density does not take a quantized value; by a suitable choice of parameters, the average density can be varied smoothly across any real positive value. So this is a compressible state in which

$$\frac{\partial \left\langle \hat{N}_b \right\rangle}{\partial \mu} \neq 0 \tag{9.17}$$

As we noted earlier, the presence of a $\Psi_B \neq 0$ implies that the U(1) symmetry is broken, and there is a nonzero stiffness to twists in the orientation of the order parameter. The fluctuation analysis discussed in Section 9.3 can be combined with the methods of Chapters 8 and 15 to show that this state is a superfluid and that the stiffness is just the superfluid density.

Corrections to the mean-field phase diagram of Fig. 9.1 have been considered by Freericks and Monien [153, 154]. They find singularities in the shape of the Mott lobes at the positions of the $z = 1$ transitions. Monte Carlo simulations of the phase diagram have also been carried out [39,364], and confirm the physical picture discussed above.

We also note that extensions of the boson Hubbard model with interactions beyond nearest neighbor can spontaneously break translational symmetry at certain densities. If this symmetry breaking coexists with the superfluid order, one can obtain a "supersolid" phase. These issues have been discussed in [21,40,155,170,352,483,520,521]. See also Exercise 9.1.

19.7.2 9.2 Coherent state path integral

This section applies to the boson Hubbard model the analog of the mapping described in Section 6.5 for the quantum rotor model. We apply this using a general method called the coherent state path integral. While the path integral in Section 6.5 is over all possible quantum trajectories in the configuration space, $\mathbf{n}_i(\tau)$, of the quantum rotor model, the coherent state path integral is over phase space; we choose to work in phase space because there is often no choice of configuration space which does not break some important symmetry of the Hamiltonian. Thus the integral involves integrands which do not commute with each other in the conventional Hamiltonian formulation, and this is reflected by the presence of Berry phase terms in the action for the path integral. Consequently, the action is not real, even in imaginary time. One subtle consequence of the presence of Berry phases is that the path integral is not a well-defined mathematical quantity, unlike the integrals in Section 6.5 which can be rigorously defined by their connection to equivalent statistical models. So formally, the coherent state path integral requires additional temporal derivative terms for a proper regularization: we generally ignore such issues here, because the naive analysis based upon assuming a well defined time continuum limit is invariably correct: the reader is referred to [357] for a more complete discussion.

To avoid inessential indices, we present the derivation of the coherent state path integral by focusing on a single site, and drop the site index. We first derive the result in a general notation, to allow subsequent application to quantum spin systems in Section 19.1. So
we consider a general Hamiltonian $H(\hat{\mathbf{S}})$, dependent upon operators $\hat{\mathbf{S}}$ which need not commute

with each other. So for the boson Hubbard model, $\hat{\mathbf{S}}$ is a two-dimensional vector of operators $\hat{b}$ and $\hat{b}^\dagger$ which obey (9.1). When we apply the results below to quantum spin systems, $\hat{\mathbf{S}}$ represents the usual spin operators $\hat{S}_{x,y,z}$, which obey (1.29).

Our first step is to introduce the coherent states. These are an infinite set of states $|\mathbf{N}\rangle$, labeled by the continuous vector $\mathbf{N}$ (in two or three dimensions for the two cases above). They are normalized to unity,

$$\langle \mathbf{N} \mid \mathbf{N} \rangle = 1, \tag{9.18}$$

but are not orthogonal $\langle \mathbf{N} \mid \mathbf{N}' \rangle \neq 0$ for $\mathbf{N} \neq \mathbf{N}'$. They do, however, satisfy a completeness relation

$$\mathcal{C}_N \int d\mathbf{N} |\mathbf{N}\rangle\langle\mathbf{N}| = 1 \tag{9.19}$$

where $\mathcal{C}_N$ is a normalization constant. Because of their nonorthogonality, these states are called "over-complete." Finally, they are chosen with a useful property: the diagonal expectation values of the operators $\hat{\mathbf{S}}$ are very simple:

$$\langle \mathbf{N}|\hat{\mathbf{S}}|\mathbf{N}\rangle = \mathbf{N} \tag{9.20}$$

This property implies that the vector $\mathbf{N}$ is a classical approximation to the operators $\hat{\mathbf{S}}$. The relations (9.18), (9.19), and (9.20) define the coherent states, and are all we need here to set up the coherent state path integral.

We also need the diagonal matrix elements of the Hamiltonian in the coherent state basis. Usually, it is possible to arrange the operators such that

$$\langle \mathbf{N}|H(\hat{\mathbf{S}})|\mathbf{N}\rangle = H(\mathbf{N}); \tag{9.21}$$

i.e. $H(\mathbf{N})$ has the same functional dependence upon $\mathbf{N}$ as the original Hamiltonian has on $\mathbf{S}$. For the boson Hubbard model, this corresponds, as we will see, to normal-ordering the creation and annihilation operators. In any case, the right-hand side could have a distinct functional dependence on $\mathbf{N}$, but we will just refer to the diagonal matrix element as above.

We proceed to the derivation of the coherent state path integral for the partition function

$$\mathcal{Z} = \mathrm{Tr} \exp(-H(\hat{\mathbf{S}})/T) \tag{9.22}$$

The transformation of $\mathcal{Z}$ into a path integral proceeds along the same lines as in Section 5.6. We break up the exponential into a large number of exponentials of infinitesimal time evolution operators

$$\mathcal{Z} = \lim_{M\to\infty} \prod_{i=1}^{M} \exp\left(-\Delta\tau_i H(\hat{\mathbf{S}})\right), \tag{9.23}$$

where $\Delta\tau_i = 1/MT$, and insert a set of coherent states between each exponential by using the identity (9.19); we label the state inserted at a "time" τ by $|\mathbf{N}(\tau)\rangle$. We can then evaluate the expectation value of each exponential by use of the identity (9.20)

$$\begin{aligned}
&\langle \mathbf{N}(\tau)| \exp(-\Delta\tau H(\hat{\mathbf{S}}))|\mathbf{N}(\tau-\Delta\tau)\rangle \\
&\qquad \approx \langle \mathbf{N}(\tau)|(1-\Delta\tau H(\hat{\mathbf{S}}))|\mathbf{N}(\tau-\Delta\tau)\rangle \\
&\qquad \approx 1 - \Delta\tau\langle \mathbf{N}(\tau)|\frac{d}{d\tau}|\mathbf{N}(\tau)\rangle - \Delta\tau H(\mathbf{N}) \\
&\qquad \approx \exp\left(-\Delta\tau\langle \mathbf{N}(\tau)|\frac{d}{d\tau}|\mathbf{N}(\tau)\rangle - \Delta\tau H(\mathbf{N})\right)
\end{aligned} \tag{9.24}$$

In each step we have retained expressions correct to order $\Delta\tau$. Because the coherent states at time τ and $\tau + \Delta\tau$ can in principle have completely different orientations, a priori, it is not clear that expanding these states in derivatives of time is a valid procedure. This is a subtlety that afflicts all coherent state path integrals and has been discussed more carefully by

Negele and Orland [357]. The conclusion of their analysis is that except for the single "tadpole" diagram where a point-splitting of time becomes necessary, this expansion in derivatives of time always leads to correct results. In any case, the resulting coherent state path integral is a formal expression that cannot be directly evaluated, and in case of any doubt one should always return to the original discrete time product in (9.23).

Keeping in mind the above caution, we insert (9.24) into (9.23), take the limit of small $\Delta\tau$, and obtain the following functional integral for $\mathcal{Z}$:

$$\mathcal{Z} = \int_{\mathbf{N}(0)=\mathbf{N}(1/T)} \mathcal{D}\mathbf{N}(\tau) \exp\left\{-\mathcal{S}_B - \int_0^{1/T} d\tau H(\mathbf{N}(\tau))\right\} \tag{9.25}$$

where

$$\mathcal{S}_B = \int_0^{1/T} d\tau \langle \mathbf{N}(\tau)| \frac{d}{d\tau} |\mathbf{N}(\tau)\rangle \tag{9.26}$$

and $H(S\mathbf{N})$ is obtained by replacing every occurrence of $\hat{\mathbf{S}}$ in the Hamiltonian by $S\mathbf{N}$. The promised Berry phase term is S_B, and it represents the overlap between the coherent states at two infinitesimally separated times. It can be shown straightforwardly from the normalization condition, $\langle \mathbf{N} \mid \mathbf{N}\rangle = 1$, that $\mathcal{S}_B$ is pure imaginary.

9.2.1 Boson coherent states

We now apply the general formalism above to the boson Hubbard model. As before, we drop the site index i.

For the state label, we replace the two-dimensional vector $\mathbf{N}$ by a complex number ψ, and so the coherent states are $|\psi\rangle$, with one state for every complex number. A state with the properties (9.18), (9.19), and (9.20) turns out to be

$$|\psi\rangle = e^{-|\psi|^2/2} \exp\left(\psi \hat{b}^\dagger\right) |0\rangle, \tag{9.27}$$

where $|0\rangle$ is the boson vacuum state (one of the states in (9.3)). This state is normalized as required by (9.18), and we can now obtain its diagonal matrix element

$$\begin{aligned} \langle\psi|\hat{b}|\psi\rangle &= e^{-|\psi|^2} \frac{\partial}{\partial\psi^*} \langle 0| e^{\psi^* \hat{b}} e^{\psi \hat{b}^\dagger} |0\rangle \\ &= e^{-|\psi|^2} \frac{\partial}{\partial\psi^*} e^{|\psi|^2} = \psi \end{aligned} \tag{9.28}$$

which satisfies the requirement (9.20). For the complete relation, we evaluate

$$\begin{aligned} \int d\psi d\psi^* |\psi\rangle\langle\psi| &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|n\rangle\langle n|}{n!} \int d\psi d\psi^* |\psi|^{2n} e^{-|\psi|^2} \\ &= \pi \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n| \end{aligned} \tag{9.29}$$

where $|n\rangle$ are the number states in (9.3), $d\psi d\psi^* \equiv d\,\mathrm{Re}(\psi) d\,\mathrm{Im}(\psi)$, and we have picked only the diagonal terms in the double sum over number states because the off-diagonal terms vanish after the angular ψ integration. This result identifies $\mathcal{C}_N = 1/\pi$. So we have satisfied the properties (9.18), (9.19), and (9.20) required of all coherent states.

For the path integral, we need the Berry phase term in (9.26). This is a path integral over trajectories in the complex plane, $\psi(\tau)$, and we have

$$\langle\psi(\tau)| \frac{d}{d\tau} |\psi(\tau)\rangle = e^{-|\psi(\tau)|^2} \langle 0| e^{\psi^*(\tau)\hat{b}} \left|\frac{d}{d\tau}\right| e^{\psi(\tau)\hat{b}^\dagger} |0\rangle = \psi^* \frac{d\psi}{d\tau}. \tag{9.30}$$

We are now ready to combine (9.30) and (9.25) to obtain the coherent state path integral of the boson Hubbard model.

19.7.3 9.3 Continuum quantum field theories

Returning to our discussion of the boson Hubbard model, here we describe the low-energy properties of the quantum phase transitions between the Mott insulators and the superfluid found in Section 9.1. We find that it is crucial to distinguish between two different cases, each characterized by its own universality class and continuum quantum field theory. The important diagnostic distinguishing the two possibilities is the behavior of the boson density across the transition. In the Mott insulator, this density is of course always pinned at some integer value. As one undergoes the transition to the superfluid, depending upon the precise location of the system in the phase diagram of Fig. 9.1, there are two possible behaviors of the density: either (A) the density remains pinned at its quantized value in the superfluid in the vicinity of the quantum critical point, or (B) the transition is accompanied by a change in the density. We show below that case (A) is described by the $N = 2$ case of the quantum rotor field theory (3.25) which we have already studied, and study in greater detail in Part III. Case (B) leads to a different field theory whose properties are examined further in Chapter 16.

We begin by writing the partition function of $H_B, \mathcal{Z}_B = \mathrm{Tr}\, e^{-H_B/T}$ in the coherent state path integral representation derived in Section 9.2:

$$\mathcal{Z}_B = \int \mathcal{D}b_i(\tau)\mathcal{D}b_i^\dagger(\tau) \exp\left(-\int_0^{1/T} d\tau \mathcal{L}_b\right)$$
$$\mathcal{L}_b = \sum_i \left(b_i^\dagger \frac{db_i}{d\tau} - \mu b_i^\dagger b_i + (U/2) b_i^\dagger b_i^\dagger b_i b_i\right) - w \sum_{\langle ij\rangle} \left(b_i^\dagger b_j + b_j^\dagger b_i\right) \tag{9.31}$$

Here we have changed notation $\psi(\tau) \to b(\tau)$, as is conventional; we are dealing exclusively with path integrals from now on, and so there is no possibility of confusion with the operators $\hat{b}$ in the Hamiltonian language. Also note that the repulsion proportional to U in (9.4) becomes the product of four boson operators above after normal ordering, and we can then use (9.21).

It is clear that the critical field theory of the superfluid-insulator transition should be expressed in terms of a spacetime-dependent field $\Psi_B(x, \tau)$, which is analogous to the mean-field parameter Ψ_B appearing in Section 9.1. Such a field is most conveniently introduced by the well-known Hubbard-Stratanovich transformation on the coherent state path integral. We decouple the hopping term proportional to w by introducing an auxiliary field $\Psi_{Bi}(\tau)$ and transforming $\mathcal{Z}_B$ to

$$\mathcal{Z}_B = \int \mathcal{D}b_i(\tau)\mathcal{D}b_i^\dagger(\tau)\mathcal{D}\Psi_{Bi}(\tau)\mathcal{D}\Psi_{Bi}^\dagger(\tau) \exp\left(-\int_0^{1/T} d\tau \mathcal{L}_b'\right)$$
$$\mathcal{L}_b' = \sum_i \left(b_i^\dagger \frac{db_i}{d\tau} - \mu b_i^\dagger b_i + (U/2) b_i^\dagger b_i^\dagger b_i b_i - \Psi_{Bi} b_i^\dagger - \Psi_{Bi}^* b_i\right) + \sum_{i,j} \Psi_{Bi}^* w_{ij}^{-1} \Psi_{Bj} \tag{9.32}$$

We have introduced the symmetric matrix w_{ij} whose elements equal w if i and j are nearest neighbors and vanish otherwise. The equivalence between (9.32) and (9.31) can be established easily by simply carrying out the Gaussian integral over Ψ_B; this also generates some overall normalization factors, but these have been absorbed into a definition of the measure $\mathcal{D}\Psi_B$. Let us also note a subtlety we have glossed over: strictly speaking, the transformation between (9.32) and (9.31) requires that all the eigenvalues of w_{ij} be positive, for only then are the Gaussian integrals over Ψ_B well defined. This is not the case for, say, the hypercubic lattice, which has negative eigenvalues for w_{ij}. This can be repaired by adding a positive constant to all the diagonal elements of w_{ij} and subtracting the same constant from the on-site b part of the Hamiltonian. We will not explicitly do this here as our interest is only in the long-wavelength modes of the Ψ_B field, and the corresponding eigenvalues of w_{ij} are positive.

For our future purposes, it is useful to describe an important symmetry property of (9.32). Note that the functional integrand is invariant under the following time-dependent U(1) gauge transformation:

$$
\begin{aligned}
b_i &\to b_i e^{i\phi(\tau)} \\
\Psi_{Bi} &\to \Psi_{Bi} e^{i\phi(\tau)} \\
\mu &\to \mu + i\frac{\partial \phi}{\partial \tau}
\end{aligned}
\tag{9.33}
$$

The chemical potential μ becomes time dependent above, and so this transformation takes one out of the physical parameter regime; nevertheless (9.33) is very useful, as it places important restrictions on subsequent manipulations of $\mathcal{Z}_B$.

The next step is to integrate out the $b_i, b_i^\dagger$ fields from (9.32). This can be done exactly in powers of Ψ_B and Ψ_B^* : the coefficients are simply products of Green's functions of the b_i. The latter can be determined in closed form because the Ψ_B-independent part of $\mathcal{L}_b'$ is simply a sum of single-site Hamiltonians for the b_i : these were exactly diagonalized in (9.10), and all single-site Green's functions can also be easily determined. We re-exponentiate the resulting series in powers of Ψ_B, Ψ_B^* and expand the terms in spatial and temporal gradients of Ψ_B. The expression for $\mathcal{Z}_B$ can now be written as [148]

$$
\begin{aligned}
\mathcal{Z}_B &= \int \mathcal{D}\Psi_B(x,\tau)\mathcal{D}\Psi_B^*(x,\tau) \exp\left(-\frac{V\mathcal{F}_0}{T} - \int_0^{1/T} d\tau \int d^d x \mathcal{L}_B \right) \\
\mathcal{L}_B &= K_1 \Psi_B^* \frac{\partial \Psi_B}{\partial \tau} + K_2 \left| \frac{\partial \Psi_B}{\partial \tau} \right|^2 + K_3 \left| \nabla \Psi_B \right|^2 + \tilde{r} \left| \Psi_B \right|^2 + \frac{u}{2} \left| \Psi_B \right|^4 + \cdots
\end{aligned}
\tag{9.34}
$$

Here $V = Ma^d$ is the total volume of the lattice, and a^d is the volume per site. The quantity $\mathcal{F}_0$ is the free energy density of a system of decoupled sites; its derivative with respect to the chemical potential gives the density of the Mott insulating state, and so

$$
-\frac{\partial \mathcal{F}_0}{\partial \mu} = \frac{n_0(\mu/U)}{a^d}
\tag{9.35}
$$

The other parameters in (9.34) can also be expressed in terms of μ, U, and w but we will not display explicit expressions for all of them. Most important is the parameter $\tilde{r}$, which can be seen to be

$$
\tilde{r} a^d = \frac{1}{Zw} - \chi_0(\mu/U)
\tag{9.36}
$$

where χ_0 was defined in (9.16). Notice that $\tilde{r}$ is proportional to the mean-field r in (9.15); in particular, $\tilde{r}$ vanishes when r vanishes, and the two quantities have the same sign. The mean-field critical point between the Mott insulator and the superfluid appeared at $r = 0$, and it is not surprising that the mean-field critical point of the continuum theory (9.34) is given by the same condition.

Of the other couplings in (9.34), K_1, the coefficient of the first-order time derivative also plays a crucial role. It can be computed explicitly, but it is simpler to note that the value of K_1 can be fixed by demanding that (9.34) be invariant under (9.33) for small ϕ : a simple calculation shows that we must have

$$
K_1 = -\frac{\partial \tilde{r}}{\partial \mu}
\tag{9.37}
$$

This relationship has a very interesting consequence. Note that K_1 vanishes when $\tilde{r}$ is μ-independent; however, this is precisely the condition that the Mott insulator-superfluid phase boundary in Fig. 9.1 have a vertical tangent (i.e. at the tips of the Mott insulating lobes). This is significant because at the value $K_1 = 0$ it is evident that (9.34) is nothing but the $N = 2$ rotor model field theory action in (3.25), which is further studied in Part III. So the Mott insulator to superfluid transition is in the universality class of the O(2) quantum rotor model phase transition for $K_1 = 0$. In contrast, for $K_1 \neq 0$ we have a rather different field theory. We can now drop the K_2 term as it involves two time derivatives and so is irrelevant with respect

to the single time derivative in the K_1 term. The resulting field theory is examined in some detail in the following chapter.

To conclude this discussion, we would like to correlate the above discussion on the distinction between the two universality classes with the behavior of the boson density across the transition. This can be evaluated by taking the derivative of the total free energy with respect to the chemical potential, as is clear from (9.4):

$$\begin{aligned} \left\langle \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i \right\rangle &= -a^d \frac{\partial \mathcal{F}_0}{\partial \mu} - a^d \frac{\partial \mathcal{F}_B}{\partial \mu} \\ &= n_0(\mu/U) - a^d \frac{\partial \mathcal{F}_B}{\partial \mu} \end{aligned} \tag{9.38}$$

where $\mathcal{F}_B$ is the free energy resulting from the functional integral over Ψ_B in (9.34). We examine the properties of (9.34) for general K_1, including fluctuations, in the following chapter. Here let us be satisfied by a simple mean-field treatment.

In mean-field theory, for $\tilde{r} > 0$, we have $\Psi_B = 0$, and therefore $\mathcal{F}_B = 0$, implying

$$\left\langle \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i \right\rangle = n_0(\mu/U), \quad \text{for } \tilde{r} > 0 \tag{9.39}$$

This clearly places us in a Mott insulator. As argued in Section 9.1, (9.39) is an exact result, and we obtain another verification of this in our analysis of the fluctuations of (9.34) in Chapter 16.

For $\tilde{r} < 0$, we have $\Psi_B = (-\tilde{r}/u)^{1/2}$, as follows from a simple minimization of $\mathcal{L}_B$; computing the resulting free energy we have

$$\begin{aligned} \left\langle \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i \right\rangle &= n_0(\mu/U) + a^d \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\tilde{r}^2}{2u} \right) \\ &\approx n_0(\mu/U) + \frac{a^d \tilde{r}}{u} \frac{\partial \tilde{r}}{\partial \mu} \end{aligned} \tag{9.40}$$

In the second expression, we ignored the derivative of u as it is less singular as $\tilde{r}$ approaches 0 ; we will comment on the consequences of this shortly. Thus at the transition point at which $K_1 = 0$, by (9.37) we see that the leading correction to the density of the superfluid phase vanishes, and it remains pinned at the same value as in the Mott insulator. So, as claimed earlier, the transition with no density change is in the universality class of the O(2) quantum rotor model. Conversely, for the case $K_1 \neq 0$, the transition is always accompanied by a density change. This is a separate universality class, which is considered in the next chapter, and we will see there that we can also consider the density itself as an order parameter for the transition in this case.

We close by commenting on the consequences of the omitted higher order terms in (9.40) to the discussion above. Consider the trajectory of points in the superfluid with their density equal to some integer n. The implication of the above discussion is that this trajectory will meet the Mott insulator with $n_0(\mu/U) = n$ at its lobe. The O(2) quantum rotor model phase transition then describes the transition out of the Mott insulator into the superfluid along a direction tangent to the trajectory of density n. The approximations made above merely amounted to assuming that this trajectory was a straight line.

Exercises

9.1 Supersolids. Consider a double-layer boson Hubbard model of bosons $\hat{b}_{1i}$ and $\hat{b}_{2i}$ on two parallel layers 1,2:

$$H_{2B} = -w \sum_{\langle ij \rangle} \left(\hat{b}_{1i}^\dagger \hat{b}_{1j} + \hat{b}_{1j}^\dagger \hat{b}_{1i} + \hat{b}_{2i}^\dagger \hat{b}_{2j} + \hat{b}_{2j}^\dagger \hat{b}_{2i} \right) - w \sum_i \left(\hat{b}_{1i}^\dagger \hat{b}_{2i} + \hat{b}_{2i}^\dagger \hat{b}_{1i} \right)$$
$$+ \sum_i \left(-\mu \left[\hat{n}_{b1i} + \hat{n}_{b2i} \right] + \frac{U}{2} \left[\hat{n}_{b1i} \left(\hat{n}_{b1i} - 1 \right) + \hat{n}_{b2i} \left(\hat{n}_{b2i} - 1 \right) \right] \right)$$
$$+ V \sum_i \hat{n}_{b1i} \hat{n}_{b2i} + W \sum_{\langle ij \rangle} \left[\hat{n}_{b1i} \hat{n}_{b1j} + \hat{n}_{b2i} \hat{n}_{b2j} \right]. \tag{9.41}$$

Thus bosons on the same layer have an on-site repulsion $U > 0$, bosons on opposite layers have a repulsion $V > 0$. Bosons on the same layer also have a nearestneighbor interaction W, and we allow W to have either sign. We consider the case where the average boson density per site and per layer is exactly $1/2$, and we take the limit $U \to \infty$: thus no site can have more than one boson. Use a variational approach to determine the ground state of H_{2B} as a function of V/w and W/w. The proposed mean-field variational wavefunction is

$$|G\rangle = \prod_i \left(\alpha_1 + \alpha_2 \hat{b}_{1i}^\dagger + \alpha_3 \hat{b}_{2i}^\dagger + \alpha_4 \hat{b}_{1i}^\dagger \hat{b}_{2i}^\dagger \right) |0\rangle, \tag{9.42}$$

where $|0\rangle$ is the empty state, and $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, and α_4 are variational parameters. Normalization of the wavefunction implies that

$$|\alpha_1|^2 + |\alpha_2|^2 + |\alpha_3|^2 + |\alpha_4|^2 = 1 \tag{9.43}$$

(a) Show that the average density of $1/2$ implies

$$|\alpha_2|^2 + |\alpha_3|^2 + 2\,|\alpha_4|^2 = 1 \tag{9.44}$$

(b) Compute $\langle G|H_{2B}|G\rangle$ for a lattice with same-layer coordination number Z. Then minimize this as a function of the $\alpha_{1,2,3,4}$ subject to the constraints (9.43) and (9.44). The results yield a phase diagram, and the phases can be identified as discussed below.
(c) Argue that any phase with $\alpha_1 \neq 0$ must be a superfluid.
(d) Similarly, show that any phase with $\alpha_1 = \alpha_4 = 0$ is an insulator.
(e) The model H_{2B} has a layer interchange symmetry, and our mean-field allows this symmetry to be spontaneously broken. Show that this symmetry is broken in phases in which $|\alpha_2| \neq |\alpha_3|$. As such phases break a lattice symmetry, it is natural to refer to them as "solids."
(f) Are there any regimes which are both solids and superfluids? Such a phase would be a supersolid.
(g) Determine the order (first or second) of all quantum phase transitions in the phase diagram.

20 III Nonzero Temperatures by Sachdev

20.1 The Ising chain in a transverse field

Part II analyzed the properties of quantum Ising and rotor models in some detail at $T = 0$. We related the quantum phase transitions in these models to the N-component relativistic field theory (2.11), and used it to understand the critical properties.

The purpose of Part III is to extend this understanding to $T > 0$. We will demonstrate that the $T = 0$ quantum critical point controls a wide "quantum critical" region at $T > 0$, as illustrated in Fig. 1.2. We are especially interested in dynamic properties in this region: an interesting feature is that many "friction" coefficients are universal and depend only on fundamental constants of nature. We also explore the other regions of the phase diagrams in Fig. 1.2, including behavior in the vicinity of the phase transition at $T > 0$.

We begin this chapter by extending results of the $d = 1$ quantum Ising model of Chapter 5 to $T > 0$. This model does not have any phase transition at any $T > 0$, and so the crossover structure of the phase diagram is in the class in Fig. 1.2a. Phase transitions at $T > 0$ appear in models to be studied in the following chapter.

All of the results in this section are believed to be exact, but the physically oriented reader should not be turned off by this: we will keep technical details to a minimum and show how the exact results can be obtained by physical arguments that do much to illustrate the main underlying principles. Most of the important concepts of this book appear in the simple model under consideration; much of Part III is a description of similar phenomena in more complicated settings. This is thus one of the central chapters of Part III, and a careful reading is urged.

We will study the $d = 1$ case of (1.7), which is

$$H_I = -J \sum_i \left(g\hat{\sigma}_i^x + \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_{i+1}^z \right). \tag{10.1}$$

As we have discussed in Part I and Chapter 5, H_I exhibits a phase transition at $T = 0$ between an ordered state with the Z_2 symmetry broken and a quantum paramagnetic state where the symmetry remains unbroken. The quantum-classical mapping $\mathcal{QC}$ ensures that this transition is in the universality class of the $D = 2$ classical Ising model.

There has been a great deal of theoretical work on the ground state correlations of H_I [34,299,330,378]. However, properties of the order parameter $\hat{\sigma}_z$ at $T > 0$, which are our primary interest here, have been studied much less. Methods relying upon knowledge of all the exact eigenstates and eigenfunctions of H_I do yield explicit results for equal-time correlators [36,299,327,420], but results for unequal-time correlators have been restricted to $T = \infty$[67, 376, 377] or to precisely the critical coupling [241,331] (seen below to be $g = 1$). There is also an approach that relies upon deriving nonlinear partial differential equations satisfied by the $T > 0$ unequal-time correlators [278,289,332], but these have
not yet been solved to yield the physical correlators. Our discussion of the low- T dynamics here follows the intuitive phenomenological approach developed recently in [442]. Despite its seeming inexactness, its results are believed to be asymptotically exact, and this will be supported by evidence from numerical computations.

In our discussion of the quantum critical point of H_I, we have occasion to meet again the scaling concepts encountered before in Chapter 4. These are extended here to define the dynamic critical exponent z. Another very useful, but much less familiar, concept is that of the reduced scaling function, and it is introduced as an essential tool toward understanding the mechanism of emergence of classical behavior in limiting regimes of the phase diagram.

We describe the properties of H_I using the analog of the correlation functions introduced in Chapter 7 for the quantum field theory. In the present context, this includes the dynamic two-point correlations of the order parameter $\hat{\sigma}^z$:

$$\begin{aligned} C\left(x_i, t\right) &\equiv \left\langle \hat{\sigma}^z\left(x_i, t\right) \hat{\sigma}^z(0,0) \right\rangle \\ &= \operatorname{Tr}\left(e^{-H_I/T} e^{iH_I t} \hat{\sigma}_i^z e^{-iH_I t} \hat{\sigma}_0^z \right) / \mathcal{Z} \end{aligned} \tag{10.2}$$

where $\mathcal{Z} = \operatorname{Tr}\left(e^{-H_I/T}\right)$ is the partition function, and $x_i = ia$ is the x-coordinate of the i th spins with a the lattice spacing. As before, we always use the symbol t to represent real physical time. Occasionally we also find it convenient to consider the correlation at an imaginary time τ; this is defined by the analytic continuation it $\to \tau$ from (10.2) with $\tau > 0$:

$$C\left(x_i, \tau\right) = \operatorname{Tr}\left(e^{-H_I/T} e^{H_I \tau} \hat{\sigma}_i^z e^{-H_I \tau} \hat{\sigma}_0^z \right) / \mathcal{Z} \tag{10.3}$$

Compare this definition with (5.51); from the discussion in Chapter 3 it should be clear that $C(x, \tau)$ is the correlator of the classical $D = 2$ Ising model (3.1) on an infinite strip of width $1/T$ and periodic boundary conditions along the "imaginary-time" direction. We also deal with the dynamic structure factor, $S(k, \omega)$; as in (7.10) this is the Fourier transform of $C(x, t)$ to wavevectors and frequencies:

$$S(k, \omega) = \int dx \int dt C(x, t) e^{-i(kx - \omega t)} \tag{10.4}$$

This is a useful quantity because it is directly proportional to the cross-section in scattering experiments in which the probe (usually neutrons) couples to σ^z. If the energy of the scattered neutron is integrated over, then the cross-section is proportional to the equal-time structure factor, $S(k)$, defined by

$$S(k) \equiv \int \frac{d\omega}{2\pi} S(k,\omega) \tag{10.5}$$

which is clearly also the spatial Fourier transform of $C(x,0)$. The number of arguments of S will specify whether we are referring to the dynamic or equal-time structure factor. The identity $(\hat{\sigma}_i^z)^2 = 1$ implies that $C(0,0) = 1$ and leads to the following sum rule for the dynamic structure factor:

$$\int \frac{dkd\omega}{(2\pi)^2} S(k,\omega) = 1 \tag{10.6}$$

Finally, as in Chapter 7 we have the dynamic susceptibilities, $\chi(k,\omega)$ at real frequencies, and $\chi(k,\omega_n)$ at the Matsubara frequencies, which are related to the structure factor by the fluctuation-dissipation theorem. The spectral representation shows that $\chi(k,\omega)$ is an odd function of ω. The dynamic susceptibility measures the response of the magnetization σ^z to an external field that couples linearly to σ^z and is oscillating at a wavevector k and frequency ω. In the limit that the external field becomes time independent, the response is given by the static susceptibility, $\chi(k)$, defined by

$$\chi(k) \equiv \chi(k, \omega = 0). \tag{10.7}$$

Again, the number of arguments of χ will specify whether we are referring to the dynamic or static susceptibility.

The nature of the spectrum of H_I in the limits of small and large g has already been presented in Chapter 5. The distinct structures of these spectra implied that there had to be at least one quantum critical point at an intermediate g. The exact spectrum is determined here in Section 10.1 and this shows the existence of a unique quantum critical point at $g = 1$. The universal continuum quantum theory of the vicinity of $g = 1$ in $d = 1$ is obtained in Section 10.2. Equal-time correlators for $T > 0$ are discussed in Section 10.3, and the dynamical properties of the different $T > 0$ regimes are examined in Section 10.4.

We note that the reader may also wish to examine the recent book by Chakrabarti, Dutta, and Sen [74], which discusses aspects of quantum Ising models in one and higher dimensions.

20.1.1 10.1 Exact spectrum

The qualitative considerations of the previous section are quite useful in developing an intuitive physical picture. We now take a different route and set up a formalism that eventually leads to an exact determination of many physical correlators; these results vindicate the approximate methods for $g > 1, g < 1$ and also provide an understanding of the novel physics at $g = 1$.

The essential tool in the solution is the Jordan-Wigner transformation [251,299]. This is a very powerful mapping between models with spin- 1/2 degrees of freedom and spinless fermions. The central observation is that there is a simple mapping between the Hilbert space of a system with a spin- 1/2 degree of freedom per site and that of spinless fermions hopping between sites with single orbitals. We may associate the spin-up state with an empty orbital on the site and a spin-down state with an occupied orbital. If the canonical fermion operator c_i annihilates a spinless fermion on site i, then this simple mapping immediately implies the operator relation

$$\hat{\sigma}_i^z = 1 - 2c_i^\dagger c_i. \tag{10.8}$$

It is also clear that the operation of c_i is equivalent to flipping the spin from down to up, or the operation of $\hat{\sigma}_i^+ = (\hat{\sigma}_i^x + i\hat{\sigma}_i^y)/2$; similarly, creating a fermion by $c_i^\dagger$ is equivalent to lowering the spin by $\hat{\sigma}_i^- = (\hat{\sigma}_i^x - i\hat{\sigma}_i^y)/2$. Although this equivalence works for a single site, we cannot yet equate the fermion operators with the corresponding spin operators for the many-site problem; this is because while two fermionic operators on different sites anticommute, two spin operators commute. The solution to this dilemma was found by Jordan and Wigner, who showed that the following representation satisfied both on-site and inter-site (anti)commutation relations:

$$\hat{\sigma}_i^+ = \prod_{j<i} \left(1 - 2c_j^\dagger c_j\right) c_i$$
$$\hat{\sigma}_i^- = \prod_{j<i} \left(1 - 2c_j^\dagger c_j\right) c_i^\dagger \tag{10.9}$$

The naive single-site correspondence has been modified by a "string" of operators, whose value is $+1(-1)$ if the total number of fermions on the sites to the left of site i are even (odd). Note that the spin operators have a highly nonlocal representation in terms of the fermion operators. This feature is also found in the inverse of (10.9):

$$c_i = \left(\prod_{j<i} \hat{\sigma}_j^z\right) \hat{\sigma}_i^+,$$
$$c_i^\dagger = \left(\prod_{j<i} \hat{\sigma}_j^z\right) \hat{\sigma}_i^-. \tag{10.10}$$

It can be verified that (10.8), (10.9), and (10.10) are consistent with the relations

$$\left\{c_i, c_j^\dagger\right\} = \delta_{ij}, \quad \{c_i, c_j\} = \left\{c_i^\dagger, c_j^\dagger\right\} = 0$$
$$\left[\hat{\sigma}_i^+, \hat{\sigma}_j^-\right] = \delta_{ij}\hat{\sigma}_i^z, \quad \left[\hat{\sigma}_i^z, \hat{\sigma}_j^\pm\right] = \pm 2\delta_{ij}\hat{\sigma}_i^\pm \tag{10.11}$$

where the curly brackets represent anticommutators and square brackets are commutators. The above formulation of the Jordan-Wigner transformation is the conventional one, but in analysis of the Ising model it is convenient to rotate spin axes by 90 degrees about the y-axis so that

$$\hat{\sigma}^z \to \hat{\sigma}^x, \quad \hat{\sigma}^x \to -\hat{\sigma}^z \tag{10.12}$$

The mapping becomes

$$\hat{\sigma}_i^x = 1 - 2c_i^\dagger c_i$$
$$\hat{\sigma}_i^z = -\prod_{j<i} \left(1 - 2c_j^\dagger c_j\right) \left(c_i + c_i^\dagger\right) \tag{10.13}$$

Inserting (10.13) into H_I, we find that the resulting Hamiltonian is quadratic in the Fermi operators [325]:

$$H_I = -J \sum_i \left(c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i + c_i^\dagger c_{i+1}^\dagger + c_{i+1} c_i - 2g c_i^\dagger c_i + g\right) \tag{10.14}$$

This fermionic Hamiltonian has terms such as $c^\dagger c^\dagger$ that violate the fermion conservation number; from (10.13), this means that $\sum_i \hat{\sigma}_i^x$ is not conserved and $|\to\rangle$ spins can be flipped in pairs under time evolution, as we saw in the perturbation theory in Section 5.2. Hence the eigenstates of H_I will not have a definite fermion number. Nevertheless, the new terms are still quadratic in the fermion operators, and H_I can be diagonalized by elementary means. First, use the momentum eigenstates

$$c_k = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_j c_j e^{-ikr_j}. \tag{10.15}$$

where M is the number of sites, to get

$$H_I = J\sum_k \left(2[g-\cos(ka)]c_k^\dagger c_k + i\sin(ka)\left[c_{-k}^\dagger c_k^\dagger + c_{-k}c_k\right] - g\right). \tag{10.16}$$

Next, use the Bogoliubov transformation to map into a new set of fermionic operators (γ_k) whose number is conserved. These new operators are defined by a unitary transformation on the pair $c_k, c_{-k}^\dagger$:

$$\gamma_k = u_k c_k - iv_k c_{-k}^\dagger \tag{10.17}$$

where u_k, v_k are real numbers satisfying $u_k^2 + v_k^2 = 1, u_{-k} = u_k$, and $v_{-k} = -v_k$. It can be checked that canonical fermion anticommutation relations for the c_k imply that the same relations are also satisfied by the γ_k, that is,

$$\left\{\gamma_k, \gamma_{k'}^\dagger\right\} = \delta_{k,k'}, \quad \left\{\gamma_k^\dagger, \gamma_{k'}^\dagger\right\} = \{\gamma_k, \gamma_{k'}\} = 0. \tag{10.18}$$

We also note the inverse of (10.17):

$$c_k = u_k\gamma_k + iv_k\gamma_{-k}^\dagger. \tag{10.19}$$

We insert (10.19) into (10.16) and demand that H_I not contain any terms like $\gamma^\dagger\gamma^\dagger$ that violate conservation of the γ fermions. The as yet undefined constants u_k, v_k can always be chosen to ensure this: we define $u_k = \cos(\theta_k/2), v_k = \sin(\theta_k/2)$, and a simple calculation then shows that the choice

$$\tan\theta_k = \frac{\sin(ka)}{g-\cos(ka)} \tag{10.20}$$

satisfies our requirements. The final form of H_I is

$$H_I = \sum_k \varepsilon_k\left(\gamma_k^\dagger\gamma_k - 1/2\right), \tag{10.21}$$

where

$$\varepsilon_k = 2J\left(1+g^2-2g\cos k\right)^{1/2} \tag{10.22}$$

is the single-particle energy. As $\varepsilon_k \geq 0$, the ground state, $|0\rangle$, of H_I has no γ fermions and therefore satisfies $\gamma_k|0\rangle = 0$ for all k. The excited states are created by occupying the single-particle states; they can clearly be classified by the total number of occupied states, and an n-particle state has the form $\gamma_{k_1}^\dagger\gamma_{k_2}^\dagger\cdots\gamma_{k_n}^\dagger|0\rangle$, with all the k_i distinct.

The above structure of the spectrum confirms the approximate considerations of Sections 5.2 and 5.3. We have found that the particles are in fact free fermions, and two fermions will not scatter even when they are close to each other; alternatively they can be considered as hard-core bosons, which have an S matrix that does not allow particle production and that equals -1 at all momenta. We shall find it much more useful to take the latter point of view, as the bosonic particles have a simple, local interpretation in terms of the underlying spin excitations: for $g \gg 1$ the bosons are simply spins oriented in the $|\leftarrow\rangle$ direction, whereas for $g \ll 1$ they are domain walls between the two ground states. The fermionic representation is useful for certain technical manipulations, but the bosonic point of view is much more useful for making physical arguments, as we see below.

It is also reassuring to see that the exact single-particle excitation energy (10.22) agrees with (5.8) in the limit $g \gg 1$, and with (5.21) in the limit $g \ll 1$.

20.1.2 10.2 Continuum theory and scaling transformations

The excitation energy ε_k in (10.22) is nonzero and positive for all k provided $g \neq 1$. The energy gap, or the minimum excitation energy, is always at $k = 0$ and equals $2J|1-g|$. This gap vanishes at $g = 1$, and it is natural to expect that $g = 1$ marks the phase boundary between the two qualitatively different phases discussed in Sections 5.2 and 5.3. Precisely at $g = 1$,

fermions with low momenta can carry arbitrarily low energy, and they therefore must dominate the low-temperature properties. These properties suggest that the state at $g = 1$ is critical, and there is a universal continuum quantum field theory that describes the critical properties in its vicinity.

In Chapters 3 and 4 we mapped the classical Ising model to a field theory, which was then used to develop scaling and renormalization group ideas. A key to this analysis was the existence of the Gaussian field theory (4.2), which gave an analytically tractable fixed point of the RG, and then allowed a systematic analysis of corrections to the critical theory near dimension $D = 4$. We have obtained an exact solution of a quantum critical point above, for the quantum Ising model in $d = 1$. We therefore have the opportunity to subject it to an analysis which parallels that carried out earlier for the classical model. Upon taking its continuum limit, we find that the $d = 1$ quantum model is also described by a free (or "Gaussian") quantum field theory, but which is now expressed in terms of fermions. This free fermion theory is easily amenable to an RG analysis, just like that in Section 4.1 for the bosonic theory, and has a fixed point describing the quantum phase transition of the quantum Ising model. Unlike the situation in Section 4.1, we find here that the free fermion fixed point is in fact stable to all non-Gaussian interaction corrections. This allows us to obtain exact results for the critical properties of a generic quantum Ising model in one dimension.

A natural question then arises of the connection between the free fermion fixed point found below in $d = 1$, and the fixed points found in Chapter 4 for $d < 3$ (or $D < 4$). One of the central points of Parts I and II was that the D-dimensional classical Ising model,
and ($d = D - 1$)-dimensional quantum Ising models are formally equivalent near their respective critical points. Should their RG fixed points then not be the same? The only reasonable conclusion from this equivalence, if correct, is that the $d = 1$ free fermion RG fixed point below is in fact the same as the Wilson-Fisher fixed point of the quantum field theory (2.11) for $N = 1$, when the latter is extended from d close to 3 , all the way down to $d = 1$. There is a great deal of evidence that this remarkable claim is true: numerical analysis of the $(3 - d)$ expansion of the Wilson-Fisher fixed point at large orders yields results for critical properties which are strikingly close to the exact results presented below.

So let us turn to obtaining the critical theory of the $d = 1$ quantum Ising model. Because the important excitations are near $k = 0$, we expect that a naive gradient expansion will yield the required theory. We define the continuum Fermi field

$$\Psi(x_i) = \frac{1}{\sqrt{a}} c_i \tag{10.23}$$

where the normalization has been chosen so that Ψ has units of inverse square root of length and

$$\left\{\Psi(x), \Psi^\dagger(x')\right\} = \delta(x - x') \tag{10.24}$$

with the right-hand side a Dirac delta function in the continuum limit. We express H_I in terms of Ψ, and expand in spatial gradients, to obtain from (10.16) the continuum H_F :

$$H_F = E_0 + \int dx \left[\frac{c}{2}\left(\Psi^\dagger \frac{\partial \Psi^\dagger}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) + \Delta \Psi^\dagger \Psi\right] + \cdots \tag{10.25}$$

where the ellipses represent terms with higher gradients, and E_0 is an uninteresting additive constant. The coupling constants in H_F are

$$\Delta = 2J(1 - g), \quad c = 2Ja \tag{10.26}$$

Note that at the critical point $g = 1$, we have $\Delta = 0$, and we have $\Delta > 0$ in the magnetically ordered phase and $\Delta < 0$ in the quantum paramagnet.

The continuum theory H_F in (10.25) can be viewed as having been obtained by replacing the dependence of the Hamiltonian on c_i, J, and g by Ψ, Δ, and c and then taking the limit $a \to 0$ at fixed Ψ, Δ, and c. Note from (10.26) that this limit requires $J \to \infty$ and $g \to 1$. Note also the similarity to the discussion in Section 5.5.1.

It is convenient to perform our subsequent scaling analysis in a path integral representation of the dynamics of H_F. The path integral is derived using the analog of the coherent state path integral discussed in Section 9.2, but applied to the Fock space of fermions. This procedure involves fermion coherent states, and leads to a path integral involving Grassman numbers. A

full description of Grassman numbers, and of the fermion coherent states, would lead us on a long detour. Fortunately, there are many excellent discussions of the Grassman path integral in the literature, e.g. the book by Negele and Orland [357] or the text by Shankar [464]), and we refer the reader to them. In the end, the final form of the coherent state path integral is identical to that derived for bosons in Section 9.2: the only difference is that the variables of integration are noncommuting Grassman numbers rather
than commuting complex numbers. In this manner, we obtain for the partition function $\mathcal{Z} = \mathrm{Tr}\, e^{-H_F/T}$:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\Psi\mathcal{D}\Psi^\dagger \exp\left(-\int_0^{1/T} d\tau dx \mathcal{L}_I\right) \tag{10.27}$$

where the functional integral is over complex Grassman fields $\Psi, \Psi^\dagger$ in space (x) and imaginary time (τ), and the Lagrangean density $\mathcal{L}_I$ is

$$\mathcal{L}_I = \Psi^\dagger \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} + \frac{c}{2}\left(\Psi^\dagger \frac{\partial \Psi^\dagger}{\partial x} - \Psi \frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) + \Delta \Psi^\dagger \Psi \tag{10.28}$$

The continuum theory $\mathcal{L}_I$ can be diagonalized much like the lattice model H_I, and the excitation energy now takes a "relativistic" form

$$\varepsilon_k = \left(\Delta^2 + c^2 k^2\right)^{1/2} \tag{10.29}$$

which shows that $|\Delta|$ is the $T = 0$ energy gap (we chose the sign of Δ to be different on the two sides of the critical value of g) and c is the velocity of the excitations, both measurable quantities. The form of ε_k correctly suggests that $\mathcal{L}_I$ is invariant under Lorentz transformations. This can be made explicit by writing the complex Grassman field Ψ in terms of two real Grassman fields, when the action becomes what is known as the field theory of Majorana fermions of mass Δ/c^2 [244]; we do not explicitly display this here.

The key to establishing that $\mathcal{L}_I$ is a universal critical theory is to examine its behavior under the scaling transformations of Chapter 4. Let us restate the physical meaning of this transformation in the present context. We think of $\mathcal{L}_I$ as an effective theory of an underlying lattice problem, applicable only at length scales larger than some lattice spacing a or with momenta smaller than $\Lambda = \pi/a$. We are ultimately interested in long-distance physics, and so it is useful to think of eliminating some short-distance degrees of freedom from $\mathcal{L}_I$: say all modes of the field Ψ with momenta between Λ and $\Lambda e^{-\ell}$, where $e^{-\ell}$ is a dimensionless rescaling factor. As (10.27) involves only a Gaussian functional integral, integrating these modes out will only add an overall additive constant to the free energy. We are left with a new theory having the same action as $\mathcal{L}_I$ but valid only at length scales larger than ae^{ℓ}. We complete the scaling transformation by rescaling lengths, times, and fields so that the resulting $\mathcal{L}_I$ has the same form and short-distance cutoff as the original $\mathcal{L}_I$. To this end we define (compare (4.1) and (4.3))

$$\begin{aligned} x' &= xe^{-\ell} \\ \tau' &= \tau e^{-z\ell} \\ \Psi' &= \Psi e^{\ell/2} \end{aligned} \tag{10.30}$$

The reader can easily check that the new $\mathcal{L}_I$ expressed in terms of x', τ', and Ψ', has the same form, and the same short-distance cutoff a, as the original $\mathcal{L}_I$ had in terms of x, τ, and Ψ at the position of the quantum critical point $\Delta = T = 0$. The parameter z is the dynamic critical exponent and determines the relative rescaling factors of space and time. In the present case, only the choice $z = 1$ leaves the velocity c invariant. Indeed, all the quantum rotor models will have $z = 1$ because they are related to classical problems that
are fully isotropic in D spatial dimensions, as noted in Section 2.1. When viewed as a transformation on the continuum theory (i.e. for the case $a \to 0$), it is evident that (10.30) is an exact invariance of $\mathcal{L}_I$, and this is often a useful point of view to take.

Let us move away from the critical point $\Delta = 0, T = 0$, by changing Δ but keeping $T = 0$. Under the rescaling (10.30) the action $\mathcal{L}_I$ remains invariant only if we introduce a new Δ' :

$$\Delta' = \Delta e^{\ell}. \tag{10.31}$$

We see that any initially nonzero Δ grows indefinitely as one transforms to larger scales (larger ℓ); so it is a relevant perturbation, It destroys scale invariance at the largest scales.

Let us re-express the above results in terms of scaling dimensions. We have

$$\dim[\Delta] = 1. \tag{10.32}$$

As in Chapter 4, we define the exponent v as the inverse of the scaling dimension of the most relevant perturbation about a quantum critical point; in the present case, this will turn out to be Δ, and so

$$v = 1 \tag{10.33}$$

For the fermion field operator we have

$$\dim[\Psi] = 1/2, \tag{10.34}$$

while the spacetime dimensions have

$$\dim[x] = -1, \quad \dim[\tau] = -z \tag{10.35}$$

The temperature, T, is just an inverse time, and therefore

$$\dim[T] = z. \tag{10.36}$$

This is positive, and so, not surprisingly, T is also a relevant perturbation at the quantum critical point. Let us also consider the scaling dimension of the free energy density $\widetilde{\mathcal{F}}$ of the system; we apply the tilde here, because earlier we had used $\mathcal{F}$ for the total free energy, not the free energy density (also, we always subtract out from $\widetilde{\mathcal{F}}$ the ground state energy at the quantum critical point $\Delta = 0$ and consider the singular behavior of the remainder). This is given by $\widetilde{\mathcal{F}} = -(T/V)\ln \mathcal{Z}$, where V is the volume and $\mathcal{Z}$ is the partition function. As the logarithm is dimensionless, and clearly $\dim[V] = d\dim[x]$, we have

$$\dim[\widetilde{\mathcal{F}}] = d + z, \tag{10.37}$$

which is the generalization of the classical result in (4.49).

Finally, we also need the scaling dimension of the order parameter $\hat{\sigma}^z$. This is not a simple local function of the Fermi field Ψ and is therefore quite difficult to determine. We describe a relatively elaborate calculation in Section 10.3 that shows that

$$\dim[\hat{\sigma}^z] = 1/8 \tag{10.38}$$

This is the first example here of an anomalous dimension. Indeed, the connection to the classical Ising model discussed in Chapter 5 suggests that the operator $\hat{\sigma}^z$ maps directly onto field ϕ of the field theory (2.11): both are the Ising order parameters which measure the broken symmetry across the phase transition. From (4.32), we have $\dim[\phi] = (D - 2 + \eta)/2 = \eta/2$. So we conclude from (10.38) that the $d = 1$ quantum Ising model has $\eta = 1/4$. We expect that $\eta = 1/4$ is also the exact result at the Wilson-Fisher fixed point in $D = 2$; i.e. the value of (4.37) for $\epsilon = 2$ and $N = 1$.

All previous scaling dimensions of the $d = 1$ Ising model coincided with their socalled engineering dimension, that is, that obtained by the familiar dimensional analysis of lengths and times in meters and seconds, with the additional freedom to use powers of the velocity c to convert all times into lengths; the anomalous dimension is defined by the difference of the scaling and engineering dimensions, and so all previous anomalous dimensions were 0 . The engineering dimension of $\hat{\sigma}^z$, a dimensionless matrix, is clearly 0 . Nevertheless, we see that it has a nonzero scaling dimension. This can happen without violating equality of engineering dimensions (which must always be preserved) because we have the additional freedom to use powers of the lattice energy scale J (or the lattice spacing, a) in defining the continuum limit of observables. Indeed, (10.38) implies that only the combination $J^{1/8}\hat{\sigma}^z$ has correlators that are finite in the continuum limit $a \to 0$ discussed below (10.26).

Armed with the knowledge of these scaling dimensions, we can put important general constraints on the structure of various universal scaling forms. We follow a simple, general convention in presenting these scaling forms. First pick the observable of interest and determine its scaling dimension. Then write down as a prefactor that power of T which has the same scaling dimension as the observable. This multiplies a dimensionless universal scaling function of a number of arguments; each argument should be a coupling or coordinate times a power of T so that the combination has net scaling dimension 0 . Finally, powers of innocuous variables such as c with zero scaling dimension are inserted so that the engineering dimensions of the expressions are consistent.

As an example of such considerations, let us consider the scaling form satisfied by the two-point correlator $C(x,t)$ defined in (10.2):

$$C(x,t) = ZT^{1/4}\Phi_I\left(\frac{Tx}{c}, Tt, \frac{\Delta}{T}\right) \tag{10.39}$$

Here Z is an overall noncritical normalization constant, with zero scaling dimension, which depends on the details of the microscopic physics; its presence is related to the anomalous dimension of $\hat{\sigma}^z$ and consistency of (10.39) requires Z to have engineering dimension $-1/4$. We shortly relate Z to observable properties of the ground state. The scaling function Φ_I depends universally on its three arguments. The power of T in the front follows from (10.38) and (10.36). Note that the physics depends completely on the ratio of two energy scales, that of the $T = 0$ energy gap to temperature: Δ/T. The central purpose of this chapter is to present a fairly complete description of the physical properties of Φ_I as a function of Δ/T.

It is very important to note that the scaling form (10.39) will not satisfy the relationship $C(0,0) = 1$, which is exactly obeyed by the lattice model; this short-distance property is lost once the continuum limit has been taken. Alternatively stated, the sum rule (10.6) will not be obeyed by the Fourier transform of (10.39).

We can also describe rather explicitly the sense in which Φ_I is universal; that is, what happens if we generalize H_I or $\mathcal{L}_I$ to include other short-range couplings? There are two different types of perturbation to $\mathcal{L}_I$ that are possible. The first type arises from higher spatial gradients in the mapping from the particular Hamiltonian H_I, and the simplest of these is

$$\lambda_1 \Psi^\dagger \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \tag{10.40}$$

The second type comes from additional terms we could add to H_I, such as $\hat{\sigma}_i^x \hat{\sigma}_{i+1}^x$, that respect the symmetry (1.13) and are therefore not expected to modify qualitative features of the transition; after the Jordan-Wigner transformation, and expansion in spatial gradients, such a term induces in the continuum limit a term

$$\lambda_2 \Psi^\dagger \frac{\partial \Psi^\dagger}{\partial x}\frac{\partial \Psi}{\partial x}\Psi \tag{10.41}$$

note that two spatial gradients are required because the term with only one would vanish because of the Fermi statistics identity $\Psi^2 = 0$. A simple computation shows that

$$\dim[\lambda_1] = -1, \quad \dim[\lambda_2] = -2 \tag{10.42}$$

and so these couplings are irrelevant, they can be neglected in a discussion of the leading long-distance and low- T properties. This is in striking contrast to the bosonic Gaussian fixed point of Section 4.1, which was unstable to perturbations via the ϕ^4 interaction.

The absence of other relevant perturbations at $\Delta = 0$ implies that $\mathcal{L}_I$ is the universal continuum quantum field theory describing crossovers near the $\Delta = 0, T = 0$ quantum critical point. It is fortunate that this universal theory happens to be expressible as a free fermion model. Although our original motivation for examining H_I was its solvability, the arguments of this section have shown that this choice also happily coincides with that required for obtaining a universal critical theory.

There are two types of consequence of the irrelevant couplings. The first is that the values of the parameters Z, Δ, and c appearing in the scaling form (10.39) change; this change is quite difficult to compute, and therefore we should consider Z, Δ, and c to be defined by some experimental observable at $T = 0 : \Delta$ is defined to be the energy gap at $T = 0, c$ is the velocity of excitations at $\Delta = 0$, and Z is shown later to be related to certain amplitudes at $T = 0$.

The second is that there are subleading corrections to the whole scaling form itself. The form of these corrections can be deduced from the general rules stated earlier, and we find that the result (10.39) has multiplicative corrections like

$$\left(1 + \lambda_1 T + \lambda_2 T^2 + \cdots\right) \tag{10.43}$$

These corrections are expected to be unimportant at low enough T.
Let us compute finite-temperature correlators of the free fermion field Ψ. These correlators are not related to any local observable of the Ising chain, and therefore they cannot be measured experimentally. Our main purpose in discussing them is to further illustrate the present scaling ideas in a simple context. The two-point Ψ correlators can be computed by
performing the analog of the lattice Bogoliubov transformation on the continuum theory. We found for imaginary time $\tau > 0$

$$\begin{aligned}\left\langle \Psi(x,\tau)\Psi^\dagger(0,0)\right\rangle &= \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dk}{2\pi}\frac{e^{ikx}}{e^{c|k|/T}+1}\left(e^{c|k|(1/T-\tau)}+e^{c|k|\tau}\right)\\ &= \left(\frac{T}{4c}\right)\left(\frac{1}{\sin(\pi T(\tau - ix/c))}+\frac{1}{\sin(\pi T(\tau+ix/c))}\right)\end{aligned} \tag{10.44}$$

In a similar manner, we can find

$$\langle \Psi(x,\tau)\Psi(0,0)\rangle = \left(\frac{iT}{4c}\right)\left(\frac{1}{\sin(\pi T(\tau - ix/c))}-\frac{1}{\sin(\pi T(\tau+ix/c))}\right) \tag{10.45}$$

The results (10.44) and (10.45) have precisely the scaling forms that would have been expected under the scaling dimensions in (10.30). At $T = 0$, (10.44) simplifies to

$$\left\langle \Psi(x,\tau)\Psi^\dagger(0,0)\right\rangle = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{c\tau - ix}+\frac{1}{c\tau+ix}\right). \tag{10.46}$$

Now note that the transformation

$$c\tau \pm ix \to \frac{c}{\pi T}\sin\left(\frac{\pi T}{c}(c\tau \pm ix)\right) \tag{10.47}$$

connects the $T = 0$ and $T > 0$ results. This mapping is actually an example of a very general connection between all $T = 0$ and $T > 0$ two-point correlators of the continuum theory $\mathcal{L}_I$. The existence of this mapping is due to a larger conformal symmetry of $\mathcal{L}_I$ [68]. (The reader is referred to [244] for further discussion on this point.) Here we defer discussion of this mapping to Chapter 20 where it arises as a simple consequence of the bosonization method.

20.1.3 10.3 Equal-time correlations of the order parameter

This section is of a technical nature. Its main purpose is to show how one may obtain the result (10.38) that $\dim[\hat{\sigma}^z] = 1/8$. We also obtain explicit expressions for certain crossover functions that cannot be obtained otherwise. The limiting forms of these crossover functions, and all of the interesting dynamical properties of the system, are obtained again later in Section 10.4 using simple physical arguments that rely on the bosonic picture of the excitations developed in Sections 5.2 and 5.3 using the large and small- g expansions. Most readers may therefore glance at the next paragraph where we outline the main results and omit the remainder of this section.

We begin by writing down the main result and then outline how it is obtained. The equaltime two-point correlation of the order parameter has the following long-distance limit at any $T > 0$ [420]:

$$\lim_{|x|\to\infty} C(x,0) = ZT^{1/4}G_I(\Delta/T)\exp\left(-\frac{T|x|}{c}F_I(\Delta/T)\right), \tag{10.48}$$

where Z is the nonuniversal constant introduced earlier in (10.39), and $F_I(s)$ and $G_I(s)$ are universal scaling functions. Notice that (10.48) is completely consistent with the general

scaling form (10.39). A crucial property of (10.48) is the prefactor of $T^{1/4}$, which establishes that $\dim[\hat{\sigma}^z] = 1/8$. A second important property is that the two-point correlations decay exponentially to zero at large enough x. Thus the $T = 0$ long-range order discussed in Section 5.3 disappears at any $T > 0$ (we will later give a simple physical explanation of this). The exponential decay defines a correlation length ξ that obeys

$$\xi^{-1} = \frac{T}{c} F_I\left(\frac{\Delta}{T}\right) \tag{10.49}$$

The exact, self-contained expression for the universal function F_I is [420]

$$F_I(s) = |s|\theta(-s) + \frac{1}{\pi}\int_0^\infty dy \ln\coth\frac{(y^2+s^2)^{1/2}}{2} \tag{10.50}$$

The $s > 0 (s < 0)$ portion of F_I describes the magnetically ordered (paramagnetic) side. Despite its appearance, the function $F_I(s)$ is smooth as a function of s for all real s and is analytic at $s = 0$. The analyticity at $s = 0$ is required by the absence of any thermodynamic singularity at finite T for $\Delta = 0$. This is a key property, which was in fact used to obtain the answer in (10.50). The exact expression for the function $G_I(s)$ is also known [420]:

$$\ln G_I(s) = \int_s^1 \frac{dy}{y}\left[\left(\frac{dF_I(y)}{dy}\right)^2 - \frac{1}{4}\right] + \int_1^\infty \frac{dy}{y}\left(\frac{dF_I(y)}{dy}\right)^2 \tag{10.51}$$

and its analyticity at $s = 0$ follows from that of F_I. For the solvable model H_I, we chose the overall normalization of G_I such that $Z = J^{-1/4}$. In general, the value of Z is set by relating it to an observable, as we show below. Also note that Z has no dependence on Δ; it is therefore nonsingular at the quantum critical point.

We show a plot of the universal functions F_I and G_I in Fig. 10.1. Notice that they are perfectly smooth at $\Delta = 0 (s = 0)$.

We now outline how to establish (10.48). We work with the lattice model H_I and consider the evaluation of $\langle\hat{\sigma}_i^z\hat{\sigma}_{i+n}^z\rangle$. The continuum limit for the correlators of $\mathcal{L}_I$ can only be taken at a relatively late stage. Using the fermionic representation (10.13) and the simple identity $1 - 2c_i^\dagger c_i = \left(c_i^\dagger + c_i\right)\left(c_i^\dagger - c_i\right)$, we obtain [299]

$$\begin{aligned}\langle\hat{\sigma}_i^z\hat{\sigma}_{i+n}^z\rangle &= \left\langle\left(c_i^\dagger + c_i\right)\left[\prod_{j=i}^{i+n-1}\left(c_j^\dagger + c_j\right)\left(c_j^\dagger - c_j\right)\right]\left(c_{i+n}^\dagger + c_{i+n}\right)\right\rangle \\ &= \left\langle\left(c_i^\dagger - c_i\right)\left[\prod_{j=i+1}^{i+n-1}\left(c_j^\dagger + c_j\right)\left(c_j^\dagger - c_j\right)\right]\left(c_{i+n}^\dagger + c_{i+n}\right)\right\rangle .\end{aligned} \tag{10.52}$$

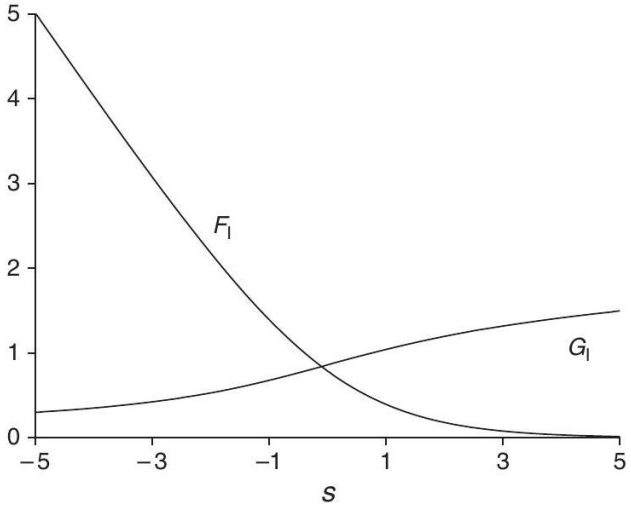


Fig. 10.1 The crossover functions for the correlation length (F_l) and the amplitude (G_l) as a function of $s = \Delta/T$.

Note that the string extends only between the sites i and $i+n$, with the operators on sites to the left of i having cancelled between the two strings. Now, using the notation

$$A_i = c_i^\dagger + c_i, \quad B_i = c_i^\dagger - c_i \tag{10.53}$$

we have

$$\left\langle \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_{i+n}^z \right\rangle = \left\langle B_i A_{i+1} B_{i+1} \cdots A_{i+n-1} B_{i+n-1} A_{i+n} \right\rangle . \tag{10.54}$$

Since the expectation values are with respect to a free Fermi theory, the expression on the right-hand side can be evaluated by the finite-temperature Wick's theorem [136], which relates it to a sum over products of expectation values of pairs of operators. The expectation value of any such pair is easily calculated:

$$\begin{aligned} \langle A_i A_j \rangle &= \delta_{ij} \\ \langle B_i B_j \rangle &= -\delta_{ij} \\ \langle B_i A_j \rangle &= -\langle A_j B_i \rangle = D_{i-j+1} \end{aligned} \tag{10.55}$$

with

$$D_n \equiv \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{2\pi} e^{-in\phi} \tilde{D}\left(e^{i\phi}\right) \tag{10.56}$$

and

$$\tilde{D}\left(z = e^{i\phi}\right) \equiv \left(\frac{1-gz}{1-g/z}\right)^{1/2} \tanh\left[\frac{J}{T}((1-gz)(1-g/z))^{1/2}\right] \tag{10.57}$$

note that the argument of the tanh (which arises from the thermal Fermi distribution function) is simply $\varepsilon_\phi/2T$. In determining $\langle B_i A_j \rangle$, we have used the representation (10.19) and evaluated expectation values of the γ_k under the free fermion Hamiltonian (10.22). Collecting the terms in the Wick expansion, we find

$$\left\langle \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_{i+n}^z \right\rangle = T_n \equiv \begin{vmatrix} D_0 & D_{-1} & \cdots & D_{-n+1} \\ D_1 & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & D_0 & D_{-1} \\ D_{n-1} & & D_1 & D_0 \end{vmatrix} . \tag{10.58}$$

We are now faced with the mathematical problem of evaluating the determinant T_n : to obtain the universal scaling limit answer we need to take the limit $n \to \infty$ while keeping the system close to its critical point. The expression for T_n is in a special class of determinants known as Toeplitz determinants, and the limit $T_{n\to\infty}$ can indeed be evaluated in closed form using a fairly sophisticated mathematical theory. We do not present the details of this evaluation here, but refer the reader to the literature [36, 327, 332, 420]. The final, universal, result has already been quoted at the beginning of this section.

20.1.4 10.4 Finite temperature crossovers

The key result of the previous section is that equal-time correlations of the order parameter, $C(x,0)$, decay exponentially to zero at any $T > 0$. The expression for the correlation length as a function of Δ/T is given in (10.49). From this result we can easily obtain the following important limiting forms, which are also rederived in this section using simpler physical arguments:

$$\xi = \begin{cases} c\sqrt{\frac{\pi}{2\Delta T}} e^{\Delta/T}, & \text{for } \Delta \gg T \\ \frac{4c}{\pi T}, & \text{for } |\Delta| \ll T \\ \frac{c}{|\Delta|}. & \text{for } \Delta \ll -T \end{cases} \tag{10.59}$$

Note that for $\Delta > 0$, the correlation length diverges exponentially as $T \to 0$. As we show explicitly in Section 10.4.1 below, this is a characteristic property of a state with long-range order only at $T = 0$. Precisely at $\Delta = 0$, the correlation length diverges as $\sim 1/T$, which agrees with the naive analysis of scaling dimensions at a quantum critical point $\sim T^{-1/z}$. Finally, for $\Delta < 0$, the correlation length reaches a finite value as $T \to 0$, suggesting a quantum paramagnetic ground state. These dependencies imply the important crossover phase diagram shown in Fig. 10.2. There are three distinct universal regimes, characterized by the limiting forms in (10.59), determined by the largest of the two characteristic energy scales, Δ or T, as we discussed near Fig. 1.3. A closely related phase diagram was discussed by Chakravarty, Halperin, and Nelson [75] in the context of a model we study

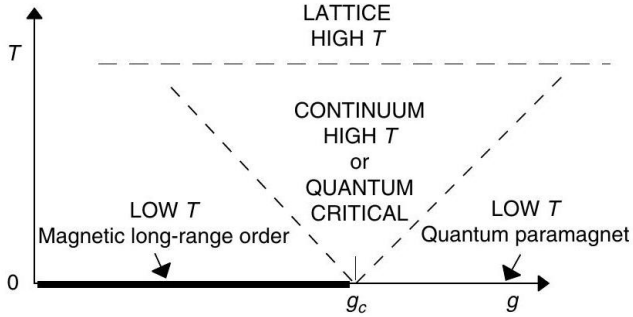


Fig. 10.2 Finite- T phase diagram of the $d = 1$ quantum Ising model, H_l, as a function of the coupling g and temperature T; compare Figs. 1.2a and 1.3. There is a quantum phase transition at $T = 0, g = g_c = 1$ with exponents $z = 1$, $v = 1$. Magnetic long-range order ($N_0 = \langle \hat{\sigma}_z \rangle \neq 0$) is present only for $T = 0$ and $g < g_c$. The ground state for $g > g_c$ is a quantum paramagnet. There is an energy gap above the ground state for all $g \neq g_c$. We use an energy scale $\Delta \sim g_c - g$ such that the energy gap is $|\Delta|$. The dashed lines are crossovers at $|\Delta| \sim T$. The low- T region on the magnetically ordered side ($\Delta > 0, g < g_c$) is studied in Section 10.4.1, and the low- T region on the quantum paramagnetic side ($\Delta < 0, g > g_c$) is studied in Section 10.4.2. The continuum high- T (or "quantum-critical") region is studied in Section 10.4.3; its properties are universal and determined by the continuum theory in (10.28). Finally there is also a "lattice high- T " region with $T \gg J$ where the properties are nonuniversal and determined by the lattice scale Hamiltonian.

in Chapter 13, with a different terminology for the various regimes. We find our choices more appropriate and convenient, although we briefly recall their notation in the following subsections.

We note that we finally have a first realization of the generic crossover phase diagram of the vicinity of the quantum critical point illustrated in Fig. 1.2a.

There are two low- T regimes with $T \ll |\Delta|$. The one for $\Delta > 0$, on the magnetically ordered side, has an exponentially diverging correlation length ξ as $T \to 0$; it is studied in Section 10.4.1. The other low- T regime with $\Delta < 0$ has a correlation length that saturates at a finite value as $T \to 0$; it is studied in Section 10.4.2. Then there is a novel continuum high- T regime, $T \gg |\Delta|$, where the physics is controlled primarily by the quantum critical point $\Delta = 0$ and its thermal excitations and is described by the associated continuum quantum field theory; its properties are discussed in Section 10.4.3. This is the analog of the "quantum-critical" regime of [75], but we prefer the term "high- T " as a more accurate description of the dynamical properties of this regime. It is implicit in our high- T limit here that we are not taking the temperature so high that the mapping to the universal continuum model breaks down, and we have to allow for corrections like those in (10.43): this implies that we should always satisfy $T \ll J$. There is therefore a second, nonuniversal high- T limit of the lattice model, also shown in Fig. 10.2, where $T \gg J$, but we have little to say about this regime here. The dynamic $T = \infty$ Ising model results of [67,376,377] fall into this last regime; more generally discussions of dynamics at $T = \infty$ may be found in [168] and references therein.

The three subsections below describe the universal dynamics of the Ising chain in the regions of Fig. 10.2. We pay particular attention to the central concept of the phase coherence time τ_φ, which was introduced in Section 2.2, where it was defined loosely as the time over which the wavefunction of the system retains phase memory, and so quantum interference is observable between local measurements separated by times up to τ_φ. We use more precise definitions here. We show that τ_φ obeys

$$\tau_\varphi \sim \hbar/k_B T \text{ in the "Continuum High-T" region, } T \gg \Delta,$$
$$\tau_\varphi \sim (\hbar/k_B T)\, e^{|\Delta|/k_B T} \text{ in the "Low-T" regions, } T \ll |\Delta|. \tag{10.60}$$

Note that τ_φ always diverges as $T \to 0$, for, as we argued in Section 2.2, the ground state of the system has perfect phase memory. On the magnetically ordered side ($\Delta > 0$, $g < 1$), the divergence of τ_φ is not surprising as it is also accompanied by divergence of the correlation length, as we saw in (10.59). However, on the quantum paramagnetic side ($\Delta < 0, g > 1$), the correlation length saturates as $T \to 0$; this clearly does not give a complete physical picture as the divergence of τ_φ indicates a certain temporal coherence. Therefore, as already noted in Section 2.2, the commonly used description of the $\Delta < -T$ region as "quantum disordered" is quite misleading: there are quite precise long-range correlations in time that characterize the perfect coherence of the paramagnetic ground state. Finally, in the continuum high- T region, we see that the lower bound on τ_φ in (2.13) is saturated - this is therefore the most incoherent region.

10.4.1 Low T on the magnetically ordered side, $\Delta > 0, T \ll \Delta$

In their study of the model of Chapter 13, Chakravarty, Halperin, and Nelson [75] called the analogous regime "renormalized classical" [75]. The reasons for this name become clear below; however, this is not the only regime that displays classical behavior, as we see in Section 10.4.2.

First, let us consider the results for the equal-time correlations. Assuming that it is valid to interchange the limits $T \to 0$ and $x \to \infty$ in (10.48), we can use the limiting values $F_I(\infty) = 0, G_I(s \to \infty) = s^{1/4}$ to deduce that (recall (1.14)):

$$N_0^2 \equiv \lim_{|x|\to\infty} C(x,0) = Z\Delta^{1/4}, \quad \text{at } T = 0 \tag{10.61}$$

Thus, as claimed earlier, there is long-range order in the $g < 1$ ground state of H_I, with the order parameter $N_0 = \langle \hat{\sigma}^z \rangle = Z^{1/2}\Delta^{1/8}$. (Note that N_0 vanishes as g approaches g_c from below with the exponent $\beta = 1/8$.) We can also use the relationship (10.61) to relate the parameter Z to the observables N_0 and Δ. Turning next to nonzero T, for small $T \ll \Delta$, we obtain from the large s behavior of $F_I(s)$ (see (10.50)) that

$$C(x,0) = N_0^2 e^{-|x|/\xi_c}, \quad \text{large } |x|, \tag{10.62}$$

where the correlation length

$$\xi_c^{-1} = \left(\frac{2|\Delta|T}{\pi c^2}\right)^{1/2} e^{-|\Delta|/T} \tag{10.63}$$

is finite at any nonzero T, showing that long-range order is present only precisely at $T = 0$. We have put a subscript c on the correlation length to emphasize that the system is expected to behave classically in this low-temperature region. This is a crucial characteristic of this region and the reason for classical behavior is quite simple and familiar. The excitations consist of particles (the kinks and antikinks of Section 5.3) whose mean separation ($\sim \xi_c \sim e^{\Delta/T}$) is much larger than their de Broglie wavelengths ($\sim (c^2/\Delta T)^{1/2}$), which is obtained by equating the kinetic energy $\varepsilon_k - \Delta \sim c^2k^2/2\Delta$ to the thermal equipartition value $T/2$ as $T \to 0$, which is precisely the canonical condition for the applicability of classical physics. It is also reassuring to note that (10.62) has the form of equal-time correlations in the classical Ising chain at low T, which were discussed in Section 5.5. The prefactor N_0^2 is the true ground state magnetization including the effects of quantum fluctuations, and this is the reason for the adjective "renormalized" in the name for this region.

We show that it is possible to give a simple physical interpretation for the value of ξ_c in (10.63). The energy of a domain wall with a small momentum k is $\Delta + c^2k^2/2\Delta$, and therefore classical Boltzmann statistics tells us that their density, ρ, is

$$\rho = \int \frac{dk}{2\pi} e^{-\left(\Delta + c^2k^2/2\Delta\right)/T} = \left(\frac{T\Delta}{2\pi c^2}\right)^{1/2} e^{-\Delta/T} \tag{10.64}$$

Comparing with (10.63), we see that $\xi_c = 1/2\rho$. This result follows if we assume that the domain walls are classical point particles, which are distributed independently with a density ρ. Consider a system of size $L \gg |x|$, and let it contain M thermally excited particles; then $\rho = M/L$. Let q be the probability that a given particle will be between 0 and x. Clearly,

$$q = \frac{|x|}{L} \tag{10.65}$$

The probability that a given set of j particles are the only ones between 0 and x is then $q^j(1-q)^{M-j}$; as each particle reverses the orientation of the ground state, in this case $\hat{\sigma}^z(x,0)\hat{\sigma}^z(0,0) = N_0^2(-1)^j$. Summing over all possibilities we have

$$\begin{aligned} C(x,0) &= N_0^2 \sum_{j=0}^{M} (-1)^j q^j (1-q)^{M-j} \frac{M!}{j!(M-j)!} \\ &= N_0^2 (1-2q)^M \approx N_0^2 e^{-2qM} = N_0^2 e^{-2\rho|x|} \end{aligned} \tag{10.66}$$

thus establishing the desired result.
This semiclassical picture can also be extended to compute unequal-time correlations. In this computation it is essential to consider the collisions between the particles. Even though the particles are very dilute, they cannot really avoid each other in one dimension, and neighboring particles will always eventually collide (this is not true in higher dimensions where sufficiently dilute particles can be treated as noninteracting). During their collisions, the particles are certainly closer than their de Broglie wavelengths, and so the collisions must be treated quantum mechanically. Indeed, these collisions will be characterized by the two-particle S matrix, which was considered earlier in Section 5.3.2; however, the diluteness does allow us to consider the collisions of only pairs of particles.

To study dynamic correlations, let us re-examine the explicit expression for $C(x,t)$ in (10.2). We can show how it can be evaluated essentially exactly using some simple physical arguments. The key is to recall that classical mechanics emerges from quantum mechanics

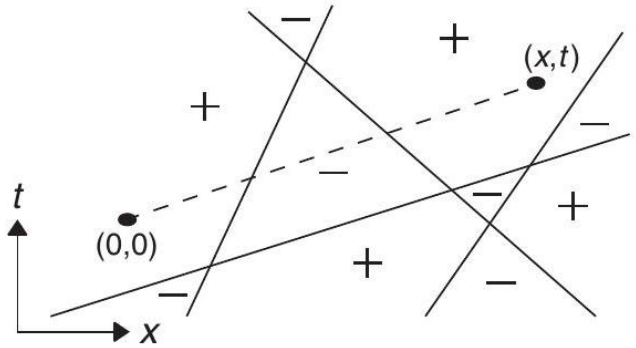


Fig. 10.3 A typical semiclassical contribution to the double time path integral for $\langle\hat{\sigma}^2(x,t)\hat{\sigma}^2(0,0)\rangle$. Full lines are thermally excited particles that propagate forward and backward in time. The $\pm$ signs are significant only for $g < g_c$ and denote the orientation of the order parameter. For $g > g_c$, the dashed line is a particle propagating only forward in time from $(0,0)$ to (x,t).

as a stationary phase evaluation of a first-quantized Feynman path integral. We therefore attempt to evaluate the expression in (10.2) by such a path integral. It is clear that the integral is over a set of trajectories moving forward in time, representing the operator $e^{-iH_I t}$, and a second set moving backwards in time, corresponding to the action of $e^{iH_I t}$. In the semiclassical limit, a stationary phase is achieved when the backward paths are simply the time reverse of the forward paths, and both sets are the classical trajectories. An example of a set of paths is shown in Fig. 10.3. Now observe that:
(i) The classical trajectories remain straight lines across collisions because the momenta before and after the collision are the same. This follows from the requirement of conservation of total momentum ($k_1 + k_2 = k_1' + k_2'$) and energy ($\varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2} = \varepsilon_{k_1'} + \varepsilon_{k_2'}$) in each two-particle collision, which has the unique solution $k_1 = k_1'$ and $k_2 = k_2'$ (or its equivalent permutation, which need not be considered separately because the particles are identical) in one dimension.
(ii) For each collision, the amplitude for the path acquires a phase $S_{k_1 k_2}$ along the forward

path and its complex conjugate along the backward path. The net factor for the collision is therefore $|S_{k_1k_2}|^2 = 1$.

These two facts imply that the trajectories are simply independently distributed straight lines, placed with a uniform density ρ along the x-axis, with an inverse slope

$$v_k \equiv \frac{d\varepsilon_k}{dk}, \tag{10.67}$$

and with their momenta chosen with the Boltzmann probability density $e^{-\varepsilon_k/T}/\rho$ (Fig. 10.3). Computing dynamic correlators is now an exercise in classical probabilities. As each particle trajectory is the boundary between domains with opposite orientations of spins, the value of $\hat{\sigma}^z(0,0)\hat{\sigma}^z(x,t)$ is the square of the magnetization renormalized by quantum fluctuations (N_0^2) times (-1)^j, where j is the number of trajectories intersecting the dashed line in Fig. 10.3. Now it remains to average $N_0^2(-1)^j$ over the classical ensemble of trajectories defined above. This average can be carried out in a manner quite similar to that in the equal-time computation earlier. Again choosing a system size $L \gg |x|$ with M
particles, the probability q that a given particle with velocity v_k is between the points $(0,0)$ and (x,t) in Fig. 10.3 is (compare (10.65))

$$q = \frac{|x - v_k t|}{L} \tag{10.68}$$

We have to average over velocities and then evaluate the summation in (10.66). This gives one of the central results of this chapter [442]:

$$\begin{aligned} C(x,t) &= N_0^2 R(x,t) \\ R(x,t) &\equiv \exp\left(- \int \frac{dk}{\pi} e^{-\varepsilon_k/T} \, |x - v_k t| \right) \end{aligned} \tag{10.69}$$

(This relaxation function also appeared in [115,316] in a phenomenological analysis of related models by exponentiating a short-time expansion that ignored collisions.) The equal-time or equal-space form of the relaxation function $R(x,t)$ is quite simple:

$$\begin{aligned} R(x,0) &= e^{-|x|/\xi_c} \\ R(0,t) &= e^{-|t|/\tau_\varphi} \end{aligned} \tag{10.70}$$

for general x,t the function R also decreases monotonically with increasing $|x|$ or $|t|$, but the decay is not simply an exponential. The spatial correlation length ξ_c is given in (10.63). We have identified the equal-space correlation time as the phase coherence time for obvious reasons: the long-range order in the ground state is clearly a manifestation of phase coherence, and its decay in time is a natural measure of τ_φ. We can determine τ_φ from (10.69), and remarkably we find that τ_φ is independent of the functional form of ε_k and depends only on the gap:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_\varphi} &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{d\varepsilon_k}{dk} e^{-\varepsilon_k/T} \\ &= \frac{2}{\pi} \int_{|\Delta|}^\infty d\varepsilon_k e^{-\varepsilon_k/T} \\ &= \frac{2k_B T}{\pi\hbar} e^{-|\Delta|/k_B T} \end{aligned} \tag{10.71}$$

where we have momentarily inserted the fundamental constants $\hbar$ and k_B in the last step to emphasize the universality of the result.

In the limit $T \ll \Delta$ we are now able to completely specify the form of the scaling function Φ_I in (10.39). The behavior of Φ_I is characterized by the concept of a reduced scaling function, which is determined entirely by classical physics; we have several occasions to use this concept later in this book. Note that the original function Φ_I had three arguments: the scales of space

and time relative to T and the ratio Δ/T. For $T \ll \Delta$ the last argument disappears, and we find that the scales of space and time are determined by the large classical scales ξ_c and τ_φ, respectively. By an analysis of (10.69) we find that the correlations can be written in the following reduced classical scaling form:

$$C(x,t) = N_0^2 \Phi_R \left(\frac{x}{\xi_c}, \frac{t}{\tau_\varphi} \right) \tag{10.72}$$

where clearly $R(x,t)$ satisfies the scaling form

$$R(x,t) = \Phi_R \left(\frac{x}{\xi_c}, \frac{t}{\tau_\varphi} \right) \tag{10.73}$$

These scaling forms are valid only for $T \ll \Delta$, and they must be consistent with the fully quantum Φ_I in (10.39), which is valid for all Δ/T. This requirement implies that the scales ξ_c and τ_φ must be universal functions of Δ/T, as we have already seen in the expressions (10.63) and (10.71). Evaluating (10.69) we can obtain an explicit closed form expression for Φ_R :

$$\ln \Phi_R(\bar{x}, \bar{t}) = -\bar{x}\, \mathrm{erf}\left(\frac{\bar{x}}{\bar{t}\sqrt{\pi}} \right) - \bar{t} e^{-\bar{x}^2/(\pi \bar{t}^2)}. \tag{10.74}$$

Note that the characteristic time τ_φ and length ξ_c both diverge as $\sim e^{\Delta/T}$, and so we can define an effective classical dynamic exponent $z_c = 1$ (there is no fundamental reason why z_c and z should have the same value). We also note here that the classical dynamic scaling function obtained above is unrelated to the dynamic scaling functions associated with a popular classical statistical model for dynamics of Ising spins - the Glauber model [169]. The present underlying quantum dynamics leads to a rather different effective classical model in which energy and momentum conservation play a crucial role, the time evolution is deterministic, and the average is over the set of initial conditions.

All of the results above have been compared with exact numerical computations and the agreement is essentially perfect. We show a typical comparison in Fig. 10.4. This

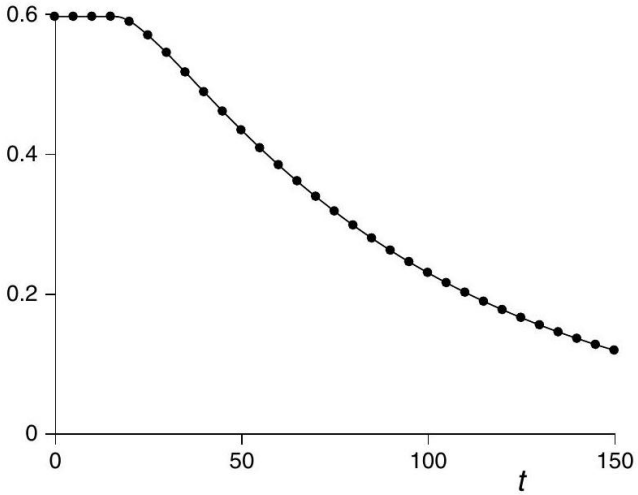


Fig. 10.4 Theoretical and numerical results from [442] for the real part of the correlator $\langle \hat{\sigma}^2(x,t)\hat{\sigma}^2(0,0)\rangle$ of H_l at $x = 20$ with $J = 1, g = 0.6$ (therefore $\Delta = 0.8$), $T = 0.3$; the system is thus in the low- T region on the magnetically ordered side of Fig. 10.2. The numerical data (shown in circles) were obtained for a lattice size $L = 512$ with free boundary conditions. This is compared with the theoretical prediction in (10.69). The imaginary part of the correlator was numerically found to be negligibly small, and the semiclassical theoretical prediction is that it vanishes.

agreement gives us confidence that the physical, "hand-waving," quasi-classical particle approach to dynamical properties outlined above is in fact exact.

The Fourier transform of (10.72) and (10.74) yields the portion of the dynamic structure factor, $S(k,\omega)$ (defined in (10.4)), describing the $T > 0$ broadening of the $T = 0$ delta function in (7.33). We expect this broadening to occur on a frequency scale of order $1/\tau_\varphi$, and so the predominant weight in $S(k,\omega)$ is at frequencies $\omega \ll T$. Under this condition, some simplifications occur in the relationships between the response functions introduced in the opening of

this chapter. In particular, for $\omega \ll T$, the fluctuation-dissipation theorem (7.12) reduces to its simpler, "classical" form

$$S(k,\omega) = \frac{2T}{\omega} \operatorname{Im} \chi(k,\omega) \tag{10.75}$$

As $\operatorname{Im} \chi(k,\omega)$ is always an odd function of ω, in the limit that (10.75) is obeyed, $S(k,\omega)$ becomes an even function of ω (the reader should keep in mind that this last fact is not generally true). Applying (10.75) to (10.5), we see that the equal-time structure factor is simply T times the static susceptibility,

$$\begin{aligned} S(k) &= \int \frac{d\omega}{\pi} \frac{\operatorname{Im} \chi(k,\omega)}{\omega} \\ &= T\chi(k) \end{aligned} \tag{10.76}$$

where the second equation relies on the Kramers-Kronig transform in (7.20). So we see that the static, zero-frequency response to an external field contains information on the equal-time spin correlations; however, it must be remembered that this is only true for effectively classical systems in which the predominant weight in the spectral density is at frequencies smaller than T; it is not true in general. For the present situation, the value of $S(k)$ follows immediately from (10.69) and (10.70):

$$T\chi(k) = S(k) = N_0^2 \frac{2\xi_c}{1 + k^2 \xi_c^2} \tag{10.77}$$

Thus the delta function in $S(k)$ implied by (7.33) has been broadened on a momentum scale ξ_c^{-1}, and $S(0)$ takes an exponentially large value proportional to $\xi_c \sim e^{\Delta/T}$.

Turning to the broadening in $S(k,\omega)$, we find it useful to introduce the parameterization

$$\frac{2T}{\omega} \operatorname{Im} \chi(k,\omega) = S(k,\omega) = T\chi(k) \tau_\varphi \Phi_{\mathrm{Sc}} \left(k\xi_c, \omega\tau_\varphi\right) \tag{10.78}$$

where Φ_{Sc} is a universal scaling function whose form follows from a Fourier transform of (10.74). We have inserted the prefactors in front of Φ_{Sc} because then it follows easily from (10.76) that its frequency integral has a fixed normalization

$$\int \frac{d\bar{\omega}}{2\pi} \Phi_{\mathrm{Sc}}(\bar{k}, \bar{\omega}) = 1 \tag{10.79}$$

We use scaling forms such as (10.78) at several other occasions in this book. We perform a numerical Fourier transform of (10.74) and the result for Φ_{Sc} is shown in Fig. 10.5. We see that the dynamic structure factor has a large peak of order $N_0^2 \xi_c \tau_\varphi \sim e^{2\Delta/T}$ and decays

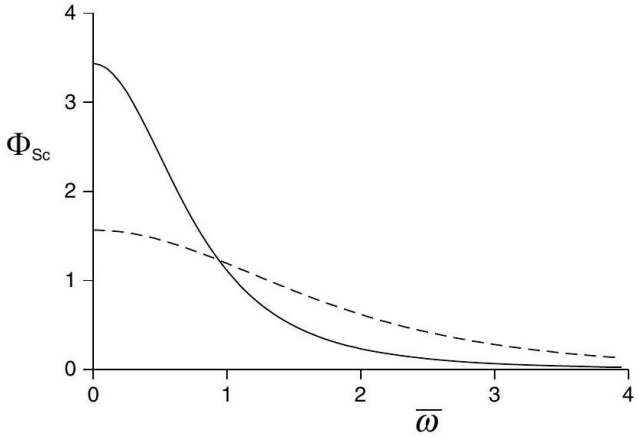


Fig. 10.5 The scaling function $\Phi_{\mathrm{Sc}}(\bar{k}, \bar{\omega})$, appearing in (10.78), as a function of $\bar{\omega}$ at $\bar{k} = 0$ (full line) and $\bar{k} = 1.5$ (dashed line). This describes the broadening of the delta function in the dynamic structure factor in (7.33) at $0 < T \ll \Delta$.

monotonically to zero on a frequency scale $\sim \tau_\varphi^{-1}$ and on a momentum scale $\sim \xi_c^{-1}$. The

frequency width of $\Phi_{\rm Sc}$ broadens with increasing wavevector, but its maximum remains at $\bar{\omega} = 0$.

The existence here of a classical reduced scaling function describing relaxation of the order parameter reflects an important underlying physical property: the clear separation of scales at which quantum and thermal fluctuations are dominant. Quantum fluctuations are paramount at distance scales up to c/Δ and these cause a reduction in the ordered moment from unity to N_0. The influence of thermal fluctuations is not felt until the much larger scale ξ_c, where the excitations behave classically except during collisions.

10.4.2 Low T on the quantum paramagnetic side, $\Delta < 0, T \ll |\Delta|$

In a study of the model of Chapter 13, Chakravarty, Halperin, and Nelson [75] called the analogous regime "quantum disordered" [75]. However, as we have already noted and as we show below, this nomenclature does not capture the long-range time correlations associated with the exponentially large τ_φ in this regime.

We begin by describing the equal-time correlations. We need to take the $s \to -\infty$ limit of the functions $F_I(s), G_I(s)$; from these limits we find

$$C(x,0) = \frac{ZT}{|\Delta|^{3/4}} e^{-|x|/\xi}, |x| \to \infty \text{ at fixed } 0 < T \ll |\Delta| \tag{10.80}$$

with the correlation length ξ given by

$$\xi^{-1} = \frac{|\Delta|}{c} + \left(\frac{2|\Delta|T}{\pi c^2}\right)^{1/2} e^{-|\Delta|/T} \tag{10.81}$$

Hence correlations decay exponentially on a scale $\sim c/|\Delta|$, and there is no long-range order.

The equal-time correlations at $T = 0$ behave in a similar manner, although the limits $T \to 0$ and $|x| \to \infty$ do not commute for the prefactor of the exponential decay. Let us first use a simple argument to determine the overall large- x dependence of the $T = 0$ correlation. We have already argued in the strong-coupling analysis of Section 5.2 that an important feature of the quantum paramagnet was a stable quasiparticle that was created and annihilated by the operator $\hat{\sigma}^z$. Further, we showed in Section 7.2.1 that this quasiparticle would lead to a pole in the dynamic susceptibility. From the relativistic invariance of the continuum theory H_F in (10.25), and the result (7.23) we conclude that the dynamic susceptibility of the Ising model must have the form

$$\chi(k,\omega) = \frac{\mathcal{A}}{c^2k^2 + \Delta^2 - (\omega + i\delta)^2} + \cdots, \quad T = 0 \tag{10.82}$$

where δ is a positive infinitesimal. Apart from the pole, there will also be a continuum of excitations above the three-particle threshold of $\omega = 3\Delta$, as indicated by (7.27); these are represented by the ellipses in (10.82). The scale factor $\mathcal{A}$ is the quasiparticle residue, and we will obtain its value shortly. First, we use (10.82) to deduce the $T = 0$ equal-time correlations. This is most simply done by first analytically continuing (10.82) to imaginary frequencies ω_n, and then using the inverse of the definition (7.3). This gives us

$$\begin{aligned} C(x,0) &= \mathcal{A} \int \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{dk}{2\pi} \frac{e^{-ikx}}{\omega^2 + c^2k^2 + \Delta^2} \\ &= \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{8\pi c|\Delta||x|}} e^{-\Delta|x|/c}, |x| \to \infty \text{ at } T = 0 \end{aligned} \tag{10.83}$$

Comparing this result with (10.80) and (10.81), we see that the two results differ in the power of $|x|$ that appears in the prefactor of the exponential. This is acceptable because the two cases involve different orders of limits of $T \to 0$ and $|x| \to \infty$, and there is no mathematical requirement that the orders of limit commute - in (10.83) we have sent $T \to 0$ first, whereas the limit $|x| \to \infty$ was taken first in (10.80).

To complete the description of the equal-time correlators we need to specify the value of $\mathcal{A}$. This requires a microscopic lattice calculation of the type considered in Section 10.3; an

analysis of the large- n limit of T_n at $T = 0$ was carried out by McCoy [327] and Pfeuty [378], and comparing their results with (10.83) we can deduce that

$$\mathcal{A} = 2cZ|\Delta|^{1/4}, \tag{10.84}$$

where we recall that $Z = J^{-1/4}$ for the nearest-neighbor model H_I in (10.1). Hence the residue vanishes at the critical point $\Delta = 0$, where the quasiparticle picture breaks down, and we have a completely different structure of excitations. The relationship (10.84) also defines the value of Z on the quantum paramagnetic side in terms of the observables $\mathcal{A}$ and Δ; this complements the result (10.61), which defined Z on the magnetically ordered side.

The above is an essentially complete description of the correlations and excitations of the quantum paramagnetic ground state. We turn to the dynamic properties at $T > 0$. At nonzero T, there will be a small density of quasiparticle excitations that will behave classically for the same reasons as in Section 10.4.1: their mean spacing is much larger
than their de Broglie wavelength. The collisions of these thermally excited quasiparticles lead to a broadening of the delta function pole in (10.82). The form of this broadening can be computed exactly in the limit $T \ll |\Delta|$ using a semiclassical approach similar to that employed for the ordered side [442]. The argument again employs a semiclassical pathintegral approach to evaluating the correlator in (10.2). The key observation is that we may consider the operator $\hat{\sigma}^z$ to be given by

$$\hat{\sigma}^z(x,t) = \left(2cZ|\Delta|^{1/4}\right)^{1/2} \left(\psi(x,t) + \psi^\dagger(x,t)\right) + \cdots, \tag{10.85}$$

where $\psi^\dagger$ is the operator that creates a single-particle excitation from the ground state, and the ellipses represent multiparticle creation or annihilation terms, which are subdominant in the long-time limit. This representation may also be understood from the $g \gg 1$ picture discussed earlier, in which the single-particle excitations were $|-\rangle$ spins: the $\hat{\sigma}^z$ operator flips spins between the $\pm x$ directions, and therefore creates and annihilates quasiparticles.

Because the computation of the nonzero T relaxation is best done in real space and time, let us first write down the $T = 0$ correlations in this representation. We define $K(x,t)$ to be the $T = 0$ correlator of the order parameter:

$$\begin{aligned} K(x,t) &\equiv \langle \hat{\sigma}^z(x,t)\hat{\sigma}^z(0,0)\rangle_{T=0} \\ &= \int \frac{dk}{2\pi} \frac{cZ|\Delta|^{1/4}}{\varepsilon_k} e^{i(kx-\varepsilon_k t)} \\ &= \frac{Z|\Delta|^{1/4}}{\pi} K_0\left(|\Delta|\left(x^2 - c^2t^2\right)^{1/2}/c\right) \end{aligned} \tag{10.86}$$

where K_0 is the modified Bessel function. This result is obtained by the Fourier transform of (10.82) and (7.20). Note that for $t > |x|/c$, the Bessel function has imaginary argument and is therefore complex and oscillatory. Indeed, (10.86) has a simple interpretation as the spacetime Feynman propagator of a single relativistic particle in one dimension; this can be made more evident by looking at the nonrelativistic limit of (10.86) well within the light cone $x \ll ct$; in this case (10.86) reduces to

$$K(x,t) = Z|\Delta|^{1/4} e^{i\Delta t} \left(\frac{1}{2\pi i \Delta t}\right)^{1/2} \exp\left(i\frac{|\Delta|x^2}{2c^2t}\right), \tag{10.87}$$

which is the familiar Feynman propagator of a nonrelativistic particle of mass $|\Delta|/c^2$; the leading oscillatory term $\sim e^{i\Delta t}$ represents the common "rest mass" energy of all the particles. Well outside the light cone, $x \gg ct$, (10.86) reduces to the equal-time correlator obtained earlier in (10.83); here the correlations become exponentially small. Our primary interest is the $T > 0$ properties of the correlations within the light cone, where the correlations are large and oscillatory (corresponding to the propagation of real particles) and display interesting semiclassical dynamics.

Now we consider the $T \neq 0$ evaluation of (10.2) in the same semiclassical path-integral approach that was employed earlier in Section 10.4.1. Again we are dealing with semiclassical particles, although the physical interpretation of these particles is quite different: they are

quasiparticle excitations above a quantum paramagnet, and not domain walls between magnetically ordered regions. As in Section 10.4.1 the path-integral representation of (10.2) leads to two sets of paths: one forward and the other backwards in time.

However, there is a special trajectory that moves only forward in time: This is the trajectory representing the particle that is created by the first $\hat{\sigma}_0^z$ and annihilated at the second $\hat{\sigma}_i^z$. The inverse process in which the first $\hat{\sigma}_0^z$ annihilates a pre-existing thermally excited particle can be neglected because the probability of finding such a particle at a given location is exponentially small. Also, as in the semiclassical limit, the forward and backward trajectories of the thermally excited particles are expected to be the same; the particle on the trajectory created by the $\hat{\sigma}_0^z$ must be annihilated at the $\hat{\sigma}_i^z$, for otherwise the initial and final states in the trace in (10.2) will not be the same. This reasoning leads to a spacetime snapshot of the trajectories that is the same as in Fig. 10.3, but its physical interpretation is very different. The dashed line represents the trajectory of a particle created at (0,0) and annihilated at (x, t), and $\pm$ signs in the domains should be ignored. In the absence of any other particles this dashed line would contribute the $T = 0$ Feynman propagator above, $K(x, t)$, to $\langle\hat{\sigma}^z(x, t)\hat{\sigma}^z(0, 0)\rangle$. The scattering of the background thermally excited particles (represented by the full lines in Fig. 10.3 (which are not domain walls)) introduces factors of the S matrix element $S_{k_1k_2}$ in (5.14) at each collision; as the dashed line only propagates forward in time, the S matrix elements for collisions between the dashed and full lines are not neutralized by a complex conjugate partner. All other collisions occur both forward and backward in time, and therefore they contribute $|S_{k_1k_2}|^2 = 1$. Using the low momentum value $S_{k_1k_2} = -1$, we see that the contribution to $\langle\hat{\sigma}^z(x, t)\hat{\sigma}^z(0, 0)\rangle$ from the set of trajectories in Fig. 10.3 equals $(-1)^j K(x, t)$, where j is the number of full lines intersecting the dashed line. Remarkably, the $(-1)^j$ factor is precisely the term that appeared in the analysis at low T on the magnetically ordered side in Section 10.4.1, although for very different physical reasons. We can carry out the averaging over all trajectories as in the analysis leading to (10.69), thereby obtaining one of our main results for low- T dynamic correlations on the paramagnetic side [442]:

$$C(x, t) = K(x, t)R(x, t) \tag{10.88}$$

with $K(x, t)$ given by (10.86), and $R(x, t)$ again specified by the second result of (10.70). Now note that in going from the magnetically ordered to the quantum paramagnetic side the only change in parameters has been the change in sign of Δ. The dispersion spectrum ε_k is invariant under this change of sign, and so we can use precisely the same expressions for the relaxation function $R(x, t)$ as before: the result (10.70) still applies, and we can continue to use the expression (10.74) for the scaling function Φ_R. Furthermore, the characteristic space and time scales, ξ_c and τ_φ, on which R varies are still given by (10.63) and (10.71), respectively. (Note that we were careful to insert the absolute value $|\Delta|$ in these expressions, even though that was not needed for the magnetically ordered side.)

An interesting feature of the result (10.88) is that it clearly displays the separation in scales at which quantum and thermal effects act. Quantum fluctuations determine the oscillatory, complex function $K(x, t)$, which gives the $T = 0$ value of the correlator. Exponential relaxation of spin correlations occurs at longer scales $\sim \xi_c, \tau_\varphi$ and is controlled by the classical motion of particles and a purely real relaxation function. This relaxation is expected to lead to a broadening of the quasiparticle pole with widths of order $\xi_c^{-1}, \tau_\varphi^{-1}$ in momentum and energy space. We can consider the presence of a quasiparticle delta function in the spectral density of excitations above the ground state as a representation of the

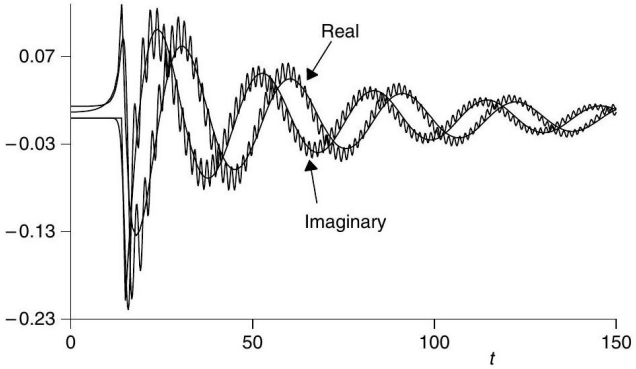


Fig. 10.6 Theoretical and numerical results from [442] for the correlator $\langle\hat{\sigma}^2(x, t)\hat{\sigma}^2(0, 0)\rangle$

of H_l at $x = 30$ with $J = 1$, $g = 1.1$ (therefore $\Delta = -0.2$), $T = 0.1$; thus the system is in the low T region on the paramagnetic side of Fig. 10.2. The numerical data were obtained for a lattice size $L = 512$ with free boundary conditions; it has a "ringing" at high frequency owing to the lattice cutoff. The theoretical prediction is from the continuum theory prediction in (10.88) and is represented by the smoother curve. The envelope of the numerical curve fits the theoretical prediction well.
perfect quantum coherence in the ground state, and so for $T > 0$ its width in energy is a natural measure of the inverse phase relaxation time $1/\tau_\varphi$. In Fig. 10.6 we compare the predictions of (10.88) with numerical results on a lattice of size $L = 512$. As expected, there is a rapid oscillatory part representing the Feynman propagator of a single particle and an envelope that decays exponentially at a much slower rate. The theoretical curve was determined from the continuum expression for $K(x,t)$, but the full lattice form for ε_k was used. The theory agrees well with the numerics; some differences are visible for small x, outside the light cone, but this is outside the domain of validity of (10.88).

We can also compute the structure factor $S(k,\omega)$ from (10.88) by taking the Fourier transform as in (10.4). This will mainly have weight at positive frequencies $\omega \approx \varepsilon_k \approx |\Delta| + c^2k^2/(2|\Delta|)$, corresponding to the creation of a quasiparticle by the external probe. It is not possible to analytically perform the Fourier transform in general, but the leading term in an asymptotic expansion in $T/|\Delta|$ can be obtained in closed form. For reasons discussed in [107], it turns out that because $\xi_c/c\tau_\varphi = (2T/\pi|\Delta|)^{1/2} \ll 1$, the slower relaxation in time dominates the Fourier transform, and we can simply evaluate the Fourier transform while ignoring the x dependence of R :

$$\begin{aligned} S(k,\omega) &\approx \int dt \int dx K(x,t) R(0,t) e^{-i(kx-\omega t)} \\ &= \left(\frac{2cZ|\Delta|^{1/4}}{\varepsilon_k}\right) \frac{1/\tau_\varphi}{(\omega-\varepsilon_k)^2 + (1/\tau_\varphi)^2} \end{aligned} \tag{10.89}$$

This result holds for k close enough to the band minimum, with $|k| \ll \sqrt{T\Delta}/c$; for larger k there is no alternative to complete numerical evaluation of the Fourier transform. The result (10.89) verifies our earlier expectation based upon the physical interpretation of $1/\tau_\varphi$: the $T > 0$ relaxation merely modifies the delta function into a Lorentzian of width $1/\tau_\varphi$ in energy space.

10.4.3 Continuum high $T, T \gg |\Delta|$

We turn finally to the universal continuum high- T region of Fig. 10.2, where $T \gg |\Delta|$ (this is also known as the "quantum-critical" region). We do not have anything to say about the lattice high- T region and so implicitly assume that $T \ll J$.

In our study of the two low- T regions of Fig. 10.2 we found that it was possible to develop a semiclassical particle picture of phase relaxation because $1/\tau_\varphi \ll T$. The present high- T region turns out to be quite different. We find that no effective classical model can provide an adequate description of the dynamics because the phase relaxation time is quite short. In particular we find that $1/\tau_\varphi \sim T$, so that, as noted earlier, this regime is maximally incoherent. The de Broglie wavelength of the effective excitations is of the same order as their spacing; this holds whether we consider the excitations to be the domain walls of the magnetically ordered phase or the flipped spins of the quantum paramagnet. Consequently, it is difficult to disentangle quantum and thermal effects because they both play an equally important role. The large class of classical models discussed in the review of Hohenberg and Halperin [223] cannot, therefore, be applied in the present context. This novel regime of dynamics was first discussed in [440] and [86] in the context of the model of Chapter 13 and was dubbed quantum relaxational. We find it more convenient to introduce it in this book in the simpler context of the Ising chain.

As in the previous subsections, we begin by understanding the structure of the equal-time correlations. Right at the critical point, $\Delta = 0, g = g_c$, this high- T regime extends all the way down to $T = 0$. At the $T = 0, g = g_c$ quantum critical point, we can deduce the form of the correlator by a simple scaling analysis. As the ground state is scale invariant at this point, the only scale that can appear in the equal-time correlator is the spatial separation x; from the scaling dimension of $\hat{\sigma}^z$ in (10.38), we then know that the correlator must have the form

$$C(x,0) \sim \frac{1}{(|x|/c)^{1/4}}, \quad \text{at } T=0, \Delta=0 \tag{10.90}$$

Actually, we can also include time-dependent correlations at this level without much additional work. We know that the continuum theory (10.28) is Lorentz invariant, and so we can easily extend (10.90) to the imaginary-time result

$$C(x,\tau) \sim \frac{1}{(\tau^2 + x^2/c^2)^{1/8}}, \quad \text{at } T=0, \Delta=0 \tag{10.91}$$

This result can also be understood by referring to the classical $D = 2$ Ising model in (3.1). In this context, (10.91) is simply the statement that correlations are isotropic with all D dimensions, and so the long-distance correlations depend only upon the Euclidean distance between two points.

We extend the result (10.91) to $T > 0$ by a trick that we quote without proof. (Later in Chapter 20 we note an explicit derivation using the bosonization method.) The basic point is that the $\Delta = 0$ continuum theory (10.28), in addition to being scale and Lorentz invariant, is also invariant under conformal transformations of spacetime [244]. Turning on a $T > 0$ is equivalent, in imaginary time, to placing the theory $\mathcal{L}_I$ on a spacetime manifold that is a cylinder of circumference $1/T$. However, it is known that one can conformally map the cylinder to the infinite plane, which allows one to obtain a remarkable and exact relationship between $T = 0$ and $T > 0$ correlators in imaginary time at the critical coupling $\Delta = 0$. This mapping was explicitly obtained in (10.47) where we simply noted it as an interesting property of a fermionic correlator we were able to obtain explicitly for $T > 0$. The implication of this discussion is that the same mapping can also be applied to (10.91), allowing us to obtain the correlators at $T > 0$:

$$C(x,\tau) \sim T^{1/4} \frac{1}{[\sin(\pi T(\tau - ix/c))\sin(\pi T(\tau + ix/c))]^{1/8}} \quad \Delta = 0 \tag{10.92}$$

We can obtain an independent confirmation of this result by specializing to the equal-time case again and comparing to our earlier results in Section 10.3; we have from (10.92)

$$\begin{aligned} C(x,0) &\sim \frac{T^{1/4}}{[\sinh(\pi T|x|/c)]^{1/4}} \\ &\sim T^{1/4} \exp\left(-\frac{\pi T|x|}{4c}\right), \quad \text{as } |x| \to \infty \end{aligned} \tag{10.93}$$

Compare this with the precise results for this regime quoted earlier in (10.48), where using the values $F_I(0) = \pi/4$ (from evaluation of (10.50)) and $G_I(0) = 0.858714569\ldots$ we have

$$\lim_{|x|\to\infty} C(x,0) = ZT^{1/4} G_I(0) \exp\left(-\frac{\pi T|x|}{4c}\right) \text{ at } \Delta = 0 \tag{10.94}$$

The two results, obtained by very different methods, are in perfect agreement. We can combine (10.94) with (10.92) to determine the prefactor in (10.92) and thus obtain our final closed-form result for the universal two-point correlator at $\Delta = 0$:

$$C(x,\tau) = ZT^{1/4} \frac{2^{-1/4} G_I(0)}{[\sin(\pi T(\tau - ix/c))\sin(\pi T(\tau + ix/c))]^{1/8}} \tag{10.95}$$

As expected, this result is of the scaling form (10.39), and indeed it completely determines the function Φ_I for the case where its last argument is zero. It is the leading result everywhere in the continuum high- T region of Fig. 10.2. Note that this result has been obtained in imaginary time. Normally, as we have noted earlier, such results are not terribly useful in understanding the long real-time dynamics at $T > 0$ because the analytic continuation
is ill-posed. However, in the present case, we have the exact expression, and so the analytic continuation is a useful tool.

Now let us turn to a physical interpretation of the main result (10.95). Consider first the case $T = 0$. By a Fourier transformation of (10.91), and using the normalization constant implied by (10.95), we obtain the dynamic susceptibility

$$\chi(k,\omega) = Z(4\pi)^{3/4} G_I(0) \frac{\Gamma(7/8)}{\Gamma(1/8)} \frac{c}{\left(c^2k^2 - (\omega + i\delta)^2\right)^{7/8}}, \quad T = 0, \Delta = 0 \tag{10.96}$$

with δ a positive infinitesimal. Note that this function has a branch cut in the complex ω plane at $\omega = ck$; this is to be contrasted with the simple pole-like structure that appeared in the quantum paramagnet at $T = 0$ in (10.82). Instead the answer corresponds precisely to our expectations from Section 7.2.2, from where we see that the branch cut at the quantum critical point is a direct consequence of the anomalous dimension of $\hat{\sigma}^z$ in (10.38), which led to the noninteger powers in (10.91) and (10.96). We plot $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)$ in Fig. 10.7, which should be compared to Fig. 7.2. There are no delta functions in the spectral density, as there were in the quantum paramagnet in Section 7.2.1, indicating that the $\hat{\sigma}^z$ operator has negligible overlap with the single fermion quasiparticle state of Section 10.1. Instead, we have a critical continuum above a branch cut arising from a superposition of states with an arbitrary number of fermionic quasiparticles. However, the presence of sharp thresholds and singularities indicates that there is still perfect phase coherence, as there must be in the ground state. It is also interesting to think about how the $T = 0$ spectral density crosses over from the form of delta-function+multi-particle continua discussed in Section 7.2.1 as characteristic of the quantum paramagnet, to the critical continuum in Fig. 10.7. Consider, for instance, the case $k = 0$. In the quantum paramagnet, we have a quasiparticle delta function at $\omega = \Delta$, a continuum above the three-particle threshold at $\omega = 3\Delta$, another above the five-particle threshold at $\omega = 5\Delta$, and so on. As we approach the critical point with $\Delta \to 0$, all these continua come crashing down in energy and their limiting superposition leads to the critical form shown in Fig. 10.7.

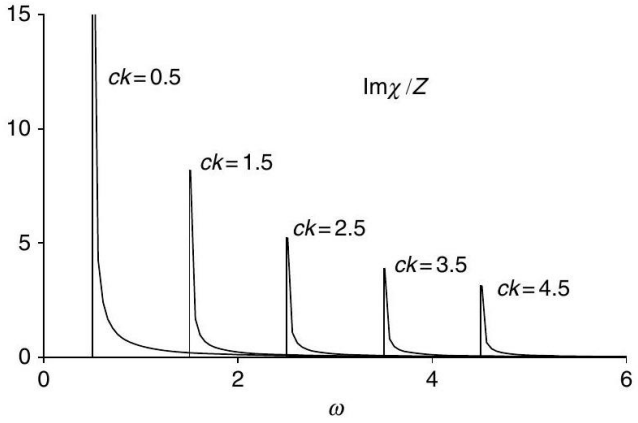


Fig. 10.7 Spectral density, $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)/Z$, of H_l at its critical point $g = 1(\Delta = 0)$ at $T = 0$, as a function of frequency ω, for a set of values of k.

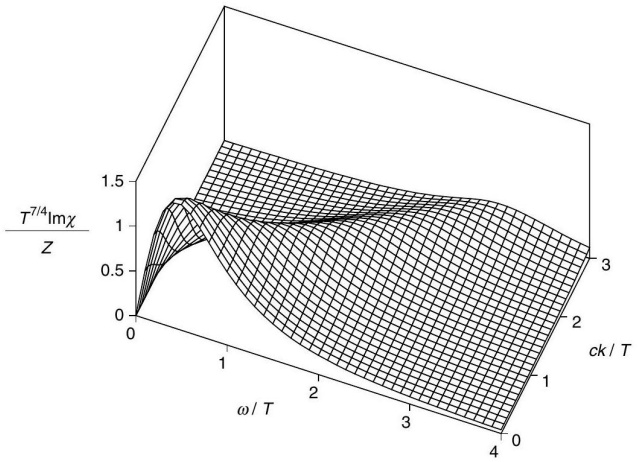


Fig. 10.8 The same observable as in Fig. 10.7, $T^{7/4}\,\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)/Z$, but for $T \neq 0$. This is the leading result for $\mathrm{Im}\,\chi$ for $T \gg |\Delta|$ (i.e. in the high- T region of Fig. 10.2). All quantities are scaled appropriately with powers of T, and the absolute numerical values of both axes are meaningful.

Now let us turn to $T > 0$. We Fourier transform (10.95) to obtain $\chi(k, \omega_n)$ at the Matsubara frequencies ω_n and then analytically continue to real frequencies. This gives us the leading result for $\chi(k, \omega)$ in the high- T region:

$$\chi(k,\omega) = \frac{Zc}{T^{7/4}} \frac{G_I(0)}{4\pi} \frac{\Gamma(7/8)}{\Gamma(1/8)} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{16} - i\frac{\omega+ck}{4\pi T}\right)\Gamma\left(\frac{1}{16} - i\frac{\omega-ck}{4\pi T}\right)}{\Gamma\left(\frac{15}{16} - i\frac{\omega+ck}{4\pi T}\right)\Gamma\left(\frac{15}{16} - i\frac{\omega-ck}{4\pi T}\right)} \tag{10.97}$$

We show a plot of $\mathrm{Im}\,\chi$ in Fig. 10.8. This result is the finite- T version of Fig. 10.7. Note that the sharp features of Fig. 10.7 have been smoothed out on the scale T, and there is nonzero absorption at all frequencies. For $\omega, ck \gg T$ there is a well-defined "reactive" peak in $\mathrm{Im}\,\chi$ at $\omega \approx ck$ (Fig. 10.8) rather like the $T = 0$ critical behavior of Fig. 10.7. However, the low-frequency dynamics is quite different, and for $\omega, ck \ll T$ we cross over to the quantum relaxational regime [86]. This is made clear by an examination of the quantity $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)/\omega$ as a function of ω/T and ck/T; note from (7.20) that for $\omega \ll T$ this quantity is proportional to the dynamic structure factor, $S(k,\omega)$ (defined in (10.4)), which is in turn proportional to the neutron scattering cross-section. (We prefer to work with $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)/\omega$ rather than $S(k,\omega)$ because the former is an even function of ω, while the latter is not; in any case, the two are practically indistinguishable for low frequencies.) We show a plot of $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)/\omega$ in Fig. 10.9 (notice that Fig. 10.9 is simply Fig. 10.8 divided by ω). Now the reactive peaks at $\omega \sim ck$ are just about invisible, and the spectral density is dominated by a large relaxational peak at zero frequency. We can understand the structure

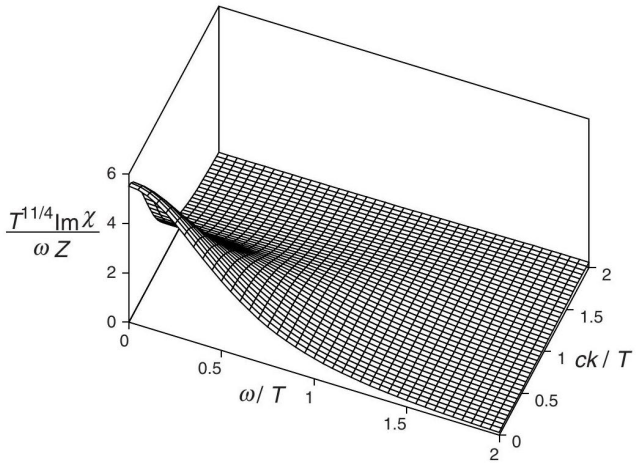


Fig. 10.9 The spectral density $T^{11/4}\,\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)/\omega Z$ as a function of ω/T and ck/T. Note that this is simply the quantity in Fig. 10.8 divided by ω. The reactive peaks at $\omega \approx ck$ in Fig. 10.8 are essentially invisible, and the plot is dominated by a large relaxational peak at zero wavevector and frequency.

of Fig. 10.9 by expanding the inverse of (10.97) in powers of k and ω; this expansion has the form

$$\chi(k,\omega) = \frac{\chi(0)}{1 - i\,(\omega/\omega_1) + k^2\tilde{\xi}^2 - (\omega/\omega_2)^2}, \tag{10.98}$$

where $\omega_{1,2}$ and $\tilde{\xi}$ are parameters characterizing the expansion, and where we recall from (10.97) that $\chi(0) \sim T^{-7/4}$. For k not too large, the ω dependence in (10.98) is simply the response of a strongly damped harmonic oscillator: this is the reason we have identified the low-frequency dynamics as "relaxational." The function in (10.98) provides an excellent description of the spectral response in Fig. 10.9. We determine the best fit values of the parameters $\omega_{1,2}$ and $\tilde{\xi}$ by minimizing the mean square difference between the values of $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)/\omega$ given by (10.98) and (10.97) over the range $0 < \omega < 2T$ and $0 < ck < 2T$ and obtain:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 0.396T \\ \omega_2 &= 0.795T \\ \tilde{\xi} &= 1.280c/T \end{aligned} \tag{10.99}$$

The quality of the fit is shown in Figs. 10.10 and 10.11, where we compare the predictions of (10.97) and (10.98) for $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)/\omega$ at $\omega = 0$ as a function of ck/T, and at $ck/T = 0, 1.5$ as a function of ω/T, respectively. For $k = 0(\omega = 0)$ there is a large overdamped

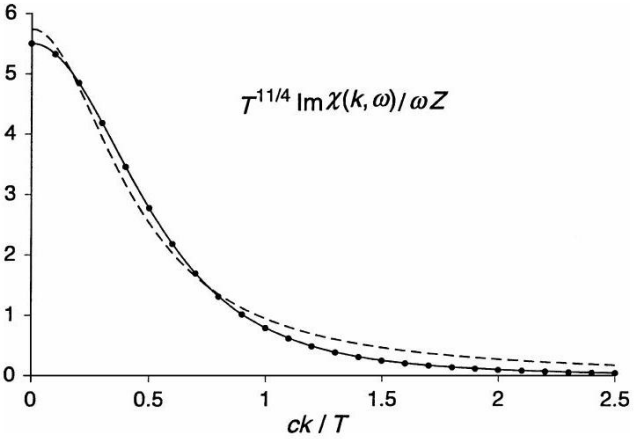


Fig. 10.10 Comparison of the predictions of (10.97) (dots) and (10.98) (solid line) for $\mathrm{lm}\,\chi(k,\omega)/\omega$ at $\omega = 0$ as a function of ck/T. The best-fit parameters in (10.99) were used. The function (10.98) yields the square of a Lorentzian as a function of k; a best fit by just a Lorentzian is also shown (dashed line) and is much poorer.

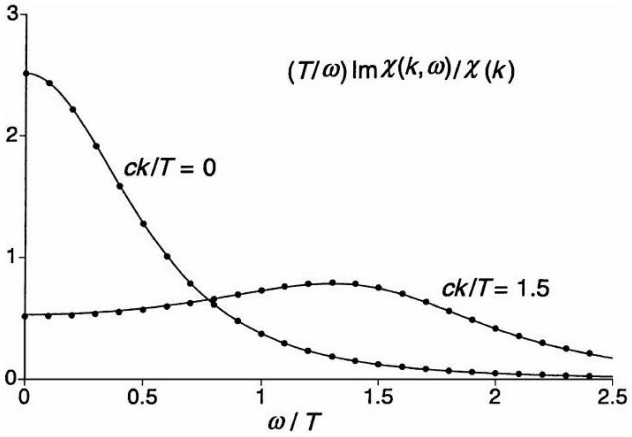


Fig. 10.11 Comparison of the predictions of (10.97) (dots) and (10.98) (line) for $(T/\omega)\,\mathrm{lm}\,\chi(k,\omega)/\chi(k)$ as a function of ω/T at $ck/T = 0, 1.5$. The dispersion relation (7.20) implies that the area under both curves for $-\infty < \omega < \infty$ is exactly π. Notice also the similarity of the quantity plotted to the scaling function considered in (10.78) and Fig. 10.5; however, in the present case $S(k) \neq T\chi(k)$ as the dynamics is not effectively classical - in particular $S(0) = 1.058T\chi(0)$. The overall magnitude of $\mathrm{Im}\,\chi$ at $ck/T = 1.5$ is smaller than this figure would suggest, as $\chi(k = 1.5)/\chi(0) = 0.216$.
peak at $\omega = 0(k = 0)$, but a weak reactive peak at $\omega \sim ck$ makes an appearance at larger wavevectors or frequencies.

For an alternative, and more precise, characterization of the relaxational dynamics we can introduce the relaxation rate Γ_R defined by

$$\Gamma_R^{-1} \equiv i\chi(0)\frac{\partial\chi^{-1}(0,\omega)}{\partial\omega}\bigg|_{\omega=0} = \frac{S(0,0)}{2T\chi(0)} \tag{10.100}$$

where the second relation follows from (7.20). We have chosen this definition for the informative functional form (10.98), $\Gamma_R = \omega_1$, the frequency characterizing the damping. However, using (10.97) we determine:

$$\begin{aligned}\Gamma_R &= \left(2\tan\frac{\pi}{16}\right)\frac{k_BT}{\hbar} \\ &\approx 0.397825\frac{k_BT}{\hbar}\end{aligned} \tag{10.101}$$

where we have inserted physical units to emphasize the universality of the result. Note that the value of Γ_R is quite close to the value of ω_1 determined by the least square minimization discussed above.

The rate Γ_R is a satisfactory measure of how thermal effects have rounded out the sharp, $T = 0$ phase-coherent structure in the dynamic susceptibility in Fig. 10.7: we can therefore identify it with the phase coherence rate $1/\tau_\varphi$. At the scale of the characteristic rate Γ_R, the dynamics of the system involves intrinsic quantum effects that cannot be neglected. Description by an effective classical model (as was appropriate in both the low- T regions of Fig. 10.2) would require that $\Gamma_R \ll k_B T/\hbar$, which is thus not satisfied in the high- T region of Fig. 10.2 under discussion here. As noted earlier, the reason for the quantum nature of the relaxation is simply that the mean spacing between the thermally excited particles (considered either as the domain walls of the magnetically ordered state or the flipped spins of the quantum paramagnet) is of the order of their de Broglie wavelength, and so the classical thermal and quantum fluctuations must be treated on an equal footing. It is these quantum effects that lead to the intricate universal numerical relation between the relaxational and reactive parameters determining the response in (10.97) and (10.98).

10.4.4 Summary

Our detailed study of the $T > 0$ crossovers in the vicinity of the quantum critical point of the Ising chain has led to a rich variety of different physical regimes, and so it is useful to summarize their main properties. Such a summary is contained in our earlier Fig. 10.2 and in Fig. 10.12 and Table 10.1. At short enough times or distances in all three regions of Fig. 10.2, the systems display critical fluctuations characterized by the dynamic susceptibility (10.96). The regions are distinguished by their behaviors at the low frequencies and momenta. In both the low- T regimes of Fig. 10.2 (on the magnetically ordered and quantum paramagnetic sides), the long-time dynamics is relaxational and is described by effective models of quasi-classical particles; however, the physical interpretation of the particles is quite different between the two low- T regimes: they are domain walls on the magnetically ordered side but are flipped spins in the quantum paramagnet. The relaxation time, or equivalently, the phase-coherence time, is of order $(\hbar/k_B T)\, e^{(\text{energy gap})/k_B T}$ and is therefore much longer than $\hbar/k_B T$; it is this condition which ensures that quantum thermal effects act at very different scales and allows for a semiclassical description of the lowfrequency dynamics. In contrast, the dynamics in the high- T region is also relaxational, but it involves quantum effects in an essential way, as was described above. In this region,

Table 10.1 Summary of physical regimes.

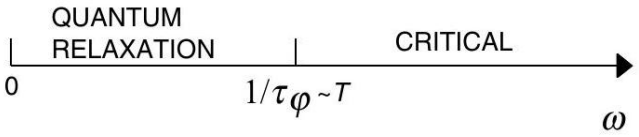
Values of the correlation length, $\boldsymbol{\xi}$ (defined from the exponential decay of the equal-time correlations of the order parameter), and the phase coherence time, τ_φ (defined as discussed in the respective sections), in the regimes of Fig 10.2. The two low-T regimes have interpretations in terms of quasi-classical particles, but the physical interpretations of the two particles are very different, as indicated.

	Low T (magnetically ordered) quasi-classical particles -domain walls	T Continuum high (quantum
ξ	$\left(\frac{\pi c^2}{2\Delta T}\right)^{1/2} e^{\Delta/T}$	$\frac{4c}{\pi T}$
τ_φ	$\frac{\pi}{2T} e^{\Delta/T}$	$\frac{\cot(\pi/16)}{2T}$

Low T (magnetically ordered)



Continuum high T (quantum critical)



Low T (quantum paramagnetic)

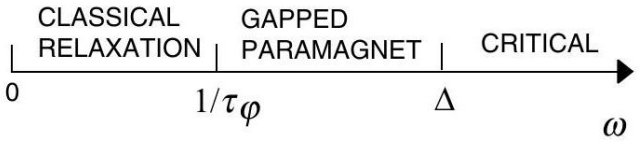


Fig. 10.12 Crossovers as a function of frequency for the lsing model in the different regimes of Fig. 10.2. The high frequency critical fluctuations are present in all regimes and are characterized by (10.96). The two classical relaxational regimes are described by multiple collisions of thermally excited quasi-classical particles; the physical correlations in these two regimes are quite different but are described by the same relaxation function R in (10.69). The quantum relaxation is described by (10.97) and the relaxation rate by (10.100). The "ordered" regime is in quotes, because there is no long-range order, and the system only appears ordered between spatial scales c/Δ and $c\tau_\varphi$. In the low- T regions $1/\tau_\varphi \sim Te^{-|\Delta|/T}$.
the spacing between the thermally excited particles is of the order of their de Broglie wavelength, and the phase relaxation time is of the order of $\hbar/k_BT$.

The ease with which our expressions for the phase coherence times τ_φ in (10.71) and (10.101) have been obtained belies their remarkable nature. Note that we have worked in a closed Hamiltonian system, evolving unitarily in time with the operator $e^{-iH_It/\hbar}$, from an initial density matrix given by the Gibbs ensemble at a temperature T. Yet, we have obtained relaxational behavior at low frequencies and determined exact values for a dissipation constant. In contrast, in the theory of dynamics near classical critical points [223], a statistical relaxation dynamics is postulated in a rather ad hoc manner, and the relaxational constants are treated as phenomenological parameters to be determined by comparison with experiments. Our subsequent discussions of more complicated models in higher dimensions also only consider deterministic unitary evolution from an initial density matrix, but we are only able to obtain approximate values of dissipation constants.

It is also worth contrasting the small k, ω behavior of the dynamic structure factor, $S(k, \omega)$, in the three regimes of Fig. 10.2. At low T on the quantum paramagnetic side, there is a sharp quasiparticle peak at $\omega \sim |\Delta|$ whose frequency width is exponentially small ($\sim Te^{-|\Delta|/T}$); this peak arises from the creation of a "flipped spin" quasiparticle, and its width is a consequence of collisions with a dilute gas of pre-existing quasiparticles. It is strong for the case of energy absorption, $\omega > 0$, and has exponentially small weight on the energy emission side, $\omega < 0$. In the low- T regime on the magnetically ordered side, the peak in $S(k, \omega)$ is at $\omega, k = 0$, but it is now symmetric in ω and has an exponentially large amplitude ($\sim e^{2\Delta/T}$) and exponentially small widths in frequency ($\sim Te^{-\Delta/T}$) and wavevector $\left(\sim (c/\sqrt{T\Delta})e^{-\Delta/T}\right)$. Now the thermally excited particles are domain walls, and their low-energy collisional dynamics leads to the frequency broadening of the peak. Finally, in the high- T regime, $S(k, \omega)$ is not a symmetric function of ω, but its dominant structure is near $\omega = 0$ and has a width of order T. There are two "dual" physical perspectives on the form of $S(k, \omega)$ at high T. First, we can imagine raising the T on the quantum paramagnetic side, so that the spacing of the thermally excited quasiparticles becomes of the order of their de Broglie wavelength, and then the quasiparticle peak at $\omega = \Delta$ broadens down to $\omega = 0$. In contrast, we can imagine raising T on the magnetically ordered side, so that the domain wall spacing is of the order of their de Broglie wavelength, in which case the quasiparticle motion has a relaxation rate of the order of T.

We conclude this chapter by mentioning some experimental applications. We have already highlighted the experiments on $CoNb_2O_6$ [90] in Section 1.3. We also mention here earlier studies on the insulators $CsCoBr_3$ and $CsCoCl_3$. The Co ions form chains of antiferromagnetically interacting Ising spins. Their effective Hamiltonian is not the Ising chain in a transverse field, but the dynamics and structure of the domain-wall excitations above the magnetically ordered ground state are essentially identical to those described in our discussion in Section 10.4.1.

Neutron scattering studies [171, 355, 549] have focused on the temperature induced broadening of the $T = 0$ delta function in (7.33).

20.2 11 Quantum rotor models: large-N limit

This chapter turns to the O(N) quantum rotor studied earlier in Chapter 6. We extend the earlier results to $T > 0$ aided by an exact solution obtained in the $N \to \infty$ limit.

The quantum Ising model studied in Chapter 10 had a discrete Z_2 symmetry. An important new ingredient in the rotor models is the presence of a continuous symmetry: the physics is invariant under a uniform, global O(N) transformation on the orientation of the rotors, which is broken in the magnetically ordered state. Thus we have to use ideas on the spin stiffness which were introduced in Chapter 8. Apart from this, much of the technology and the physical ideas introduced earlier for the $d = 1$ Ising chain generalize straightforwardly, although we are no longer able to obtain exact results for crossover functions at finite N. The characterization of the physics in terms of three regions separated by smooth crossovers, the high- T and the two low- T regions on either side of the quantum critical point, continues to be extremely useful and is again the basis of our discussion. Because we consider models in spatial dimensions $d > 1$, it is possible to have a thermodynamic phase transition at a nonzero temperature, as in Fig. 1.2b. We are particularly interested in the interplay between the critical singularities of the finite-temperature transition and those of the quantum critical point.

The large- N expansion [60, 310, 311, 485] was developed earlier in the context of the classical model, and is extended here to the quantum rotor model at $T > 0$. This chapter largely confines itself to the results obtained at $N = \infty$. The results so obtained give an adequate description of gross features of the phase diagram and some static observables, but they are quite inadequate for dynamical properties at nonzero temperatures. The latter problems are addressed in subsequent chapters.

We examine here a slight extension of the quantum rotor model (6.1):

$$H_R = \frac{J\tilde{g}}{2} \sum_i \hat{\mathbf{L}}_i^2 - J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_j - \mathbf{H} \cdot \sum_i \hat{\mathbf{L}}_i. \tag{11.1}$$

Recall that the N-component vector operators $\hat{\mathbf{n}}_i$, with N geq 2 , are of unit length, $\hat{\mathbf{n}}_i^2 = 1$, and represent the orientation of the rotors on the surface of a sphere in N -dimensional rotor space, while the operators $\hat{\mathbf{L}}_i$ are the $N(N-1)/2$ components of the angular momentum. We phrase our physical discussion using the physically important case $N = 3$, in which case these operators satisfy the commutation relations (1.21) on each site (the operators on different sites commute); the generalization to other values of N is immediate but will not be discussed explicitly for simplicity. The form (11.1) for H_R differs from that in (6.1) by a field $\mathbf{H}$, which couples to the total angular momentum; this field should not be confused with the field $\tilde{\mathbf{h}}$ in (6.46), which coupled to the rotor orientation $\mathbf{n}$. As we see later, the
field $\mathbf{H}$ does not have a familiar analog upon inverting the mapping to (3.2). It is, however, an important perturbation of the quantum rotor model that arises in many experimental applications. The total angular momentum is conserved in zero field as it commutes with H_R at $\mathbf{H} = \mathbf{0}$, and we will see that this has important implications for its scaling properties.

The study of the quantum rotor model H_R in (11.1) occupies a substantial portion of Part III of this book. The motivation for this is primarily theoretical, but important experimental connections also exist. These were discussed in Section 1.4.2 and Chapters 9, and further connections are made in Chapter 19.

The large- N expansion is set up in Section 11.1; this is followed by descriptions of the $N = \infty$ solution for $T = 0$ and $T > 0$ in Sections 11.2 and 11.3, respectively.

Most of our results are expressed in terms of the dynamic susceptibility $\chi_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega)$ of the order parameter $\mathbf{n}$. As in (7.1) and (7.3), this is defined most conveniently in imaginary time:

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta}(x, \tau) &\equiv \langle n_\alpha(\vec{x}, \tau) n_\beta(0, 0) \rangle \\ \chi_{\alpha\beta}\left(\vec{k}, \omega_n\right) &\equiv \int_0^{1/T} \int d^d x C_{\alpha\beta}(x, \tau) e^{-i\left(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega_n \tau\right)} \end{aligned} \tag{11.2}$$

where $\mathbf{n}(x_i, i\tau)$ is the imaginary-time representation of the quantum operator $\hat{\mathbf{n}}_i$. The dynamic structure factor $S_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega)$ is then defined as in (10.4) and related to $\chi_{\alpha\beta}$ by a relationship analogous to (7.12). For the most part, we compute χ in zero field ($\mathbf{H} = \mathbf{0}$). Our analysis of the consequences of $\mathbf{H}$ is restricted here to determining its linear response susceptibility. For reasons that will become evident when we consider the relationship between quantum rotors and quantum antiferromagnets, we call this susceptibility the uniform susceptibility, χ_u. It is defined by the small- H expansion of the free energy density $\mathcal{F} = -T \ln \mathcal{Z}$:

$$\mathcal{F}(\mathbf{H}) = \mathcal{F}(\mathbf{H} = \mathbf{0}) - \frac{1}{2}\chi_{u\alpha\beta} H_\alpha H_\beta + \cdots \tag{11.3}$$

20.2.1 11.1 Continuum theory and large- N limit

Both the continuum analysis and the study of the large- N limit are most easily done in the imaginary time path integral. At $\mathbf{H} = \mathbf{0}$, the path integral can be derived by the inverse of the mapping discussed in Section 6.4 and indeed leads to the expression (2.12) already presented. The modification necessary for $\mathbf{H} \neq \mathbf{0}$ can be deduced by a simple trick that relies on the fact that $\mathbf{H}$ couples to the conserved total angular momentum. It is easy to see that the only effect of $\mathbf{H}$ is to cause a uniform Bloch precession of all the rotors and that this precession can be "removed" by transforming to a rotating reference frame. Because of a nonzero $\mathbf{H}$ each rotor acquires an additional precession $\delta\hat{n}_\alpha(t) = -\epsilon_{\alpha\beta\gamma} H_\beta \hat{n}_\gamma(t)\delta t$
in a small time δt. Including this extra precession in imaginary time in (2.12) we get the partition function

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \mathrm{Tr} \exp\left(-\frac{H_R}{T}\right) \approx \int \mathcal{D}\mathbf{n}(x,\tau)\delta\left(\mathbf{n}^2 - 1\right) \exp\left(-\mathcal{S}_n\right) \\ \mathcal{S}_n &= \frac{N}{2cg}\int d^d x \int_0^{1/T} d\tau \left[\left(\partial_\tau \mathbf{n} - i\mathbf{H}\times\mathbf{n}\right)^2 + c^2\left(\nabla_x \mathbf{n}\right)^2\right] \end{aligned} \tag{11.4}$$

We have written the coupling to $\mathbf{H}$ in the form special for $N = 3$, but it should be clear that for general N one writes a term that generates rotations of O(N). Note also the i in the precession term, which therefore contributes a complex phase to the weights in the partition function. As a result the field $\mathbf{H}$ has no analog in classical statistical mechanics problems in D dimensions. We will be satisfied in this chapter by simply examining the linear response of the system to a small $\mathbf{H}$, as specified by the susceptibility χ_u in (11.3). Properties beyond linear response require examining the partition function (11.4) with a nonzero H, including the complex weights. This problem is of a class we examine only in Part IV, and we defer the analysis to Section 19.4. The coupling constant

$$g = N\sqrt{\tilde{g}}a^{d-1} \tag{11.5}$$

was defined in (6.51); it has the dimensions of (length) $^{d-1}$ and is the primary coupling we change to vary the physical properties of the rotor model.

Because the above action is valid only at long distances and times, there is an implicit cutoff above momenta of order $\Lambda \sim 1/a$ and frequencies of order $c\Lambda$. Our main interest here is the universal physics at scales much smaller than Λ. The following large- N analysis makes it clear that such a universal regime does exist for $d < 3$ but that additional information on cutoff scale physics is necessary for $d \geq 3$. This identifies $d = 3$ as the so-called upper-critical dimension of the model. The large- N analysis is especially suited for describing the universal physics in $d < 3$, and we restrict our attention to these cases here. Properties in dimensions $d \geq 3$ are more easily analyzed by other methods and are discussed later.

The framework of the $N = \infty$ solution [58,79,85,86,100,214,385,440,475] is quite easy to set up, at least in the phase without long-range order in the order parameter $\mathbf{n}$; we consider the case with long-range order later in this chapter. We impose the $\mathbf{n}^2 = 1$ constraint by a Lagrange multiplier, λ. The action (11.4) then becomes at $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ (which is assumed throughout the remainder unless explicitly stated otherwise)

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\mathbf{n}(x,\tau)\mathcal{D}\lambda(x,\tau)\exp\left(-\mathcal{S}_{n1}\right)$$
$$\mathcal{S}_n = \frac{N}{2cg}\int d^dx \int_0^{1/T} d\tau \left[(\partial_\tau \mathbf{n})^2 + c^2\left(\nabla_x \mathbf{n}\right)^2 + i\lambda\left(\mathbf{n}^2 - 1\right)\right] \tag{11.6}$$

We rescale the $\mathbf{n}$ field to

$$\tilde{\mathbf{n}} = \sqrt{N}\mathbf{n} \tag{11.7}$$

and, as (11.6) is quadratic in the $\tilde{\mathbf{n}}$ field, it can be integrated out to yield

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\lambda(x,\tau)\exp\left[-\frac{N}{2}\left(\mathrm{Tr}\ln\left(-c^2\nabla^2 - \partial_\tau^2 + i\lambda\right) - \frac{i}{cg}\int_0^{1/T} d\tau \int d^dx\lambda\right)\right] \tag{11.8}$$

(See [357] for further discussion on interpretation of the functional determinant above.) The action has a prefactor of N, and the $N = \infty$ limit of the functional integral is therefore given exactly by its saddle-point value. We assume that the saddle-point value of λ is space and time independent and given by $i\lambda = m^2$. The saddle-point equation determining the value of the parameter m^2 is

$$\int^{\Lambda} \frac{d^dk}{(2\pi)^d} T\sum_{\omega_n} \frac{1}{c^2k^2 + \omega_n^2 + m^2} = \frac{1}{cg} \tag{11.9}$$

where the sum over ω_n extends over the Matsubara frequencies $\omega_n = 2n\pi T, n$ integer. It is also not difficult to evaluate the order parameter susceptibility at $N = \infty$ by inserting an appropriate source term in (11.6): as expected, the result is given simply by the propagator of the $\mathbf{n}$ field in (11.6) with λ replaced by its saddle-point value. The result obeys $\chi_{\alpha\beta} = \chi\delta_{\alpha\beta}$, where

$$\chi(k,\omega) = \frac{cg/N}{c^2k^2 - (\omega + i\delta)^2 + m^2} \tag{11.10}$$

is also the propagator of the $\mathbf{n}$ field. The large- N limit of the uniform susceptibility, χ_u, can also be evaluated by first expanding $\mathcal{F}$ in powers of H, and evaluating the resulting fourand two-point correlators of $\mathbf{n}$ at tree level using the propagator in (11.10). This gives

$$\chi_u = 2T\sum_{\omega_n}\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{c^2k^2 + m^2 - \omega_n^2}{\left(c^2k^2 + m^2 + \omega_n^2\right)^2} \tag{11.11}$$

Equations (11.9)-(11.11) apply only when the system does not have long-range spatial order (at $T = 0$ or $T > 0$) and O(N) symmetry is preserved; they are the central results of the $N = \infty$ theory, and most of the remainder of this chapter is spent on analyzing their consequences. In spite of their extremely simple structure, these equations contain a great deal of information, and it takes a rather subtle and careful analysis to extract the universal information contained in them [85, 86, 440]. We begin by characterizing the $T = 0$ ground states and comparing the results to the strong- and weak-coupling analyses noted earlier. Then we turn to the finite-temperature crossovers.

20.2.2 11.2 Zero temperature

At $T = 0$, we can make use of the relativistic invariance of the action (11.4) to simplify our analysis. The summation over Matsubara frequencies in (11.9) turns into an integral,
and after introducing spacetime momentum $p \equiv (k, \omega/c)$, the constraint equation (11.9) becomes

$$\int^{\Lambda} \frac{d^{d+1}p}{(2\pi)^{d+1}} \frac{1}{p^2 + (m/c)^2} = \frac{1}{g} \tag{11.12}$$

The integral on the left-hand side increases monotonically with decreasing m; as $m \to 0$, it diverges as $\ln(1/m)$ in $d = 1$, and it has a maximum finite value at $m = 0$ in $d > 1$. It is then clear that it is always possible to find a solution for (11.12) in $d = 1$, and for $d > 1$ there is no solution to (11.12) for $g < g_c$ where

$$\int^{\Lambda} \frac{d^{d+1}p}{(2\pi)^{d+1}} \frac{1}{p^2} = \frac{1}{g_c} \tag{11.13}$$

We have chosen the symbol g_c for the boundary point where the solution ceases to exist, following the discussion in Chapter 10. As we will see shortly, the regime where the solution exists describes a quantum paramagnetic ground state, and g_c is the quantum critical point for a transition to the $g < g_c$ magnetically ordered state. In $d = 1$ a solution exists for all g, and so the general d discussion for $g > g_c$ below can be applied to all g in $d = 1$. This indicates that the $d = 1$ ground state is always a quantum paramagnet. This is a large- N result and is manifestly incorrect for $N = 1$ as we saw in Chapter 10; it is also not true at $N = 2$, but we will see that the large- N theory leads to adequate results for all $N \geq 3$ in $d = 1$. For $g > g_c$ there is a unique solution of the saddle-point equation (11.12) describing a quantum paramagnetic ground state; we study its properties in the following subsection and find that they are quite similar to those of the quantum paramagnetic state of the Ising chain. The $d > 1$ critical point at $g = g_c$ is studied in the next subsection. Determination of the $d > 1$ ground state for $g \leq g_c$ requires a reanalysis of the derivation of the large$N$ saddle equation. This is done in Section 11.2.3, where we find a state with magnetic long-range order and spontaneous breakdown of the O(N) symmetry.

11.2.1 Quantum paramagnet, $g > g_c$

For $d > 1$, subtract (11.12) from (11.13) and obtain

$$\frac{1}{g_c} - \frac{1}{g} = \int^{\Lambda} \frac{d^{d+1}p}{(2\pi)^{d+1}} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{p^2 + (m/c)^2} \right) \tag{11.14}$$

Now note that for $d < 3$ it is possible to send the upper cutoff Λ to infinity and still obtain a finite result. Thus, provided that we measure quantities in terms of deviations from their values at $g = g_c$, we see that observables are insensitive to the nature of the cutoff (i.e. they are universal). For $d \geq 3$ it is necessary to retain the upper cutoff, and observables have additional Λ dependence. (As briefly noted earlier, this identifies $d = 3$ as the uppercritical dimension.) The remaining analysis of this chapter is implicitly restricted to $d < 3$, and we examine $d \geq 3$ by other, more convenient, methods in subsequent chapters; in the language of the classical model (3.2), this restriction is equivalent to $D < 4$, where $D = 4$
is its upper-critical dimension. For $1 < d < 3$ we can evaluate the integral in (11.14) with an infinite cutoff and obtain

$$\frac{1}{g_c} - \frac{1}{g} = X_{d+1}(m/c)^{d-1} \tag{11.15}$$

where the constant $X_d \equiv 2\Gamma((4-d)/2)(4\pi)^{-d/2}/(d-2)$. This equation can be easily solved to obtain the required value of m. In $d = 1$, we have $g_c = 0$, and evaluating (11.12) directly, we find for small m and small g

$$\frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{c\Lambda}{m}\right) = \frac{1}{g} \tag{11.16}$$

which also has a simple solution for $m = c\Lambda e^{-2\pi/g}$. Apart from the difference in the expression in the value of m above, the remaining discussion in this subsection applies equally to $d = 1$ and $d > 1$.

A key step in the analysis of any ground state of a continuum theory is the determination of an energy scale that characterizes it. In this case, the quantum paramagnet has a gap, Δ_+, given by

$$\Delta_+ \equiv m(T=0) \tag{11.17}$$

We emphasize that, by definition, the gap $\Delta_+$is a temperature-independent quantity; it equals the temperature-dependent value of m only at $T=0$. The presence of a gap is apparent in the structure of the spectral density $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)$, which from (11.10) is given by

$$\begin{aligned}\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega) = \mathcal{A}\frac{\pi}{2\sqrt{c^2k^2+\Delta_+^2}}(\delta\left(\omega-\sqrt{c^2k^2+\Delta_+^2}\right)\\ -\delta\left(\omega+\sqrt{c^2k^2+\Delta_+^2}\right)\Big)\end{aligned} \tag{11.18}$$

which has weight only at frequencies greater than Δ_+. The spectral weight appears entirely in the form of delta functions, which indicate the presence of magnon quasiparticles; the quantity

$$\mathcal{A} = \frac{cg}{N} \tag{11.19}$$

is the quasiparticle residue. This magnon is obviously the same as the three-fold degenerate particle that appeared earlier in the strong-coupling analysis of the O(3) model in Section 6.1, and in Section 7.2.1. The spectral density (11.18) is also identical in form to the exact result for the quantum paramagnetic phase of the Ising chain obtained by taking the imaginary part of (10.82). The n-particle continua ($n \geq 3$, odd) are absent here in the $N=\infty$ theory, but they appear later when we study fluctuation corrections.

We can also evaluate the uniform susceptibility χ_u by converting the frequency summation in (11.11) to an integral and then evaluating the frequency integral. This gives the simple result

$$\chi_u = 0. \tag{11.20}$$

This result could have been anticipated. The ground state is a spin singlet; the lowest excited state is a triplet separated by a gap. In a small $\mathbf{H}$ field there is no change in the energy of the singlet, whereas one of the triplet states lowers its energy but remains above the singlet for $H < \Delta_+$. The ground state therefore remains unchanged and has vanishing uniform susceptibility.

Also justifying our identification of this phase as a quantum paramagnet is that equaltime $\mathbf{n}$ correlations decay exponentially in space:

$$\begin{aligned}\frac{1}{N}\langle \mathbf{n}(x,0)\cdot\mathbf{n}(0,0)\rangle &= \frac{\mathcal{A}}{c}\int\frac{d^{d+1}p}{(2\pi)^{d+1}}\frac{e^{ip\cdot x}}{p^2+(\Delta_+/c)^2}\\ &= \frac{\mathcal{A}}{2c(2\pi)^{d/2}\,(\Delta_+/c)^{(2-d)/2}}\frac{e^{-x\Delta/c}}{x^{d/2}}\end{aligned} \tag{11.21}$$

which identifies Δ/c as the inverse correlation length. Note again the precise agreement of this result with that for the quantum paramagnetic phase of the Ising chain in (10.83), where $2cZ\Delta^{1/4}$ played the role of the quasiparticle residue, $\mathcal{A}$.

11.2.2 Critical point, $g = g_c$

This subsection applies only for $1 < d < 3$. There is no critical point in $d=1$, and there are violations of naive scaling hypotheses for $d \geq 3$.

As g approaches g_c from above, we see from (11.15) that the energy gap, Δ_+, vanishes as

$$\Delta_+ \sim (g-g_c)^{1/(d-1)} \tag{11.22}$$

The critical state at $g = g_c$ turns out to be scale invariant at scales much longer than Λ^{-1}, as expected by analogy with the Ising model. The coupling g is the parameter that tunes the system away from this scale-invariant point, and as $\Delta_+$is an energy (inverse time) scale, the definition (10.35), the definition of the exponent ν above it, and the result (11.22) identifies the exponent

$$zv = \frac{1}{d-1} \tag{11.23}$$

The equal-time correlations decay as

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{n}(x,0) \cdot \mathbf{n}(0,0) \rangle &\sim \int \frac{d^{d+1}p}{(2\pi)^{d+1}} \frac{e^{ikx}}{p^2} \\ &\sim \frac{1}{x^{d-1}}, \end{aligned} \tag{11.24}$$

which is a power law, as expected for a scale-invariant theory; the decay as a function of time has the same exponent, and so

$$z = 1, \tag{11.25}$$

as must be the case for a Lorentz-invariant theory. The application of the scaling transformation on (11.24) also tells us that as in (4.32)

$$\dim[\mathbf{n}] = \frac{d + z - 2 + \eta}{2} \tag{11.26}$$

with η, the "anomalous dimension" of the field, vanishing in the $N = \infty$ theory. We see later in (13.51) that $1/N$ corrections induce a nonzero η, as in (4.37). The anomalous dimension also determines the scaling dimension of the quasiparticle residue $\mathcal{A}$: (11.26) implies that $\dim[\chi(k,\omega)] = -2 + \eta$, and demanding consistency of this with the expression (11.18), we conclude $\dim[\mathcal{A}] = \eta$. Therefore, as g approaches g_c from above,

$$\mathcal{A} \sim (g - g_c)^{\eta\nu}, \tag{11.27}$$

(i.e. in general, the quasiparticle residue vanishes as the system approaches the critical point). Again this scaling is consistent with the Ising model in which $\mathcal{A} = 2Z\Delta^{1/4} \sim (g - g_c)^{1/4}$ (see (10.84)). In the present $N = \infty$ theory, the quasiparticle residue $\mathcal{A}cg/N$ was nonzero all the way up to $g = g_c$. This is consistent with the $N = \infty$ result of $\eta = 0$: there is no dynamic scattering of the quasiparticle excitations at $N = \infty$ but such scattering appears upon including $1/N$ corrections, which also induce a nonzero η.

If there are no quasiparticles for $\eta \neq 0$, what do the excitations look like? As in the Ising chain, there is a critical continuum of excitations, whose spectral density is determined by η. Combining the Lorentz invariance of the theory with a simple analysis of scaling dimensions, we see that the dynamic susceptibility must have the form

$$\chi(k,\omega) \sim \frac{1}{(c^2k^2 - \omega^2)^{1-\eta/2}} \tag{11.28}$$

(compare (10.96)), and its imaginary part looks much like Fig. 10.7. The $\eta = 0$ case is of course special, in that the spectral density has a single delta function at $\omega = ck$, and the critical excitations have a particle-like nature. This is clearly an artifact of the $N = \infty$ theory and is one of its major failings.

We can also use simple scaling arguments to determine the exact scaling dimension of $\mathbf{H}$ and therefore from (11.3) that of χ_u. Note that in (11.4) $\mathbf{H}$ appears intimately coupled with a time derivative. As we discussed earlier, this is related to the fact that the only effect of $\mathbf{H}$ is to uniformly precess all the rotors, and this precession is not visible in a rotating reference frame. This is an exact property of theory, and therefore the precession angle must be invariant under scaling transformation. As a result the scaling dimension of $\mathbf{H}$ must be that of inverse time, which implies from (10.35) that

$$\dim[\mathbf{H}] = z, \tag{11.29}$$

and, using (10.37) and (11.3), that

$$\dim[\chi_u] = d - z \tag{11.30}$$

11.2.3 Magnetically ordered ground state, $g < g_c$

This subsection necessarily applies only for $d > 1$, as there is no ordered state in $d = 1$. Our analysis so far has shown no meaningful solution of the saddle-point equations in the large-N limit for $g < g_c$. The culprit for this shortcoming lies in the step before (11.8), where we indiscriminately integrated out all N components of the $\mathbf{n}$ field [61]. As we expect a magnetically ordered phase to appear for $g < g_c$, it seems sensible to allow for the possibility that fluctuations of $\mathbf{n}$ along the direction of the ordered ground state will be different from those orthogonal to it. So we write

$$\mathbf{n} = \left(\sqrt{N} r_0, \pi_1, \pi_2, ..., \pi_{N-1}\right), \tag{11.31}$$

where it is assumed that the order parameter is polarized along the 1 direction. Inserting this and (11.7) into (11.4), imposing the constraint with a Lagrange multiplier λ, and integrating out only the $\pi_{1,...,N-1}$ fields, we find

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\lambda \mathcal{D} r_0 \exp[&- \frac{N-1}{2} \operatorname{Tr} \ln \left(-c^2 \partial_i^2 - \partial_\tau^2 + i\lambda\right) \\ &+ \frac{iN}{cg} \int_0^{1/T} d\tau \int d^d x \lambda \left(1 - r_0^2\right) \Bigg] \end{aligned} \tag{11.32}$$

In the large- N limit, we can ignore the difference between $N - 1$ and N and obtain the saddle-point equations with respect to variations in λ and r_0. As before, m^2 is taken to be the saddle-point value of $i\lambda$. The mean value of r_0 determines the spontaneous magnetization at $N = \infty$, which we denote by N_0; so

$$N_0 = \langle n_1 \rangle = \sqrt{N} r_0. \tag{11.33}$$

The saddle-point equations are

$$\begin{aligned} N_0^2 + g \int^\Lambda \frac{d^{d+1}p}{(2\pi)^{d+1}} \frac{1}{p^2 + (m/c)^2} &= 1, \\ m^2 N_0 &= 0, \end{aligned} \tag{11.34}$$

where we have set $T = 0$. One solution of the second equation is $N_0 = 0$, but then the first equation for m becomes identical to the one considered earlier, which is known to fail for $g < g_c$. Therefore we choose the other solution, where

$$\begin{aligned} m &= 0 \\ N_0^2 &= 1 - g \int^\Lambda \frac{d^{d+1}p}{(2\pi)^{d+1}} \frac{1}{p^2} \\ &= 1 - \frac{g}{g_c} \end{aligned} \tag{11.35}$$

It is satisfying to find that N_0 is nonzero precisely for $g < g_c$, reinforcing our belief in the correctness of our procedure in finding the saddle point. Note that N_0 vanishes as $(g_c - g)^{1/2}$ as g approaches g_c. It is conventional to define the critical exponent β by the dependence $N_0 \sim (g_c - g)^\beta$, and we therefore have $\beta = 1/2$ in the present $N = \infty$ theory.

More generally, the scaling dimension of N_0 must be the same as the scaling dimension of $\mathbf{n}$, and we therefore have from (11.26) that (see also (4.47)

$$2\beta = (d + z - 2 + \eta)v \tag{11.36}$$

an exponent relation that is satisfied by the $N = \infty$ theory.
The above approach also determines the two-point correlator of spin components orthogonal to the axis of the spontaneous magnetization. We denote the corresponding susceptibility by $\chi_\perp(k, \omega)$, and it is the Fourier transform of the n_2, n_2 correlator (say); we have at $N = \infty$

$$\chi_\perp(k, \omega) = \frac{cg/N}{c^2k^2 - (\omega + i\delta)^2} \tag{11.37}$$

Note that there is a quasiparticle pole at $\omega = ck$, and the energy of this excitation vanishes as $k \to 0$. These are the spin-wave excitations discussed earlier in the weak-coupling analysis. These spin waves survive fluctuation corrections as $k \to 0$, although the nature of the spectral density becomes different at larger k, as we discuss shortly.

We can now compute the spin-stiffness by combining the $N = \infty$ results ((11.35) and (11.37)) with (8.19):

$$\rho_s = cN \left(\frac{1}{g} - \frac{1}{g_c} \right). \tag{11.38}$$

In general, from (8.13), ρ_s is expected to vanish as $(g_c - g)^{(d-1)v}$, and the result (11.38) is consistent with the $N = \infty$ values of the exponents.

With the spin stiffness ρ_s in hand, we can now construct the energy scale, which we denote Δ_-, that characterizes the ground state for $g < g_c$. The requirement is that Δ_- should have scaling dimension z and physical units of (time) $^{-1}$. Such an object has to be made out of powers of ρ_s, whose scaling dimension is in (8.13), and whose physical units are (length) $^{2-d}$ (time) $^{-1}$, and the velocity c, whose scaling dimension is 0 and whose physical units are (length)(time) $^{-1}$; the unique combination is

$$\Delta_- \equiv (\rho_s/N)^{1/(d-1)}\, c^{(d-2)/(d-1)} \tag{11.39}$$

The factor of N has been chosen for future convenience.
We conclude this subsection by remarking on two features of the response functions of the ordered ground state that depend upon having a nonzero η and are therefore absent in the $N = \infty$ theory. First, from (8.19), we deduce that the residue at the spin-wave pole (for $k \to 0$) is N_0^2/ρ_s; as g approaches g_c, this vanishes as $(g_c - g)^{\eta\nu}$, unlike the result (11.37) in which the spin-wave residue remains nonzero all the way up to g_c. Second, with energy scale Δ_-in hand, we can also define a corresponding length scale ξ_J :

$$\xi_J = \frac{c}{\Delta_-} \tag{11.40}$$

This is known as the Josephson length. The forms (8.19) and (11.37), which are characteristic long-wavelength transverse responses of a phase with spontaneously broken continuous symmetry, remain valid at length scales larger than ξ_J and times longer than Δ_-^{-1}. At shorter scales, the responses cross over to the isotropic response of the critical points as in (11.28).

20.2.3 11.3 Nonzero temperatures

We have shown in the previous section that (for $d > 1$) there are two distinct ground states separated by a quantum critical point at $g = g_c$, and each ground state is characterized by a single energy scale Δ_+or Δ_-, which vanishes as $|g - g_c|^{zv}$ near the critical point (in $d = 1$ we only have one phase characterized by Δ_+).

We can combine the insights gained from the solution of the Ising chain in Chapter 10 with some simple physical considerations, and also by partly anticipating some $N = \infty$ results to be discussed below, and sketch the $T > 0$ phase diagrams in Figs. 11.1-11.3. Compare these phase diagrams with those in Section 1.2.

First we show the phase diagram for $d = 1$ in Fig. 11.1 [250]. There is only one phase in $d = 1$: a quantum paramagnetic ground state with a gap Δ_+. The energy scale $\Delta_+$is the only one characterizing the universal physics, and therefore we expect a qualitative change in the nature of the physics at $T \sim \Delta_+ \sim \exp(-2\pi/g)$ (using (11.16)). We identify the region $T < \Delta_+$as the low-temperature limit of the continuum theory, which will be similar to the low- T region on the quantum paramagnetic side of the Ising model in Fig. 10.2. The region $\Delta_+ < T < J$ is the high-temperature limit of the continuum theory; it differs from the high- T region of the Ising chain in Fig. 10.2, as we see in the next chapter, by the presence of logarithmic corrections that modify some key dynamic properties and their physical interpretation. Finally there is a lattice high- T region, $T > J$ (not shown in Fig. 11.1), where microscopic details matter. This region is not of interest to us here.

Turning next to $d = 2$, we show the anticipated large- N phase diagram in Fig. 11.2. The crossover phase boundaries and the physical interpretations of the regimes are essentially identical to those for the Ising chain in Fig. 10.2, both of which realize the phase diagrams in Fig. 1.2a and 1.3. There is an ordered magnetic state at $T = 0$, but the long-range order disappears at any nonzero T. This is similar to the Ising chain, but the physics behind the destruction of long-range order by thermal fluctuations is quite different and is discussed in more detail in subsequent chapters.

Finally, we also consider the large- N limit for $2 < d < 3$ in Fig. 11.3. Although these dimensions are unphysical, examining these cases is useful as we can deal with systems

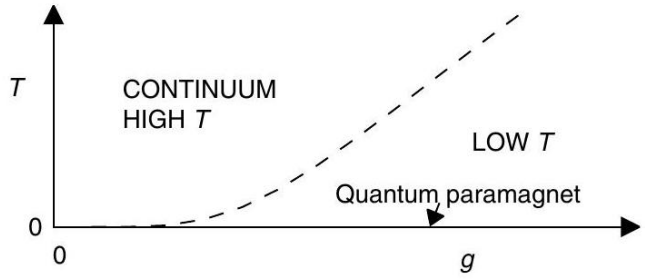


Fig. 11.1 Large- N phase diagram for the O(N) rotor model in $d = 1$. This phase diagram applies for all $N \geq 3$. The dashed line is a crossover. Our interest is in the two universal regions, which are the low- and high- T limits of the continuum quantum field theory. The crossover boundary is at $T \sim \Delta_+ \sim \exp(-2\pi/g)$.

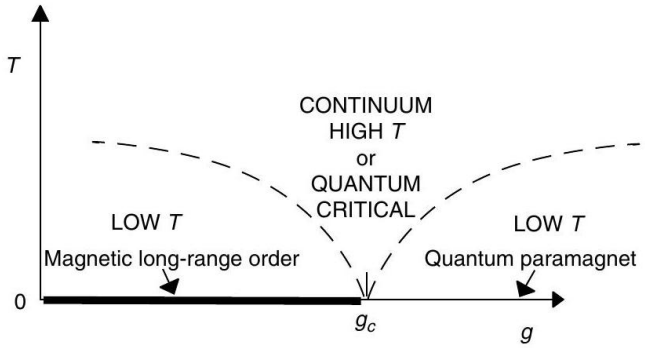


Fig. 11.2 Large- N phase diagram for the O(N) rotor model for $d = 2$; compare with Figs. 1.2a and 1.3. As in Fig. 11.1, this is expected to apply for all $N \geq 3$, and the lower dashed lines are crossovers determined by the conditions $\Delta_\pm \sim T$. As g approaches the critical coupling $g_c, \Delta_+ \sim (g - g_c)^{z\nu}$ for $g > g_c$ and $\Delta_- \sim (g_c - g)^{z\nu}$ for $g < g_c$. The physical interpretation of the regimes is identical to those for the Ising chain in Fig. 10.2, and realizes the phase diagram in Fig. 1.2a. As in Fig. 10.2, there is also an additional, nonuniversal, lattice high- T region for $T > J$ (which is not shown here).

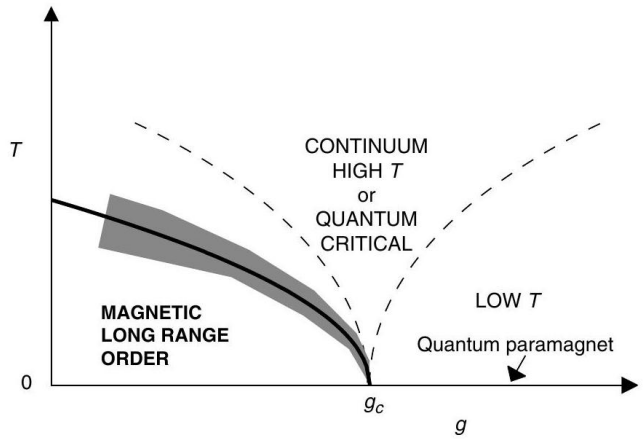


Fig. 11.3 Large- N phase diagram for the O(N) rotor model with $2 < d < 3$, realizing the phase diagrams in Fig. 1.2b and 1.3. Qualitative features of the phase diagram apply for $N > 2$ and $2 < d < 3$, or $1 \leq N \leq 2$ and $2 \leq d < 3$. The dashed lines are crossovers determined by $\Delta_\pm \sim T$ ($\Delta_\pm \sim |g - g_c|^{z\nu}$), while the full line is the locus of finite-temperature phase transitions with T_c given by (11.67). There is true magnetic long-range order at all temperatures below the full line. The shaded region shows where the reduced classical scaling functions apply.

whose long-range order survives until a nonzero temperature, as is required for phase diagrams like those in Fig. 1.2b. Also, the behavior for the physical cases $N = 1, 2, d = 2$ is quite similar to these large- N limits. The nonzero T phase transition is within the region $T < \Delta_-$, and the nature of the singularity in its vicinity is discussed below.

The crossovers in these phase diagrams can be described by scaling functions closely analogous to (10.39). It is more convenient to work in frequency and wavevector space, and we can obtain the scaling form by arguments similar to those used to obtain (10.39).

First, we can use the definition (11.2) and the scaling dimension (11.26) to conclude $\dim[\chi(k,\omega)] = 2\dim[\mathbf{n}] - d - z = -(2-\eta)$. Then recalling $\dim[T] = z$, we can obtain the scaling form

$$\chi(k,\omega) = \frac{Z}{T^{(2-\eta)/z}} \Phi_\pm \left(\frac{ck}{T^{1/z}}, \frac{\omega}{T}, \frac{\Delta_\pm}{T} \right), \tag{11.41}$$

where the upper (lower) sign applies for $g \geq g_c$ ($g \leq g_c$). Also, it should be clear that in $d = 1$ only the upper sign can apply. The functions $\Phi_\pm$are completely universal and complex valued. They are chosen to have finite limits at all k and ω as $\Delta_\pm \to 0$ at fixed T (although there is an exception to this in $d = 1$, where, as we see in Chapter 12, the function Φ_+diverges logarithmically as $\Delta_+/T \to 0$; this logarithmic divergence is, however, absent in the present $N = \infty$ theory). There are strong restrictions that arise from the consistency of the two functions as they approach the common point $g = g_c$ from the two sides; not only their values must agree, but also the fact that $\chi(k,\omega)$ must be analytic as a function of g at $g = g_c$ for $T > 0$ places many additional restrictions (the reasons for this analyticity and its consequences are discussed in more detail in Section 14.2.1). For the Ising chain we were able to work with a single function by defining a $\Delta = \Delta_+ > 0$ for $g \geq g_c$ and $\Delta = -\Delta_- < 0$ for $g \leq g_c$, but this is difficult to do in the present case as the definitions of $\Delta_\pm$are quite different. Also, for the Ising chain, Δ was a simple, analytic linear function of g, and so the analyticity requirement was simply that Φ was analytic as a function of Δ at $\Delta = 0$.

The prefactor Z is a nonuniversal constant that is nonsingular at the $T = 0$ quantum critical point. It can be defined through (11.41) by relating it to some observable that depends upon the scale of the order parameter field. For $g > g_c$, by demanding that the form of $\chi(k,\omega)$ near the quasiparticle pole at $T = 0$ in (11.18) (which holds even beyond $N = \infty$, as we saw in the Ising chain) be consistent with the scaling form (11.41), we can specify

$$Z = (\text{ constant }) \frac{\mathcal{A}}{\Delta_+^{\eta/z}} \tag{11.42}$$

The constant can be chosen at our convenience and merely changes the definition of the $\Phi_\pm$. Alternatively, we could approach the critical point from $g < g_c$ and use (8.19) to define

$$Z = (\text{ constant }) \frac{N_0^2 c^2}{\rho_s \Delta_-^{\eta/z}} \tag{11.43}$$

A similar scaling form can be written for the uniform susceptibility from a knowledge of the scaling dimension in (11.30):

$$\chi_u = \frac{T^{d/z-1}}{c^d} \Phi_{u\pm} \left(\frac{\Delta_\pm}{T} \right) \tag{11.44}$$

Unlike (11.41), there is no nonuniversal prefactor such as Z in front. This is because the unknown field scale and the anomalous exponent η do not appear in the definition of χ_u; rather χ_u is related by (11.3) to the free energy density.

The remainder of this section presents explicit results for these scaling functions at $N = \infty$. In this limit, the expressions in (11.10) and (11.11) specify χ and χ_u, respectively.

These are consistent with the scaling forms (11.41) and (11.44) for $\eta = 0$ and $z = 1$, if the Lagrange multiplier m satisfies

$$m = T F_\pm \left(\frac{\Delta_\pm}{T} \right) \tag{11.45}$$

where $F_\pm$are universal functions obtained from the solution of (11.9), as we show below. The resulting predictions for the physical properties at $T > 0$ are quite simple. By Fourier transforming (11.10), we see that m/c is the correlation length. The imaginary part of (11.10) also implies that there is a gap in the spectrum equal to m. This feature is an artifact of the $N = \infty$ limit: the response of any interacting system at $T > 0$ has a nonzero spectral density at all frequencies (in certain cases, the response could vanish above some large ultraviolet cutoff $\sim c\Lambda$), as there are essentially no restrictions on the set of frequencies at which all the possible thermally excited states can absorb energy. A particular objective of the remaining chapters in Part II is to describe a dynamical theory for the filling of this gap at finite temperatures.

The uniform susceptibility is obtained by evaluating the frequency summation in (11.11) by standard methods, which the reader can find in text books such as [136] and [314]; the result is

$$\chi_u = \frac{1}{2T} \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{1}{\sinh^2 \left(\sqrt{c^2 k^2 + m^2}/2T \right)} \tag{11.46}$$

with m given by (11.45).

We now determine the universal functions $F_\pm$and subsequently turn to a description of the physics in the various regions of Figs. 11.1-11.3. The method used here introduces a number of useful tricks for the extraction of universal, cutoff-independent crossover functions.

We present first the calculation on the disordered side where $g \geq g_c$. The first step is to subtract, from (11.9) the corresponding equation (11.12) at the same coupling constants at $T = 0$; this gives us

$$\int^\Lambda \frac{d^d k}{(2\pi)^d} T \sum_{\omega_n} \frac{1}{c^2 k^2 + \omega_n^2 + m^2} - \frac{1}{c} \int^\Lambda \frac{d^{d+1} p}{(2\pi)^{d+1}} \frac{1}{p^2 + (\Delta_+/c)^2} = 0 \tag{11.47}$$

where $\Delta_+$is the gap at the current value of g. A trick we often use is to subtract, from the summation over frequencies of any quantity, the integration over frequencies of precisely the same function; so we rewrite (11.47) as

$$\begin{aligned} &\int^\Lambda \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \left(T \sum_{\omega_n} \frac{1}{c^2 k^2 + \omega_n^2 + m^2} - \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{c^2 k^2 + \omega^2 + m^2} \right) \\ &+ \frac{1}{c} \int^\Lambda \frac{d^{d+1} p}{(2\pi)^{d+1}} \left(\frac{1}{p^2 + (m/c)^2} - \frac{1}{p^2 + (\Delta_+/c)^2} \right) = 0 \end{aligned} \tag{11.48}$$

Now we use the general relation

$$T\sum_{\omega_n}\frac{1}{\omega_n^2+a^2}-\int\frac{d\omega}{2\pi}\frac{1}{\omega^2+a^2}=\frac{1}{a}\frac{1}{e^{a/T}-1} \tag{11.49}$$

which is valid for any positive a (again this can be established by standard frequency summation methods [136,314]). Note that the right-hand side falls off exponentially as a becomes large. This is a key property and was the reason for considering the combination in (11.49). Applying this identity to (11.48), we see that the first integration over k has an integrand that is exponentially small for large k, and hence it is quite insensitive to Λ, which can safely be sent to infinity. The integration over p in the second term is also ultraviolet convergent, again allowing Λ to be set to infinity. The resulting expression is then cutoff independent and hence universal; we obtain for $d>1$

$$\int\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{1}{\sqrt{c^2k^2+m^2}}\frac{1}{e^{\sqrt{c^2k^2+m^2}/T}-1}-\frac{X_{d+1}}{c^d}\left(m^{d-1}-\Delta_+^{d-1}\right)=0 \tag{11.50}$$

where the number X_d was defined below (11.15). When $d=1$, this equation is modified to

$$\int\frac{dk}{(2\pi)}\frac{1}{\sqrt{c^2k^2+m^2}}\frac{1}{e^{\sqrt{c^2k^2+m^2}/T}-1}-\frac{\ln\left(m/\Delta_+\right)}{2\pi c}=0. \tag{11.51}$$

The solution of these equations is clearly of the form (11.45); after rescaling momenta by c/T in (11.50), we find that the function $F_+(s)$ is determined implicitly by solution of the equation

$$\int\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{1}{\sqrt{k^2+F_+^2}}\frac{1}{e^{\sqrt{k^2+F_+^2}}-1}-X_{d+1}\left(F_+^{d-1}-s^{d-1}\right)=0 \tag{11.52}$$

for $d>1$, and similarly for $d=1$. We discuss asymptotic features of the solution of these equations in the subsections below. We note here that precisely when $d=2$, the equation (11.52) has a simple, explicit solution [86]:

$$F_+(s)=2\sinh^{-1}\left(\frac{e^{s/2}}{2}\right),\quad d=2 \tag{11.53}$$

Now we turn to the ordered side, $g\le g_c$, which implicitly means that we have $d>1$. We assume that T is large enough such that the magnetization is zero; the case of the magnetized state with $T\neq 0$ can be treated similarly and is referred to below. Subtract, from (11.9), the value of ρ_s/N in (11.38), and insert the value of $1/g_c$ in (11.13). Evaluating the frequency summation as above we find

$$\begin{aligned}&\int\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{1}{\sqrt{c^2k^2+m^2}}\frac{1}{e^{\sqrt{c^2k^2+(m/c)^2}/T}-1}\\&\quad+\frac{1}{c}\int\frac{d^{d+1}p}{(2\pi)^{d+1}}\left(\frac{1}{p^2+m^2}-\frac{1}{p^2}\right)=\frac{\rho_s}{Nc^2}\end{aligned} \tag{11.54}$$

The solution of this is also in the form (11.45), and the function $F_-(s)$ is given by

$$\int\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{1}{\sqrt{k^2+F_-^2}}\frac{1}{e^{\sqrt{k^2+F_-^2}}-1}-X_{d+1}F_-^{d-1}-s^{d-1}=0. \tag{11.55}$$

Again, there is a simple explicit solution when $d=2$ [86]:

$$F_-(s)=2\sinh^{-1}\left(\frac{e^{-2\pi s}}{2}\right),\quad d=2 \tag{11.56}$$

With expressions for the crossover functions $F_\pm$in hand, let us discuss the physical properties of the system in different regimes of the $g-T$ plane for different values of d.

11.3.1 Low T on the quantum paramagnetic side, $g > g_c T \ll \Delta_+$

The discussion here also applies when $d = 1$.
Properties of this phase are essentially identical to those of the low- T quantum paramagnetic region of the Ising model in Section 10.4.2. The ground state has a gap, and nonzero T induces an exponentially small density of thermally excited triplet magnons. For the parameter m we have

$$m = \Delta_+ + \mathcal{O}\left(e^{-\Delta_+/T}\right) \tag{11.57}$$

Hence there is a finite correlation length c/m that has exponentially small corrections from its $T = 0$ value c/Δ_+. The $N = \infty$ expression (11.10) has a quasiparticle peak that remains infinitely sharp at $T > 0$. This is clearly incorrect for finite N, as damping must be present, and is described in subsequent chapters. The uniform susceptibility can be computed from (11.46), and we find that it is exponentially small:

$$\chi_u = \mathcal{O}\left(e^{-\Delta_+/T}\right) \tag{11.58}$$

11.3.2 High $T, T \gg \Delta_+, \Delta_-$

Again, properties are similar to those of the continuum high- T (or quantum critical) region of the Ising chain as discussed in Section 10.4.3. Now we have, for $d > 1$,

$$m = TF_+(0) = TF_-(0) \tag{11.59}$$

where $F_+(0)$ and $F_-(0)$ are pure numbers. This represents a correlation length $\sim c/T$. In $d = 1$, the correlation length has an additional logarithmic correction [250], as can be seen from the solution of (11.51),

$$m = \frac{\pi T}{\ln\left(\mathcal{C}T/\Delta_+\right)} \tag{11.60}$$

where

$$\mathcal{C} = 4\pi e^{-\gamma} = 7.055507955\ldots \tag{11.61}$$

In a similar manner we find for the uniform susceptibility from (11.46) that when $d > 1$

$$\chi_u = \frac{T^{d-1}}{c^d}\Phi_{u+}(0) = \frac{T^{d-1}}{c^d}\Phi_{u-}(0) \tag{11.62}$$

where $\Phi_{u\pm}$ are universal pure numbers, which can be determined by solutions of (11.46) and (5.69); when $d = 2$ we have the simple result $\Phi_{u\pm}(0) = (\sqrt{5}/\pi)\ln((\sqrt{5}+1)/2)$. Again, when $d = 1$ there are log corrections [250]

$$\chi_u = \frac{1}{\pi c}\ln\left(\mathcal{C}T/\Delta_+\right), \tag{11.63}$$

which will be better understood in the following chapter.
By analogy with the Ising chain, we expect that the dynamics is quantum relaxational with a phase coherence time $\sim 1/T$. However, damping and relaxation are completely absent at $N = \infty$ and are further discussed later.

11.3.3 Low T on the magnetically ordered side, $g < g_c, T \ll \Delta_-$

This section applies only for $d > 1$, as there is no such region for $d = 1$. The properties for $d = 1$ are analogous to the low- T ordered region of the Ising chain in Section 10.4.1, but there are important differences for $2 < d < 3$.

Let us assume first that T is large enough so that $\langle \mathbf{n} \rangle = 0$ and so (11.55) can be used to determine F_-. For $d = 2$, one finds that there is a solution of (11.55) for all T, and even as $T \to 0$ ($s = \Delta_-/T \to \infty$). We find that as $T \to 0$

$$m = T\exp\left(-2\pi\Delta_-/T\right) = T\exp\left(-2\pi\rho_s/NT\right) \tag{11.64}$$

Hence the correlation length $\sim c/m$ diverges as $T \to 0$ but remains finite for all nonzero T. This was exactly the situation as in the Ising chain, and the phase diagram for this model is therefore as shown in Fig. 11.2. We see in subsequent chapters that, as in the case of the Ising chain, because of the very large correlation length, it is possible to develop an effective classical dynamical model of the system and to express the result in terms of reduced scaling functions. Let us also note (from (11.46)) that the uniform susceptibility for $d = 2$ is given as $T \to 0$ by

$$\chi_u = \frac{2\Delta_-}{c^2} = \frac{2\rho_s}{Nc^2} \tag{11.65}$$

This is actually an exact result even for finite N, as we see later.
Now let us consider the case $2 < d < 3$. Although there is no physical dimension in this region, the results obtained below will apply for $d = 3$ with cutoff-dependent logarithmic corrections we do not want to discuss here. Further, the physics of the quantum Ising model in $d = 2$ is expected to be similar to that of the large- N solution with $2 < d < 3$. The key observation in this case is that there is no solution of (11.55) for $F_-(s)$ above a critical value $s = s_c$, where $F_-(s_c) = 0$. The value of s_c is given by

$$\begin{aligned} s_c^{d-1} &= \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{1}{k} \frac{1}{e^k - 1} \\ &= \frac{2\Gamma(d-1)\zeta(d-1)}{\Gamma(d/2)(4\pi)^{d/2}} \end{aligned} \tag{11.66}$$

Just as was the case in the $T = 0$ analysis at the beginning of Section 11.2, the absence of a solution for the Lagrange multiplier m (related to $F_-(s)$ by (11.45)) implies that there must be magnetic order for $s > s_c$. This defines a critical temperature T_c given precisely by

$$T_c \equiv \Delta_-/s_c \tag{11.67}$$

such that the system is in the paramagnetic phase only for $T > T_c$. The resulting phase diagram is shown in Fig. 11.3. There is a finite-temperature phase transition at $T = T_c$ and a magnetically ordered phase for $T < T_c$. As T approaches T_c, the conventional classical phase transition theory becomes applicable in the region $|T - T_c| \ll T_c$. The classical scaling functions of this transition emerge as reduced scaling functions of the quantum functions, in a manner very similar to the discussion on the quantum Ising chain in Section 10.4.1. One consequence of this behavior is that all the scale factors of the classical scaling functions, which are usually considered nonuniversal, are universally determined by the parameters Δ_-, c, and N_0 of the quantum crossover functions. We have already seen an example of this in (11.67), where T_c was universally determined by Δ_-[422].

Let us explicitly observe the collapse of the scaling function (11.45) in this classical region. Because the primary quantum crossover function has only one argument, the reduced function would have no arguments, that is, it is a pure power law. Indeed, solution of (11.55) for s close to but above s_c gives us

$$m = T_c \left[\left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \frac{(d-1)s_c^{d-1}}{X_d} \right]^{1/(d-2)} \tag{11.68}$$

The correlation length c/m diverges with the classical exponent $\nu_c = 1/(d-2)$ with an amplitude that is universal.

The above is part of a very general lesson. Quantum critical scaling forms such as (11.41) hold everywhere in the vicinity of the quantum critical point, including at or close to any finite-temperature phase transition lines that may be approaching the quantum critical point. The classical critical singularities of these finite-temperature transitions appear as singularities of the quantum critical scaling function. Further, the amplitudes of the classical transitions, which are normally nonuniversal, become universal when expressed in terms of the arguments of the quantum critical scaling function.

20.2.4 11.4 Numerical studies

We close this chapter by briefly mentioning computer studies of quantum spin models which exhibit quantum phase transitions in the universality class of the O(3) quantum rotor model. As discussed in Section 1.4.3, a variety of dimerized (or "double layer") antiferromagnets have transitions from a Néel state to a quantum paramagnet which are described by the O(3) quantum rotor model. Quantum Monte Carlo studies of such antiferromagnets [129, 163, 323, 324, 443, 444, 509, 539], have yielded accurate estimates for critical exponent, with results in excellent agreement with theoretical expectations. Numerical
results for the uniform susceptibility χ_u are in good agreement with (11.62) and its $1/N$ corrections [86].

Normand and Rice [365,366] have proposed an interesting recent experimental realization of the quantum critical point of the $d = 3$ quantum rotor model in $LaCuO_{2.5}$. This is a spin-ladder compound in which the ladders are moderately coupled in three dimensions. By varying the ratio of the intraladder to interladder exchange it is possible to drive such an antiferromagnet across a $d = 3$ quantum critical point separating Néel ordered and quantum paramagnetic phases. The uniform susceptibility has a T^2 dependence at intermediate T, which is characteristic of the "high- T " dependence in (11.62) for $d = 3$. The entire T dependence of χ_u has been computed in Monte Carlo simulations of an $S = 1/2$ antiferromagnet on the $LaCuO_{2.5}$ lattice [511] and the results are in good agreement with quantum rotor model computations like those discussed here.

20.3 The $d = 1, O(N \geq 3)$ rotor models

This and the following chapter are at a more advanced level, and some readers may wish to skip ahead to Chapter 14.

In Chapter 11 we studied the O(N) quantum rotor model in the large- N limit for a number of values of the spatial dimensionality, including $d = 1$. We noted that the results provided an adequate description of the static properties when $d = 1$ for $N \geq 3$. This is justified in the present chapter where we obtain a number of exact results for the same static observables. We also noted that the large- N limit did a very poor job of describing dynamical properties at nonzero temperatures. This is repaired in this chapter by simple physical arguments that lead to a fairly complete (and believed exact) description of the long-time behavior. Some of the discussion in this chapter is specialized to the O($N = 3$) model, which is also the case of greatest physical importance; the properties of the O($N > 3$) models are very similar, and many of our results are quoted for general N. Of the remaining cases, the $d = 1, N = 1$ model has already been considered in Chapter 10, and study of the $d = 1, N = 2$ model is postponed to Section 20.3.

The physical picture of the $T = 0, N = 3$ state that emerged in Chapter 11 was very simple. The ground state was a quantum paramagnet, which did not break any symmetries. There was an energy gap, Δ_+, above the ground state, and the low-lying excitations were a triplet of particles with dispersion $\varepsilon_k = \sqrt{c^2k^2 + \Delta_+^2}$; this picture is verified here by a more complete renormalization group analysis in Section 12.1. These triplet particle excitations lead to a quasiparticle pole in the dynamic susceptibility $\chi(k, \omega)$, which has the form (11.18) near the pole. This form contains the quasiparticle residue, $\mathcal{A}$, which sets the overall scale of the order parameter field.

Turning next to nonzero temperatures, we obtained the crossover phase diagram shown in Fig. 11.1, a modified version of which is reproduced in Fig. 12.1. The primary purpose of this chapter is to give a fairly complete description of the dynamical properties in the two universal regions of Fig. 11.1 and Fig. 12.1: these are the low- T ($Tll\Delta_+$) and high- T ($\Delta_+ \ll T \ll J$) regions of the continuum quantum field theory. As indicated in Fig. 12.1, the dynamics of the low- T region are described by an effective model of quasi-classical particles in Section 12.2, closely related to the particle model developed in Section 10.4.2 for the Ising chain. For the high- T region, we develop a new, "dual," description in a model of quasi-classical waves, which is introduced in Section 12.3. As indicated in Section 1.4.3, and discussed more extensively in Chapter 19, the $d = 1$, O(3) rotor model describes a large class of quantum spin chains. The low- T regime of Fig. 12.1 is applicable to all such spin chains, while the high- T, quasi-classical wave regime applies only if the continuum quantum field theory description for the lattice model holds at these elevated temperatures

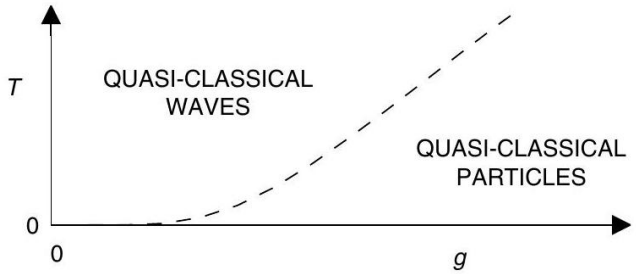


Fig. 12.1 Crossover phase diagram of the $d = 1, N \geq 3$ rotor model (11.1, 11.4) as a function of the temperature and the coupling g. The continuum theory description fails above some T, as in Fig. 10.2, but this has not been indicated. The quasi-classical particle model is developed in Section 12.2, while the quasi-classical wave model is discussed in Section 12.3.
(the precise restrictions this imposes are discussed in [65], but they will not be entered into here).

As we noted in Chapter 11, the dynamic susceptibility, $\chi(k, \omega)$, in the regions of Fig. 12.1 is completely determined by the parameters $\mathcal{A}, c$, and $\Delta_+$and obeys the scaling form (11.41) with $\eta = 0, z = 1$. The uniform susceptibility, χ_u, depends only on $\Delta_+$and c as shown in (11.44). We also examine here an important new observable that characterizes the transport of the conserved angular momentum of the rotor model in space: this is the spin diffusion constant, D_s. To compute this we need spacetime-dependent correlation functions of the angular momentum density $\mathbf{L}(x, t)$ (for a lattice model with spacing between sites, a, the continuum field $\mathbf{L}(x_i, t) = \hat{\mathbf{L}}_i(t)/a\Big)$; by analogy with (11.2) we define

$$\begin{aligned} C_{u,\alpha\beta}(x, \tau) &\equiv \langle L_\alpha(x, \tau) L_\beta(0, 0)\rangle \\ \chi_{u,\alpha\beta}(k, \omega_n) &\equiv \int_0^{1/T} \int dx C_{u,\alpha\beta}(x, \tau) e^{-i(kx-\omega_n\tau)} \end{aligned} \tag{12.1}$$

Computations in this chapter show that $\chi_{u,\alpha\beta}$ has the following form at small k and ω :

$$\chi_{u,\alpha\beta}(k, \omega) = \delta_{\alpha\beta}\chi_u \frac{D_s k^2}{-i\omega + D_s k^2}. \tag{12.2}$$

For simplicity, we have set the external field $\mathbf{H} = \mathbf{0}$. This is done throughout this chapter, although it is not difficult to extend the results to a small $\mathbf{H} \neq \mathbf{0}$. The relationship (12.2) defines the value of the spin diffusion constant D_s. Actually the structure of (12.2) is a very general consequence of the conservation of $\mathbf{L}$, as we see in Chapter 15, and has been discussed in considerable detail in the book by Forster [150].

Note that the static uniform susceptibility is defined by

$$\chi_u \equiv \lim_{k\to 0} \lim_{\omega\to 0} \chi_u(k, \omega), \tag{12.3}$$

and the order of limits is important. It should also be clear that the full wavevector and frequency-dependent $\chi_u(k, \omega)$ obeys a scaling form quite analogous to (11.44); one simply adds additional arguments of ω/T and $ck/T^{1/z}$ to (11.44). This in turn implies a scaling form for D_s :

$$D_s = c^2 T^{-2/z+1} \Phi_{D_s}\left(\frac{\Delta_+}{T}\right) \tag{12.4}$$

therefore, as we see in this chapter, the T dependence of D_s is also completely and universally specified by the values c and Δ_+in the regions of Fig. 11.1.

20.3.1 12.1 Scaling analysis at zero temperature

This section briefly reviews a well-known argument [61,359,384] that the large- N result for the $T = 0$ gap in (11.16), $\Delta_+ \sim c\Lambda \exp(-2\pi/g)$, is basically correct for all $N \geq 3$.

Our method is to examine the behavior of the coupling g under an RG transformation similar to that carried out in Chapter 4. However, rather than working with the field theory (2.11) with an unconstrained field ϕ_α, we work with the "nonlinear sigma model," in which the field $\mathbf{n}$ always obeys the fixed length constraint $\mathbf{n}^2 = 1$.

We work in a field theory with a momentum space cutoff Λ, and integrate out the degrees of freedom at momentum scales between $\Lambda e^{-\ell}$ and Λe^{ℓ} by the background field method of Polyakov [384,385]. Let $\mathbf{n}_<(x,\tau)$ represent a "background" configuration of fields with wavevectors less than $\Lambda e^{-\ell}$. The fluctuations in the scales between $\Lambda e^{-\ell}$ and Λ must not violate the constraint $\mathbf{n}^2 = 1$, and they can therefore be parameterized by their $N-1$ components along the directions orthogonal to $\mathbf{n}_<(x,\tau)$. Specifically, we write

$$\mathbf{n}(x,\tau) = \sqrt{1-\pi_a\pi_a}\mathbf{n}_<(x,\tau) + \sum_{a=1}^{N-1} \pi_a \mathbf{e}_a(x,\tau) \tag{12.5}$$

where $\vec{\pi}$ is an $N-1$ component field with wavevectors between $\Lambda e^{-\ell}$ and Λe^{ℓ}, and $\mathbf{e}_a(x,\tau), \mathbf{n}_<(x,\tau)$ are N mutually orthogonal unit vectors in the N-dimensional rotor space. We insert (12.5) into (11.4) and expand the resulting action in powers of $\vec{\pi}$ at $\mathbf{H} = \mathbf{0}$. This gives the spatial gradient terms

$$\frac{cN}{2g}\left[(\nabla \mathbf{n}_<)^2 (1-\pi_a\pi_a) + (\nabla\pi_a)^2 + \pi_a\pi_b \nabla\mathbf{e}_a\cdot\nabla\mathbf{e}_b + 2\pi_a\nabla\pi_b\mathbf{e}_b\cdot\nabla\mathbf{e}_a\right] \tag{12.6}$$

and also time derivative terms with an identical structure. Terms linear in π do not appear because they vanish upon spatial integration, as the momenta carried by the π_a are different from those of the background fields. Now the π_a fields are integrated out, and all terms containing up to two derivatives of the background fields are retained in the results. This results in an effective action for the fields $\mathbf{n}_<$and $\mathbf{e}_a$; after using the orthonormality condition between these fields, all explicit dependence upon the $\mathbf{e}_a$ disappears, and the action for the $\mathbf{n}_<$has precisely the form of (11.4) but with a modified coupling g'. Finally, we perform the rescaling (10.30) - this has no effect on the coupling g, which is dimensionless in $d = 1$. We have now completed the required scaling transformation and it maps the original coupling g to a new coupling g' given by

$$\frac{1}{g'} = \frac{1}{g} - \frac{c(N-2)}{N}\int_{\Lambda e^{-\ell}}^{\Lambda}\frac{dk}{\pi}\int\frac{d\omega}{2\pi}\frac{1}{c^2k^2+\omega^2} + \mathcal{O}(g) \tag{12.7}$$

The integrals in (12.7) can be easily carried out, and we can then represent the effects of successive application of this transformation (as in (4.22) and (4.24)) by the differential equation

$$\frac{dg}{d\ell} = \frac{N-2}{2\pi N}g^2 + \mathcal{O}\left(g^3\right) \tag{12.8}$$

This is a key flow equation that helps us understand the properties of (11.4) at small g. By integrating (12.8) we can easily see that a system with a small initial value of g will flow into a system with a g of order unity at a scale

$$\ell = \frac{2\pi N}{(N-2)g} + \mathcal{O}\left(g^0\right) \tag{12.9}$$

where the coefficient of the leading g^{-1} term does not depend upon the value of the order unity constant chosen, but that of the $\mathcal{O}(g)$ term does. We expect from the strong-coupling analysis of (6.1) that a system with a g of order unity will have a gap $\Delta_+$of the order of its cutoff $c\Lambda'$. Undoing the rescaling transformation (10.30), we know that the original cutoff Λ is related to the new cutoff by $\Lambda'/\Lambda = e^{-\ell} \sim \Delta/c\Lambda$, and therefore from (12.9)

$$\ln\left(\frac{c\Lambda}{\Delta_+}\right) = \frac{2\pi N}{(N-2)g} + \mathcal{O}\left(g^0\right) \tag{12.10}$$

where again, the uncertainty in the precise value of Δ_+relative to Λ' does not modify the leading g^{-1} term. This result has precisely the same form as the large- N result (11.16),

establishing our earlier claims on the correctness of the large- N theory for static and equaltime properties - the only change in the present exact treatment has been the replacement of $\Delta_+ \sim c\Lambda \exp(-2\pi/g)$ by $\Delta_+ \sim c\Lambda \exp(-2\pi N/(N-2)g)$. This also shows that the large- N results break down badly at $N = 2$ but are quite reasonable for $N \geq 3$.

We have been rather sloppy in the above discussion about various constants of order unity. It is possible to be quite precise about these using a more sophisticated field-theoretic renormalization group analysis, which we discuss later in this chapter.

20.3.2 12.2 Low-temperature limit of the continuum theory, $T \ll \Delta_+$

This $T > 0$ region was shown in Figs. 11.1 and 12.1. All of the analysis of this section is specialized to $N = 3$, although the generalization to other $N \geq 3$ is straightforward.

The approach followed [107,433] for $T \ll \Delta_+$is very similar to that taken for the corresponding low- T region on the quantum paramagnetic side of the Ising chain in Section 10.4.2. The central difference here is that the quasiparticle excitations are triplets, and therefore they have an additional spin label, $m = -1, 0, 1$. This label is associated with
the eigenvalues of the conserved total angular momentum and leads to important qualitative differences to be discussed below.

There are two key observations that allow our computation for $T \ll \Delta_+$. The first, as in the Ising chain, is that the density of thermally excited particles is so low that they can be treated, when well separated, as classical particles. In particular, as their density $\sim e^{-\Delta_+/T}$, their mean spacing $\sim e^{\Delta_+/T}$ is exponentially large at low T. Moreover, their thermal velocities are also small at low T, and so their typical wavelength becomes large; however, the divergence of the thermal de Broglie wavelength is only $\sim c/\sqrt{T\Delta_+}$and is therefore much smaller than the particle spacing at low enough T. The density of particles with each spin $m(m = -1, 0, 1$ for $N = 3)$, ρ_m, is given by expression (10.64), and the total density, ρ, therefore equals $\rho_1+\rho_0+\rho_{-1}$, which is

$$\rho = 3\left(\frac{T\Delta_+}{2\pi c^2}\right)^{1/2} e^{-\Delta_+/T} \tag{12.11}$$

This classical picture also allows us to simply obtain the value of the uniform susceptibility χ_u. In the presence of a field, the energy of a particle with spin component m simply acquires the Zeeman shift of $-mH$. This implies that in a field $\rho_m \to \rho_m e^{mH/T}$, expanding to linear order in the field we obtain [433,510,512]

$$\chi_u = \frac{2\rho}{3T} = \frac{1}{c}\left(\frac{2\Delta_+}{\pi T}\right)^{1/2} e^{-\Delta_+/T} \tag{12.12}$$

Let us think about the dynamics of these classical particles. While well-separated particles behave classically, in one dimension these particles are forced to collide with their near neighbors and cannot avoid each other even in the extremely dilute limit. The collision must clearly be treated quantum mechanically, and we therefore need the two-particle S matrix. Because of the presence of the particle labels m, this S matrix can be a rather complicated object, and not simply a pure phase factor, as was the case in the Ising chain. Fortunately, we do not need the full S matrix, but only its value in the limit of vanishing momenta since the particles have thermal velocities that vanish, as noted above, in the low$T$ limit as $v_T = c\,(T/\Delta_+)^{1/2}$. Furthermore, this zero-momentum S matrix turns out to have a remarkably "super-universal" structure for $d = 1$. For the process shown in Fig. 12.2, the S matrix in the limit of vanishing momenta is

$$S^{m_1 m_2}_{m_1', m_2'} = (-1)\delta_{m_1 m_2'}\delta_{m_2 m_1'} \tag{12.13}$$

In other words, the excitations behave like impenetrable particles that preserve their spin in a collision. As in the Ising chain, energy and momentum conservation in $d = 1$ require that

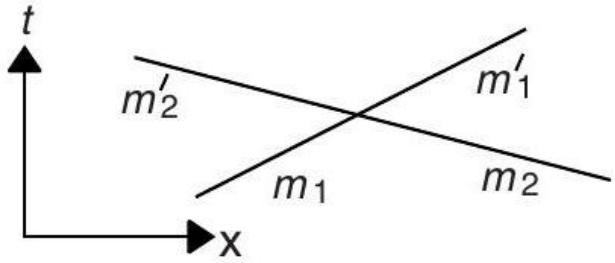


Fig. 12.2 Two-particle collision described by the S matrix (12.13). The momenta before and after the collision are the same, and so the figure also represents the spacetime trajectories of the particles.

these particles simply exchange momenta across a collision (Fig. 12.2). This result can be obtained in a variety of ways, which are explored in some detail in [107]. The simplest is to compute it in the strong-coupling expansion of Section 6.1: one solves the two-particle Schrödinger equation order-by-order in $1/g$ and finds that (12.13) holds at each order. Alternatively, one can take the low-momentum limit of the exact S matrix obtained by Zamolodchikov and Zamolodchikov [553] for the continuum theory (11.4) and find that (12.13) is valid. The first method shows that (12.13) holds even for lattice models and is thus not a special property of continuum relativistic theories. Indeed, (12.13) holds for practically every $d = 1$ model with a gap and excitations that have a quadratic dispersion at low momenta; exceptions arise only in specially fine-tuned cases when certain bound states happen to have exactly zero energy. The reasons for the "super-universality" are explored in more detail elsewhere [107], but the underlying physics can be seen to be a simple consequence of the arguments made below (5.15) in Section 5.2.2. We argued there that to a slowly moving particle, with a very long wavelength, any short-range repulsive potential can be approximated by an impenetrable delta function (i.e. a potential $u\delta(x)$ with $u \to \infty$). The wavefunctions of the two particles on either side of this potential therefore vanish as they approach $x = 0$. Exchange of spin requires actual overlap of the wavefunction, which we have shown becomes negligible in the low-momentum limit. Hence the spins of the two particles are preserved and we have the result (12.13).

We can now proceed to computation of correlation functions. As in Sections 10.4.1 and 10.4.2, we compute correlators as a "double time" path integral, and in the classical limit, stationary phase is achieved when the trajectories of the particles are time-reversed pairs of classical paths as shown in Fig. 12.3. Each trajectory has a spin label, m, which obeys (12.13) at each collision. The label, m, is assigned randomly at some initial time with equal probability but then evolves in time as discussed above (Fig. 12.3). We label the particles consecutively from left to right by an integer k; then their spins m_k are independent of t, and we denote their trajectories $x_k(t)$. The velocities of the particles are chosen independently at the initial time from the classical Boltzmann distribution $P(v)$:

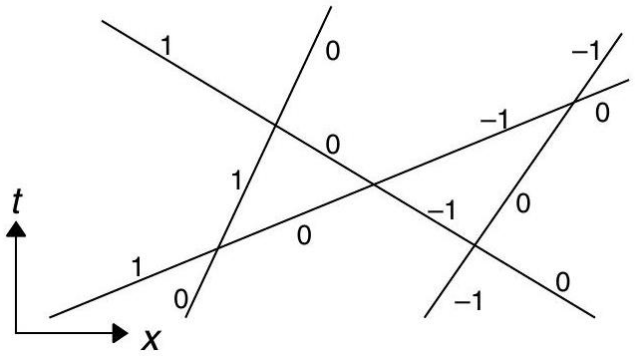


Fig. 12.3 A typical set of particle trajectories contributing to $C(x,t)$. Each trajectory represents paths moving both forward and backward in time, and the (-1) phase at each collision is neutralized by its time-reversed contribution. The particle coordinates are $x_k(t)$, with the labels k chosen so that $x_k(t) \le x_l(t)$ for all t and $k < \ell$. Shown on the trajectories are the values of the particle spins m_k, which are independent of t in the low- T limit.

$$P(v) = \left(\frac{\Delta_+}{2\pi c^2 T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta_+ v^2}{2c^2 T}\right) \tag{12.14}$$

We first discuss evaluation of the correlations of the conserved angular momentum density,

$C_{u,\alpha\beta}$, defined in (12.1); this has no analog in the Ising case, as the latter model did not have a conserved charge associated with a continuous symmetry. In the absence of an external field **H**, this correlator is rotationally invariant, and it is convenient to compute the correlator of the component of the angular momentum whose eigenstates we labeled in Fig. 12.3: we therefore compute $C_{u,33}$. The operator L_3 has a particularly simple effect on the particle trajectories in Fig. 12.3. It simply reports the azimuthal angular momentum of the particle it is operating on but does not create or annihilate any particles (this is evident from the strong-coupling expansion of Section 6.1). We therefore need only to sum over the trajectories shown in Fig. 12.3; for these every collision has a time-reversed pair, and therefore the -1 s from the S matrix are completely neutralized. We are left then with a purely classical ensemble of point particles labeled with three "colors" (the azimuthal angular momentum). The observable $L_3(x,t)$ can be written in this ensemble as

$$L_3(x,t) = \sum_k m_k \delta\left(x - x_k(t)\right) \tag{12.15}$$

We have to determine its correlators under the average over a set of initial conditions of random, uncorrelated values of m_k and x_k, and over velocities given by the distribution (12.14). In particular we have

$$\begin{aligned} C_{u,33}\left(x-x',t-t'\right) &= \sum_{k,k'} \left\langle m_k m'_k \delta\left(x - x_k(t)\right) \delta\left(x' - x_{k'}\left(t'\right)\right)\right\rangle \\ &= \frac{2}{3} \sum_k \left\langle \delta\left(x - x_k(t)\right) \delta\left(x' - x_k\left(t'\right)\right)\right\rangle \end{aligned} \tag{12.16}$$

In the second step (which is a crucial one), we have used the fact that the x'_k and $m'_k s$ are uncorrelated and also that different $m'_k s$ are mutually independent. We are now left with a well-defined problem in classical statistical mechanics. Place point particles independently and uniformly along an infinite line with a density ρ. Give each an initial velocity from the distribution (12.14). Tag a particle, k, and determine its position autocorrelation function, averaged over the set of all possible initial conditions. (Notice that such a particle tagging would seem quite unphysical a priori, but we have shown above how it is a natural consequence of the average over the spins m_k.) This tagged particle problem can be solved exactly, as was first shown by Jepsen [249] and a little later by Lebowitz and Percus [288]. The following paragraph presents the exact evaluation of (12.16) using a method drawn from the latter authors.

The key to the solution is to note that the trajectories in Fig. 12.3 are quite simple: they are simply straight lines. Let us label the straight line "trajectories" (as opposed to the "particles") by the symbol μ. Then the μ th trajectory is simply

$$x_\mu(t) = x_\mu + v_\mu t \tag{12.17}$$

where x_μ are the trajectory positions at $t = 0$, and v_μ are their velocities, and both of these have to be averaged over. Now, at a given time t, each trajectory μ will "belong" to a particle $k_\mu(t)$, where k_μ is a rather complicated integer-valued function of time. Its explicit expression is

$$k_\mu(t) = \sum_{\mu'=1}^{M} \theta\left(x_\mu(t) - x_{\mu'}(t)\right), \tag{12.18}$$

where we have assumed there are a total of M trajectories (we will send $M \to \infty$ at a later stage), and $\theta(x)$ is the unit step function. It should be clear that (12.18) simply counts the trajectories to the left of a given trajectory at a time t, and this identifies the particle number. We can now rewrite (12.16) as a sum over trajectories, rather than particle number:

$$C_{u,33}(x,t) = \sum_{\mu,\mu'=1}^{M} \left\langle \delta\left(x - x_\mu(t)\right) \delta\left(x_{\mu'}\right) \delta_{k_\mu(t),k_{\mu'}(0)} \right\rangle$$
$$= \sum_{\mu,\mu'=1}^{M} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \left\langle \delta\left(x - x_\mu(t)\right) \delta\left(x_{\mu'}\right) \right.$$
$$\left. \times \exp\left[i \sum_{\mu''} \left(\theta\left(x_\mu(t) - x_{\mu''}(t)\right) - \theta\left(x_{\mu'} - x_{\mu''}\right) \right) \right] \right., \tag{12.19}$$

where in the second step we have introduced a Fourier representation of the Kronecker delta function. The average in (12.19) represents the multidimensional integral

$$\langle \cdot \rangle \equiv \prod_{\mu=1}^{M} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{dx_\mu}{L} \int_{-\infty}^{\infty} dv_\mu P\left(v_\mu\right) \tag{12.20}$$

We have assumed the particles are on a line of length L, and we are being quite sloppy about the boundary conditions. We ultimately want to take the limit $M \to \infty$ and $L \to \infty$ with the density $\rho = M/L$ fixed, and the result can be shown to be quite insensitive to the boundaries in this limit. Now the advantage of the Fourier representation in (12.19) should be quite evident: the $2M$-dimensional integral factorizes into products of M integrals. These integrals can be evaluated in closed form, and the subsequent limit $M \to \infty$, $L \to \infty$, $\rho = M/L$ fixed can be easily taken. We skip these intermediate steps and present the final results.

The final results satisfy the scaling forms discussed below (12.3), but they are, as expected, more usefully expressed in terms of reduced scaling forms that describe the semiclassical physics of the dilute gas of triplet magnons. The characteristic length and time scales of these reduced scaling functions are closely analogous to those found for the Ising chain in (10.63) and (10.71). In particular, we choose

$$\xi_c = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi c^2}{T\Delta_+} \right)^{1/2} e^{\Delta_+/T}$$
$$\tau_\varphi = \frac{\xi_c}{\sqrt{2} v_T} = \frac{\sqrt{\pi}}{3T} e^{\Delta_+/T} \tag{12.21}$$

Note that ξ_c is the mean spacing between the particles and τ_φ is a typical time between particle collisions, which is naturally identified also as phase coherence time. The final result for C_u is then

$$C_{u,\alpha\beta}(x,t) = \frac{2\rho^2}{3} F\left(\frac{|x|}{\xi_c}, \frac{|t|}{\tau_\varphi} \right) \delta_{\alpha\beta} \tag{12.22}$$

where F is a universal scaling function given by

$$F(\bar{x},\bar{t}) = [\, \left(2G_1(u)G_1(-u) + e^{-u^2}/(\bar{t}\sqrt{\pi}) \right) I_0\left(2\bar{t}\sqrt{G_2(u)G_2(-u)} \right)$$
$$\left. + \frac{G_1^2(u)G_2(-u) + G_1^2(-u)G_2(u)}{\sqrt{G_2(u)G_2(-u)}} I_1\left(2\bar{t}\sqrt{G_2(u)G_2(-u)} \right) \right]$$
$$\times \exp\left(-\left(G_2(u) + G_2(-u) \right) \bar{t} \right) \tag{12.23}$$

with $u \equiv \bar{x}/\bar{t}$, $G_1(u) = \mathrm{erfc}(u)/2$, and $G_2(u) = e^{-u^2}/(2\sqrt{\pi}) - uG_1(u)$. These expressions satisfy $\int_0^\infty d\bar{x} F(\bar{x},\bar{t}) = 1/2$, which ensures the conservation of the total magnetization density with time and yields

$$\int dx C_{u,33}(x,t) = \frac{2\rho}{3} = T\chi_u \tag{12.24}$$

with the uniform susceptibility, χ_u, given by (12.12); this relationship between the spatial integral of C_u and χ_u follows from the conservation of total magnetization (which implies that the spatial integral of C_u is t independent), and the analog of the relation (10.76) (to be derived shortly) applied to correlators of the angular momentum density. For short times, F has the ballistic form

$$F(\bar{x},\bar{t}) \approx e^{-\bar{x}^2/\bar{t}^2}/\bar{t}\sqrt{\pi} \tag{12.25}$$

which is the autocorrelator of a classical ideal gas for $d = 1$ and holds for $|\bar{t}| \ll |\bar{x}| \ll 1$. In contrast, for $|\bar{t}| \gg 1, |\bar{x}|$ it crosses over to the diffusive form

$$F(\bar{x},\bar{t}) \approx \frac{e^{-\sqrt{\pi}\bar{x}^2/2\bar{t}}}{(4\pi\bar{t}^2)^{1/4}} \tag{12.26}$$

In the original dimensionful units, (12.21) and (12.26) imply a spin diffusion constant, D_s, given exactly by

$$D_s = \frac{c^2 e^{\Delta_+/T}}{3\Delta_+} \tag{12.27}$$

While this is an exact spin diffusion coefficient of the semiclassical model introduced above, it is not immediately clear that this result is also exact for the underlying quantum rotor model. There is a subtle question of orders of limits, which makes the above less than rigorous, and the reader is referred to [107] for further discussion. Also, let us note that the Fourier transform of (12.26) yields the diffusive form (12.2) with the susceptibility χ_u given by (12.12).

We turn to the correlations of the order parameter field $\mathbf{n}(x,t)$. These are very closely related to the computations of the $N = 1$ case in Section 10.4.2. The basic observation is that, like $\hat{\sigma}^z$, the field $\mathbf{n}(x,t)$ is the creation and annihilation operator for magnon excitations above the ground state. In other words, a relationship analogous to (10.85) holds. This can be seen explicitly from the strong-coupling expansion in Section 6.1. Then, by arguments analogous to those in Section 10.4.2, we expect for the two-point correlator $C_{\alpha\beta} = C\delta_{\alpha\beta}$ in (11.2)

$$\begin{aligned} K(x,t) &\equiv C(x,t)|_{T=0} \\ &= \int \frac{dk}{2\pi} \frac{c\mathcal{A}}{2\varepsilon_k} e^{ikx - i\varepsilon_k t} \\ &= \frac{\mathcal{A}}{2\pi} K_0\left(\Delta_+ \left(x^2 - c^2t^2\right)^{1/2}/c\right), \end{aligned} \tag{12.28}$$

where $\mathcal{A}$ is the quasiparticle residue. The Bessel function is the Feynman propagator of a relativistic particle, and its properties were discussed below (10.86). The $T > 0$ computation proceeds as in Section 10.4.2. We have to augment the trajectories in Fig. 12.3 by an additional trajectory created and annihilated by the $\mathbf{n}$ fields. This is the only trajectory that moves only forward in time and hence picks up additional -1 signs at each of its collisions. The $T > 0$ modification is then a matter of averaging over these -1 signs. Unlike the Ising case, this cannot be done analytically, as the "colors" on the lines introduce additional complications. This problem and its numerical solution have been discussed elsewhere [107]; the answer has a structure closely analogous to that in Section 10.4.2. We find, as in (10.88), that

$$C(x,t) = K(x,t)R(x,t), \tag{12.29}$$

where $R(x,t)$ is a relaxation function very similar, although not exactly equal, to that found in (10.88). It obeys a scaling form identical to (10.73), and so R decays exponentially on the spatial scale $\sim \xi_c$, and on the temporal scale $\sim \tau_\varphi$. As in Section (10.4.2), we can also Fourier transform (12.29) to obtain the structure factor $S(k,\omega)$. This has to be done numerically, and it is found that, for $|k| < \sqrt{\Delta T}/c$, the frequency dependence of the answer is reasonably well approximated by the following Lorentzian form:

$$S(k,\omega) \approx \frac{\mathcal{A}}{\varepsilon_\parallel} \frac{0.72/\tau_\varphi}{(\omega - \varepsilon_k)^2 + (0.72/\tau_\varphi)^2} \tag{12.30}$$

This result is the analog of (10.89).

20.3.3 12.3 High-temperature limit of the continuum theory, $\Delta_+ \ll T \ll J$

If we continue to push the analogy with the Ising chain further, we would expect that the present region (Figs. 11.1 and 12.1) should be similar to the universal high- T region of the Ising chain discussed in Section 10.4.3. There, we found a novel regime of "quantum relaxational" dynamics for which no classical description was possible: the thermally
excited particles had a spacing that was of the order of their de Broglie wavelength. The physics in the present region of the O(3) model is similar, but the presence of logarithms associated with the flow (12.8) does lead to a new twist. In particular, we find that logarithms of (T/Δ_+) make the classical thermal fluctuations marginally more important than the quantum fluctuations. If one is satisfied with results to leading logarithm accuracy (i.e. where one neglects all corrections of order $1/\ln(T/\Delta_+)$), then it is possible to develop an effective classical model of the dynamical properties. This classical model is quite different from that of the low- T region ($T \ll \Delta_+$), where we had a description in terms of classical particles. In contrast, the present description is in terms of classical waves. Our discussion here borrows heavily from the original analysis in [107].

There are a number of ways to make the basic argument. One is to note that the large- N result (11.60) predicts a correlation length for $\mathbf{n}$ correlations

$$\xi \sim (c/T) \ln(T/\Delta_+) \tag{12.31}$$

(We will shortly obtain the exact correlation length to leading logarithmic accuracy, and this has the same form as (12.31)). At distances of the order of, or shorter than, this correlation length we may crudely expect that the weak-coupling, spin-wave picture of Section 6.2 will hold, and the typical spin-wave excitations will have energy of order, or smaller than, $c\xi^{-1}$, which is logarithmically smaller than the thermal energy T; in other words

$$\frac{c\xi^{-1}}{T} \sim \frac{1}{\ln(T/\Delta_+)} < 1 \tag{12.32}$$

So the occupation number of these spin-wave modes will then be

$$\frac{1}{e^{c\xi^{-1}/T} - 1} \approx \frac{T}{c\xi^{-1}} > 1 \tag{12.33}$$

The last occupation number is precisely that appearing in a classical description of thermally excited spin waves, which is the approach we follow here.

Another way to state the dominance of classical effects is to run the flow equation (12.8) backwards: going to higher T means that we are exploring shorter scales and higher energies, at which (12.10) implies an effective coupling $g \sim 1/\ln(T/\Delta_+)$, which is small. The coupling g controls the strength of the quantum fluctuations, and these are therefore expected to be subdominant. This latter argument is made more precise in the following discussion.

We begin our analysis by first focusing on the static and thermodynamic correlations in this region. We shall use a method introduced by Luscher [307], and the same method is of considerable use to us in subsequent chapters. The main idea is to develop an effective action for only the zero Matsubara frequency ($\omega_n = 0$) components of $\mathbf{n}$ after integrating out all the $\omega_n \neq 0$ modes. We do this first for the correlation length in this and the following subsection. We turn to the thermodynamic uniform susceptibility in Section 12.3.2, and to the dynamical properties in Section 12.3.3.

The effective action for the zero-frequency modes can be obtained in the same background field method discussed in Section 12.1: we just identify the $\mathbf{n}_<$modes with the zero-frequency components and the $\vec{\pi}$ fields with all finite-frequency components. Then
it is easily seen that the effective action for $\mathbf{n}_<$has precisely the same form as the $d = 1$ classical

ferromagnet discussed in Section 6.4, with partition function (6.45) at $\tilde{\mathbf{h}} = 0$; for our purposes we write this as

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\mathbf{n}(x)\delta\left(\mathbf{n}^2 - 1\right) \exp\left(-\frac{(N-1)\xi}{4}\int dx \left(\frac{d\mathbf{n}(x)}{dx}\right)^2\right) \tag{12.34}$$

where ξ is already known from Section 6.4 to be the spatial correlation length. (Actually we have usually reserved ξ to be the symbol for the equal-time correlations, whereas the present approach gives the correlation length for the zero-frequency correlations; as we will see in Section 12.3.3, these two lengths are asymptotically equal because of the dominance of classical thermal fluctuations.) Generalizing (12.7) to the present situation we have

$$\begin{aligned}\frac{(N-1)\xi T}{2} &= \frac{cN}{g} - c^2(N-2)\int^{\Lambda}\frac{dk}{2\pi}T\sum_{\omega_n\neq 0}\frac{1}{c^2k^2+\omega_n^2} + \cdots \\ &\approx \frac{cN}{g} - \frac{c(N-2)}{2\pi}\ln\left(\frac{\Lambda}{T}\right)\end{aligned} \tag{12.35}$$

where in the second equation we have ignored constants of order unity. Now we can use (12.10) to eliminate Λ, and we find

$$\xi = \frac{c(N-2)\ln\left(T/\Delta_+\right)}{T\pi(N-1)} \tag{12.36}$$

in agreement with (11.60). Notably, dependence on g has also disappeared. This is not an accident - the renormalization group was designed to make this happen order-by-order in g, and all physical properties depend only upon the measurable ratio Δ_+/T.

Actually, it is possible to be quite precise about the omitted constants of order unity in the argument of the logarithm in (12.36). To do this requires use of the field-theoretic renormalization group, and this is done in Section 12.3.1. The same method is applied to the uniform susceptibility, χ_u, in Section 12.3.2.

12.3.1 Field-theoretic renormalization group

We introduced the renormalization group in Chapter 4, and implemented it by the "momentum shell" method in Section 4.2. This method is adequate for most purposes. However, in a few cases, involving higher loop computations or the determination of universal amplitude ratios, a more formal field-theoretic approach is needed. While physically not as transparent, it does allow for efficient computations in which all nonuniversal features are automatically suppressed.

A full description of this sophisticated approach is already available in a number of reviews in the literature [59,244,557] (we especially recommend the article by Brézin et al. [59] for a physical exposition), and the uninitiated reader is referred to these works for an in-depth treatment. Here we are satisfied by noting the essential points and quickly reviewing the computations necessary for our purposes.

To understand the low-energy and long-distance limit of the $d = 1\mathrm{O}(N)$ rotor model, it is necessary to understand the behavior of the couplings under changes of the cutoff Λ. Computationally, it is advantageous to replace the cutoff by a new renormalization scale, μ, defined in the following manner. We define the coupling constants and the scale of the fields by relating them to the values of suitably chosen Green's functions (computed in the presence of a cutoff Λ) at external momenta proportional to μ. This statement is often shortened to "define the couplings at the scale μ." Now if we take an arbitrary observable, and re-express it in terms of couplings defined at the scale μ, we find that the resulting expressions are finite in the limit $\Lambda \to \infty$ (this is a consequence of the "renormalizability" of the field theory). So we take just this limit in all Green's function, and we are left with Λ-independent expressions in which we no longer have to deal with the (messy) details of the short-distance cutoff. As an added bonus, the independence of the underlying physics on the arbitrary scale μ also yields the required renormalization group equations. For the case of the O(N) rotor model, only two redefinitions of coupling constants or field scales ("renormalizations") are necessary [61]: one renormalizing

the coupling g to $g_R(\mu)$, and the other rescaling the overall field scale (related to the quasiparticle residue $\mathcal{A}$) by a factor $\bar{Z}$. Let us consider just the coupling constant renormalization for now. There is a multiplicative factor that relates g_R to the bare coupling constant, g, in the theory with a cutoff Λ; in an expansion in powers of g_R, this factor is a function of $\ln(\Lambda/\mu)$. However, it is advantageous to regulate the ultraviolet behavior by dimensional regularization (which means evaluating all momentum integrals in $d = 1-\epsilon$ spatial dimensions), in which case the logarithms turn into poles in ϵ. The explicit relationship between the bare and renormalized coupling was shown by Brézin and Zinn-Justin [61] to be

$$g = g_R(\mu)\mu^{-\epsilon}\left(1 + \frac{N-2}{2\pi N}\frac{g_R(\mu)}{\epsilon} + \mathcal{O}\left(g_R^2\right)\right) \tag{12.37}$$

Similarly, the field rescaling factor is shown to be [61]

$$\bar{Z} = 1 - \frac{N-1}{2\pi N}g_R(\mu) + \mathcal{O}\left(g_R^2\right) \tag{12.38}$$

It is now possible to state the simple, field-theoretic recipe for computing correlators of (11.4) for $d = 1$. First, obtain formal expressions for any rotationally invariant, physically observable correlator of the bare theory in an expansion in powers of g, and leave all the Feynman integrals as formal, unevaluated expressions. Next, perform the substitution (12.37) to replace g by g_R, and also multiply the correlator by a power of $\bar{Z}^{-1}$ for each power of the field $\mathbf{n}$ in the correlator. Now, evaluate all the integrals in $d = 1 - \epsilon$ dimensions, in powers of ϵ. The constants in (12.37) and (12.38) have been cleverly chosen so that all poles in ϵ cancel. The resulting expressions for the correlators of the theory are now expressed in terms of g_R and the momentum scale μ, with no explicit dependence on Λ.

It would seem that not much has been achieved with this rather sophisticated transformation. We began with a theory with a dimensionless coupling g and a cutoff Λ. This cutoff was rather hard to deal with in computing Feynman graphs, especially multiloop ones. We have ended up with a closely related theory with the same universal low-energy properties. This theory is expressed in terms of a dimensionless coupling g_R and a scale μ, which plays the physical role of an ultraviolet cutoff. The latter theory is much easier
to compute with, and so it seems that all we have done is to devise a clever and convenient short-distance regularization that allows us to compute properties to a high order in g_R.

However, there is an additional advantage to the second approach: by using the independence of the original bare theory on μ, it is possible to easily derive an exact renormalization group equation for the flow of $g_R(\mu)$, and all observables, under rescalings of the "cutoff" $\mu \to \mu e^{\ell}$. Indeed, simply differentiating (12.37) with respect to μ at a fixed g gives us the flow equation

$$\frac{dg_R}{d\ell} = \frac{N-2}{2\pi N}g_R^2 \tag{12.39}$$

which is of course the same equation obtained earlier in (12.8). We are dealing with the coupling g_R rather than g, but this is physically innocuous as it is simply the consequence of trading the momentum cutoff Λ for a renormalization scale μ (which effectively plays the role of the cutoff). Similarly, the field-scale renormalization, $\bar{Z}$, also implies an exact statement on the behavior of correlation functions under changes of μ. (Again we are not terribly concerned with the physical consequences of changing the scale of correlators of $\mathbf{n}$ as we eventually set the overall amplitude of the structure factor using the physically measurable quasiparticle amplitude $\mathcal{A}$.) This is also discussed by Brézin and Zinn-Justin [61]; for the two-point correlator of $\mathbf{n}$ defined in (11.2) their result takes the form

$$\bar{Z}^{-1}C\left(x,t;g_R\left(\mu_1\right),\mu_1\right) = \left[\ln\left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)\right]^{\frac{(N-1)}{(N-2)}}\bar{Z}^{-1}C\left(x,t;g_R\left(\mu_2\right),\mu_2\right) \tag{12.40}$$

We have several occasions to use this fundamental relation later.
Let us return to the physical problem of computing the correlation length using the present field-theoretic approach. The consequences of the above recipe are simple: we take the formal expression represented by the first equation in (12.35), perform the substitution in (12.37) to

replace g by $g_R(\mu)$, and then evaluate the integrals in $d = 1 - \epsilon$ dimensions. Let us specify a few steps required in the latter evaluation:

$$
\begin{aligned}
& T \sum_{\omega_n \neq 0} \int \frac{d^{1-\epsilon}k}{(2\pi)^{1-\epsilon}} \frac{1}{c^2k^2 + \omega_n^2} \\
& = \int \frac{d^{1-\epsilon}k}{(2\pi)^{1-\epsilon}} \left[T \sum_{\omega_n \neq 0} \frac{1}{c^2k^2 + \omega_n^2} - \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{c^2k^2 + \omega^2 + T^2} \right] \\
& + c^{1-\epsilon} \int \frac{d^{2-\epsilon}p}{(2\pi)^{1-\epsilon}} \frac{1}{c^2p^2 + T^2} \\
& = \frac{1}{c} \left(\frac{T}{c} \right)^{-\epsilon} \left\{ \int \frac{d^{1-\epsilon}k}{(2\pi)^{1-\epsilon}} \left[\frac{1}{2k} \coth \frac{k}{2} - \frac{1}{k^2} - \frac{1}{2\sqrt{k^2+1}} \right] + \frac{\Gamma(\epsilon/2)}{(4\pi)^{1-\epsilon/2}} \right\}
\end{aligned}
\tag{12.41}
$$

We are only interested in the poles in ϵ and the accompanying constants, and to this accuracy the first integral on the right-hand side can be evaluated directly at $\epsilon = 0$, while the Γ function yields a $1/\epsilon$ term. Now inserting (12.41) and (12.37) into the first equation in (12.35), we find that all the poles in ϵ cancel in the resulting expression, and we get

$$
\frac{(N-1)\xi T}{2c} = \frac{N}{g_R(\mu)} - \frac{(N-2)}{2\pi} \ln(\mu/T\sqrt{\mathcal{C}}), \tag{12.42}
$$

where the constant $\mathcal{C}$ was defined in (11.61). Rather than leave this expression in terms of μ and $g_R(\mu)$, it is conventional to express the result in terms of the so-called renormalization group invariant $\Lambda_{\overline{MS}}$. This is a somewhat unfortunate conventional notation for this quantity, as it suggests that $\Lambda_{\overline{MS}}$ is some sort of cutoff. In fact it is not; it is really a quantity that is closely analogous to the momentum scale Δ_+/c, which is related to the energy gap, or the $T = 0$ correlation length. In the language of Section 5.5.1, $\Lambda_{\overline{MS}}^{-1}$ is a "large" length scale, rather than a "short" scale. The basic idea behind the definition of $\Lambda_{\overline{MS}}$ is as follows. Choose any physically measurable length scale associated with a $d = 1$ rotor model at $T = 0$ you wish. By simple dimensional analysis, this scale must be of the form $(1/\mu)\times$ some function of $g_R(\mu)$. Because this scale is physically measurable, it must not depend upon the choice of μ, that is, the resulting combination should be invariant under the flow equation (12.37). This turns out to be a very strong restriction: up to an arbitrary overall numerical factor, it turns out there is only one such function. We choose this overall factor by convention and call the result $\Lambda_{\overline{MS}}$: by integration of the two-loop version of the flow equation, we define, following [307],

$$
\Lambda_{\overline{MS}} = \mu\sqrt{\mathcal{C}} \left(\frac{(N-2)}{2\pi N} g_R \right)^{-1/(N-2)} \exp\left(-\frac{2\pi N}{g_R(N-2)} \right) \tag{12.43}
$$

The constant $\mathcal{C}$ in the prefactor is purely for convenience and arbitrarily chosen.
Now the implication of the reasoning above is that all $T = 0$ measurable length scales are universal numbers times $\Lambda_{\overline{MS}}^{-1}$, and they cannot depend separately upon μ and $g_R(\mu)$; similarly, all measurable length scales at $T > 0$ are $\Lambda_{\overline{MS}}^{-1}$ times universal functions of the dimensionless ratio $c\Lambda_{\overline{MS}}/T$. It is easy to verify that this holds for our expression for the correlation length in (12.42). Solving (12.43) for $g_R(\mu)$ and substituting in (12.42) we find

$$
\begin{aligned}
\xi(T) = \frac{c(N-2)}{T\pi(N-1)} \{ & \ln \left[\frac{\mathcal{C}T}{c\Lambda_{\overline{MS}}} \right] \\
& + \frac{1}{(N-2)} \ln\ln \frac{T}{c\Lambda_{\overline{MS}}} + \mathcal{O}\left(\frac{\ln\ln(T/c\Lambda_{\overline{MS}})}{\ln(T/c\Lambda_{\overline{MS}})} \right) \Big\}
\end{aligned}
\tag{12.44}
$$

As expected, the scale μ has completely dropped out.
However, the expression (12.44) is not very useful as it stands because it involves the scale $\Lambda_{\overline{MS}}$, which was defined by convention in the dimensional regularization scheme and is not a

priori known for any physical system. To make it useful, we need to relate $\Lambda_{\overline{MS}}$ to some other physical observable. We have consistently been using the $T = 0$ energy gap $\Delta_+$to characterize the ground state, and so it would be useful to know the universal dimensionless ratio $\Delta/c\Lambda_{\overline{MS}}$. This was computed recently by Hasenfratz and collaborators [205-207] using the Bethe ansatz solution of the σ-model; they obtained

$$\frac{\Delta_+}{c\Lambda_{\overline{MS}}} = \frac{(8/e)^{1/(N-2)}}{\Gamma(1+1/(N-2))} \tag{12.45}$$

The results (12.44) and (12.45) constitute the more precise form of (12.36). Explicitly, for the case $N = 3$ we have the exact leading result for the correlation length

$$\xi(T) = \frac{c}{2\pi T} \ln\left(\frac{32\pi e^{-(1+\gamma)}T}{\Delta_+}\right) \tag{12.46}$$

where γ is Euler's constant.

12.3.2 Computation of χ_u

This section determines the uniform susceptibility, χ_u, by a strategy similar to that employed above in the computation of $\xi(T)$: place the system in an external magnetic field $\mathbf{H}$, integrate out the nonzero-frequency modes, and then perform the average over the zero-frequency fluctuations. We choose an $\mathbf{H}$ that rotates $\mathbf{n}$ in the $1-2$ plane, and use (12.5) to integrate out the nonzero frequencies. Therefore the fields $\mathbf{n}_<, \mathbf{e}_a$ are independent of τ, while the π_a have no zero-frequency components. It is also clear that the fields $\mathbf{n}_<(x)$ are simply the $\mathbf{n}(x)$ fields appearing in (12.34). We expand the partition function to quadratic order in $\mathbf{H}$, drop all terms proportional to the spatial gradients of $\mathbf{n}(x)$ or $\mathbf{e}_a(x)$ (these can be shown to yield logarithmically subdominant contributions to χ_u), and find that the $\mathbf{H}$-dependent terms in the free energy density are

$$\begin{aligned} -\frac{N\mathbf{H}^2}{2cg}\Bigg[& \left(n_1^2+n_2^2\right)\left(1-\sum_a \left\langle \pi_a^2\right\rangle\right) + \sum_{ab}\left(e_{a1}e_{b1}+e_{a2}e_{b2}\right)\left\langle \pi_a\pi_b\right\rangle \\ & - \frac{N}{cg}\sum_{abcd}\left(e_{a1}e_{b2}-e_{a2}e_{b1}\right)\left(e_{c1}e_{d2}-e_{c2}e_{d1}\right) \\ & \times \int dx d\tau \left\langle \pi_a\partial_\tau\pi_b(x,\tau);\pi_c\partial_\tau\pi_d(0,0)\right\rangle\Bigg] \end{aligned} \tag{12.47}$$

Evaluating the expectation values of the π fields, and using orthonormality of the vectors $\mathbf{n}, \mathbf{e}_a$, we can simplify the expression (12.47) to

$$\begin{aligned} -\frac{N\mathbf{H}^2}{2cg}\Bigg[& \left(n_1^2+n_2^2\right)\left(1-\frac{c(N-2)g}{N}T\sum_{\omega_n\neq 0}\int\frac{dk}{2\pi}\frac{1}{c^2k^2+\omega_n^2}\right) \\ & + \frac{2cg}{N}\left(1-n_1^2-n_2^2\right)T\sum_{\omega_n\neq 0}\int\frac{dk}{2\pi}\frac{c^2k^2-\omega_n^2}{\left(c^2k^2+\omega_n^2\right)^2}\Bigg]. \end{aligned} \tag{12.48}$$

Finally, to obtain the susceptibility χ_u, we have to evaluate the expectation value of the zero-frequency field $\mathbf{n}$ under the partition function (12.34). This simply yields $\langle n_1^2\rangle = \langle n_2^2\rangle = 1/N$. The first frequency summation is precisely the same as that evaluated earlier for ξ in the first equation in (12.35), while the second is explicitly finite in $d = 1$ and can be directly evaluated; in this manner we obtain our final result for χ_u :

$$\chi_u(T) = \frac{2}{N}\left[\frac{(N-1)T\xi}{2c^2} - \frac{(N-2)}{2\pi c}\right]$$
$$= \frac{(N-2)}{N\pi c}\ln\left(\frac{\mathcal{C}T}{c\Lambda_{\overline{MS}}e}\right) \tag{12.49}$$

We have omitted the form of the subleading logarithms, which are the same as those in (12.44). Again, let us quote the explicit expression for χ_u for $N = 3$:

$$\chi_u(T) = \frac{1}{3\pi c}\ln\left(\frac{32\pi e^{-(2+\gamma)}T}{\Delta_+}\right) \tag{12.50}$$

It is useful to compare the $T \gg \Delta_+$expression (12.50) for χ_u with the $T \ll \Delta_+$result in (12.12): the two expressions are roughly equal for $T \approx \Delta$, suggesting that one or the other of the two asymptotic limits is always reasonable.

12.3.3 Dynamics

We have now assembled all the ingredients necessary for a complete description of the low-frequency dynamics. The key observation, made above (12.33), is that the energy, ω, of the characteristic excitation obeys $\omega \ll T$. We expect the spectral density, $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)$, to be dominated by weight at such frequencies, and the fluctuation-dissipation theorem (7.22) then takes its "classical" form in (10.75). We work here with an effective theory in which (10.75) is obeyed exactly, and so the equal-time structure factor, $S(k)$, is related to the static susceptibility, $\chi(k)$, by $S(k) = T\chi(k)$, as in (10.76). However, the static susceptibility is given by the two-point correlator of the $\omega_n = 0$ components of the $\mathbf{n}$ field, and these are determined by the effective action (12.34). Then we arrive at the important conclusion that (12.34) yields the equal-time correlators of $\mathbf{n}$ in the limit that the classical fluctuationdissipation theorem in (10.75) is obeyed.

How do we extend (12.34) to unequal-time correlations? Recall that in classical statistical mechanics equal-time correlations are given by an integral over configuration space (as in $\int dq$), while an extension to dynamics requires an integral over phase space (as in $\int dpdq$). Furthermore, the integral over the conjugate momenta simply factorizes, and for equal-time correlations we can return to the configuration space formalism. So here, we need to extend (12.34) by finding the appropriate integral over conjugate momenta. The conjugate momentum of the rotor orientation $\mathbf{n}$ is clearly the rotor angular momenta $\mathbf{L}$. Therefore we treat $\mathbf{L}$ also as a classical variable and generalize (12.34) to a " $\int dqdp$ "
integral of the form (we particularize the remainder of the discussion to the special case $N = 3$):

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\mathbf{n}(x)\mathcal{D}\mathbf{L}(x)\delta\left(\mathbf{n}^2 - 1\right)\delta(\mathbf{L}\cdot\mathbf{n})\exp\left(-\frac{\mathcal{H}_c}{T}\right)$$
$$\mathcal{H}_c = \frac{1}{2}\int dx\left[T\xi\left(\frac{d\mathbf{n}}{dx}\right)^2 + \frac{1}{\chi_{u\perp}}\mathbf{L}^2\right] \tag{12.51}$$

where $\mathbf{L}$ and $\mathbf{n}$ are classical commuting variables. The second term in $\mathcal{H}_c$ was absent in (12.34) and represents the kinetic energy of the classical rotors. Integrating out $\mathbf{L}$ we obtain (12.34) as we should. The value of the coupling $\chi_{u\perp}$ in the kinetic energy can be determined by a simple argument. It is clear that an external field $\mathbf{H}$ will couple to the total angular momentum and will therefore modify the classical Hamiltonian by

$$\mathcal{H}_c \to \mathcal{H}_c - \int dx\mathbf{H}\cdot\mathbf{L} \tag{12.52}$$

Evaluating the linear response of (12.51) shows that

$$\chi_u = \frac{2}{N}\chi_{u\perp}, \tag{12.53}$$

with $N = 3$ (we have given, without proof, the expression for general N); the factor of $2/3$ comes from the constraint $\mathbf{L} \cdot \mathbf{n} = 0$. Using (12.49), we then have the value of $\chi_{u\perp}$. It should also be clear from this discussion that $\chi_{u\perp}$ has a simple physical interpretation: it is the susceptibility to a field oriented perpendicular to the local direction of the order parameter $\mathbf{n}$.

Finally, to proceed to unequal-time correlations, we need the equations of motion obeyed by the classical $\mathbf{n}, \mathbf{L}$ fields. A direct approach is to compute the quantum equations of motion and then to simply treat the quantum operators $\hat{\mathbf{n}}$ and $\hat{\mathbf{L}}$ as classical c-numbers. This is valid because the expectation value of any term will be dominated by large values as in (12.33), and any effects from noncommutativity will be suppressed. A quicker way to obtain the answer is to realize that the same result is obtained by replacing the quantum commutators by Poisson brackets and generating the Hamilton-Jacobi equations of the Hamiltonian $\mathcal{H}_c$. The required Poisson brackets here are the continuum classical limit of the commutation relations (1.21):

$$\begin{aligned}
\{L_\alpha(x), L_\beta(x')\}_{PB} &= \epsilon_{\alpha\beta\gamma} L_\gamma(x) \delta(x - x') \\
\{L_\alpha(x), n_\beta(x')\}_{PB} &= \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\gamma(x) \delta(x - x') \\
\{n_\alpha(x), n_\beta(x')\}_{PB} &= 0
\end{aligned} \tag{12.54}$$

From this, and (12.51), we obtain directly the equations of motion for the quasi-classical waves:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial t} &= \{\mathbf{n}, \mathcal{H}_c\}_{PB} \\
&= \frac{1}{\chi_{u\perp}} \mathbf{L} \times \mathbf{n} \\
\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial t} &= \{\mathbf{L}, \mathcal{H}_c\}_{PB} \\
&= (T\xi)\mathbf{n} \times \frac{\partial^2 \mathbf{n}}{\partial x^2}
\end{aligned} \tag{12.55}$$

To compute the needed unequal-time correlation functions, pick a set of initial conditions for $\mathbf{n}(x), \mathbf{L}(x)$ from the ensemble (12.51). Evolve these deterministically in time using the equations of motion (12.55). The value of the correlator is then the product of the appropriate time-dependent fields, averaged over the set of all initial conditions. We also note here that simple analysis of the differential equations (12.55) shows that small disturbances about a nearly ordered $\mathbf{n}$ configuration travel with a characteristic velocity $c(T)$ given by

$$c(T) = \left(T\xi(T)/\chi_{u\perp}(T)\right)^{1/2} \tag{12.56}$$

which is a basic relationship between thermodynamic quantities and the velocity $c(T)$. Note from (12.44) and (12.49) that to leading logarithms $c(T) \approx c$, but the second term in the first equation of (12.49) already shows that this result is not satisfied by the subleading terms.

Before relating the required correlators of the quantum model for $T \gg \Delta_+$to the classical model defined above, we need to settle one final issue: that of the overall scale of the fields $\mathbf{n}, \mathbf{L}$. The scale of $\mathbf{L}$ is easy to set - it is specified completely by the coupling to the field $\mathbf{H}$ in (12.52), and by the first of the Poisson bracket relations in (12.54). These take the same values in the underlying quantum model and undergo no renormalization upon integrating out the finite-frequency degrees of freedom. We have therefore

$$C_{u,\alpha\beta}(x,t) = \langle L_\alpha(x,t) L_\beta(0,0) \rangle_c \,, \tag{12.57}$$

where the subscript c represents the averaging procedure discussed below (12.55). The argument for the field scale of $\mathbf{n}$ is somewhat more subtle. So far the only parameter that has been sensitive to the scale of the order parameter has been the quasiparticle amplitude, $\mathcal{A}$, which was defined from the residue of the quasiparticle pole at $T = 0$. In contrast, we need

the overall scale of $\mathbf{n}$ at a temperature $T \gg \Delta_+$. The matching between these two scales can, however, be performed with the aid of the renormalization group invariance equation (12.40) noted earlier. Now the quasiparticle amplitude $\mathcal{A}$ is naturally defined at a scale $\mu_1 \sim \Delta_+$, where the coupling g_R is of order unity. However, integrating out the finite-frequency modes and deriving the effective action for the zero-frequency modes is most easily done at $\mu_2 \sim T$, as the coupling $g_R \sim 1/\left(\ln\left(T/\Delta_+\right)\right.$and the perturbation theory will be free of large logarithms. The two scales can be related via (12.40), and in this way we obtain the required result

$$C_{\alpha\beta}(x,t) = \mathcal{A}\tilde{\mathcal{C}}\left[\ln\left(\frac{T}{\Delta_+}\right)\right]^{\frac{(N-1)}{(N-2)}} \left\langle n_\alpha(x,t) n_\beta(0,0)\right\rangle_c . \tag{12.58}$$

The constant $\tilde{\mathcal{C}}$ is an unknown pure, universal number, which cannot be obtained by the present methods. It could, in principle, be obtained from the Bethe-ansatz solution.

Let us now examine the structure of the classical dynamics problem defined by (12.51) and (12.55). It obeys the crucial property of being free of all ultraviolet divergences. This is clear from the analysis of equal-time correlations in Section 6.4 and the unequal-time perturbation theory discussed in [65]. Consequently, we may determine its characteristic length and time scales by simple engineering dimensional analysis, as no short-distance cutoff scale is going to transform into an anomalous dimension. Indeed, a straightforward analysis shows that this classical problem is free of dimensionless parameters and is a unique, parameter-free theory. This is seen by defining

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{x}{\xi} \\ \bar{t} &= \frac{t}{\tau_\varphi} \\ \overline{\mathbf{L}} &= \mathbf{L}\sqrt{\frac{\xi}{T\chi_{u\perp}}}, \end{aligned} \tag{12.59}$$

where we have anticipated that the characteristic time, τ_φ, will be the phase coherence time, and it is given by

$$\tau_\varphi = \sqrt{\frac{\xi\chi_{u\perp}}{T}}; \tag{12.60}$$

then inserting these into (12.51) and (12.55), we find that all parameters disappear and the partition function and equations of motion acquire a unique, dimensionless form, given by setting $T = \xi = \chi_{u\perp} = 1$ in them.

The above transformations allow us to obtain scaling forms for the dynamic observables in terms of, as yet undetermined, universal functions.

First, consider the correlators of $\mathbf{n}$. The equal-time two-point correlations of (12.34) are known from Section 6.4 to decay simply as $e^{-|x|/\xi}/3$; from these and (12.58), we deduce that the equal-time structure factor $S(k)$ (defined in (10.5)) is given by

$$T\chi(k) = S(k) = \mathcal{A}\tilde{\mathcal{C}}\left[\ln\left(\frac{T}{\Delta_+}\right)\right]^2 \frac{2\xi/3}{(1+k^2\xi^2)}. \tag{12.61}$$

For the dynamic structure factor, $S(k,\omega)$, (12.59) implies a scaling form similar to (10.78),

$$\frac{2T}{\omega}\,\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega) = S(k,\omega) = S(k)\tau_\varphi \Phi_{\mathrm{Sc}}\left(k\xi, \omega\tau_\varphi\right), \tag{12.62}$$

where Φ_{Sc} is a universal scaling function, normalized as in (10.79). Also, because the equations of motion are classical, the relation (10.75) is obeyed exactly, and Φ_{Sc} is an even function of $\bar{\omega}$. For further information on the structure of Φ_{Sc} we refer to a recent paper [65], which used a combination of analytic and numerical methods. At sufficiently large $k\xi$, we

expect a pair of broadened, reactive, "spin-wave" peaks at $\omega \approx c(T)k$ (with

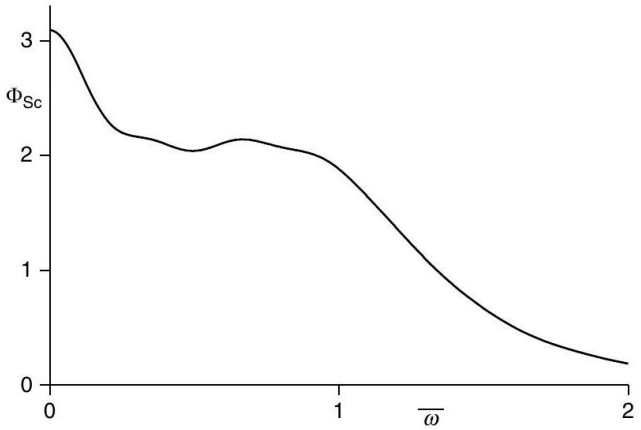


Fig. 12.4 Numerical results of [65] for the scaling function $\Phi_{\rm Sc}(0,\bar{\omega})$ appearing in (12.62). $c(T)$ given in (12.56) and an exact expression for the linewidth given in [65]), which are similar to those found in the high- T limit of the quantum Ising chain in Fig. 10.11. For the opposite limit of small $k\xi$, we present the numerical results of [65] for $\Phi_{\rm Sc}(0,\bar{\omega})$ in Fig. 12.4. There is a sharp relaxational peak at $\bar{\omega} = 0$, which is again similar to that found in the high- T limit of the quantum Ising chain in Fig. 10.11. However, there is now a welldefined shoulder at $\bar{\omega} \approx 0.7$, which was not found in the Ising case. This shoulder is a remnant of the large- N result (11.10), which predicts a delta function at $\omega = \pm m$, with m given by (11.60) in $d = 1$. So $N = 3$ is large enough for this finite-frequency oscillation to survive in the high- T limit.

There is an alternative, helpful way to view this oscillation frequency. The underlying degree of freedom in our dynamical field theory has a fixed amplitude, with $|\mathbf{n}| = 1$. However, correlations of $\mathbf{n}$ decay exponentially on a length scale ξ; consequently, if we imagine coarse-graining out to ξ, it is reasonable to expect significant amplitude fluctuations in the coarse-grained field. It is now useful to visualize an effective field ϕ_α with no length constraint, as we discussed in Section 2.1. On a length scale of order ξ, we expect the effective potential controlling fluctuations of ϕ_α to have a minimum at a nonzero value of $|\phi_\alpha|$ but to also allow fluctuations in $|\phi_\alpha|$ about this minimum. The finite frequency in Fig. 12.4 is due to the harmonic oscillations of ϕ_α about this potential minimum, while the dominant peak at $\omega = 0$ is due to angular fluctuations along the zero-energy contour in the effective potential. This interpretation is also consistent with the large- N limit, in which we freely integrate over all components of $\mathbf{n}$, and so angular and amplitude fluctuations are not distinguished. The above argument could also have been applied to the quantum Ising chain (in this case, angular fluctuations are replaced by low-energy domain wall motion, considered in Section 10.4.1), but the absence of such a reactive, finite-frequency peak at $k = 0$ in Fig. 10.11 indicates that $N = 1$ is too far from $N = \infty$ for any remnant of this large$N$ physics to survive. We meet related phenomena in our study of a quasi-classical wave model for the high- T limit for $d = 2$ in Section 14.3.

We turn next to the correlators of $\mathbf{L}$. The long-time behavior of these was examined numerically in [65], and it was found to be consistent with the diffusive form (12.2). We already know the value of the uniform susceptibility, χ_u. For the spin diffusion constant, D_s, we can deduce simply from the fact that it has dimension (length) ^{2}/ time , and from (12.59), that it must obey

$$D_s = \mathcal{B}\frac{T^{1/2}\xi^{3/2}}{\chi_{u\perp}^{1/2}}, \tag{12.63}$$

where $\mathcal{B}$ is a universal number. The numerical estimate [65] is $\mathcal{B} \approx 3.3$.

20.3.4 12.4 Summary

We summarize the basic properties of the two regimes in Figs. 11.1 and 12.1 and in Table 12.1. We also recall that in the low- T region, the dynamic structure factor, $S(k,\omega)$, has most of its weight in a frequency window about $\omega = \Delta_+$of width $1/\tau_\varphi$. In the high- T region, $S(k,\omega)$ becomes an even function of ω and most of its weight is in a window of width $1/\tau_\varphi$ centered around $\omega = 0$.

Finally, we mention some application to experiments.
We have already seen in Section 1.4.3 that the $d = 1, \mathrm{O}(3)$ quantum rotor model describes the so-called two-leg ladder antiferromagnets [33, 102]. There are materials, such as $SrCu_2O_3$ [33], that consist of two adjacent $S = 1/2$ spin chains, with neighboring spins

Table 12.1 Basic properties of low-T and high-T regimes.
Values of the correlation length, ξ (defined from the exponential decay of the equal-time correlations of n), the uniform spin susceptibility, X_u, the phase coherence time, τ_φ, and the spin diffusion constant, D_S, for the two regimes in Figs. 11.1 and 12.1. Results are for $N = 3$, although many results for general $N \geq 3$ appear in the text. There is a large length scale, ξ_c, in the low-T region, which was given in (12.21) and does not appear below; this is the spacing between the thermally excited particles.

	Low- T, quasi-classical particles	High- T, quasi-classical waves
ξ	$\frac{c}{\Delta_+}$	$\frac{c}{2\pi T} \ln\left(\frac{32\pi e^{-(1+\gamma)T}}{\Delta_+}\right)$
χ_u	$\frac{1}{c}\left(\frac{2\Delta_+}{\pi T}\right)^{1/2} e^{-\Delta_+/T}$	$\frac{1}{3\pi c} \ln\left(\frac{32\pi e^{-(2+\gamma)T}}{\Delta_+}\right)$
τ_φ	$\frac{\sqrt{\pi}}{3T} e^{\Delta_+/T}$	$\left(\frac{3\xi\chi_u}{2T}\right)^{1/2}$
D_s	$\frac{c^2 e^{\Delta_+/T}}{3\Delta_+}$	$2.7\xi\left(\frac{T\xi}{\chi_u}\right)^{1/2}$

on the two chains coupled to each other like the rungs of a ladder; thus, they are modeled by (1.28) for the case where the sum over i, j extends a simple one-dimensional chain. Actually, as we see in Section 19.3.1, a much broader class of $d = 1$ antiferromagnets is described by the O(3) rotor model, including spin chains in which the individual spins have integer spin S. The mapping to the rotor model requires that all of these antiferromagnets have an energy gap above the ground state.

There have been a very large number of experimental studies of such one-dimensional antiferromagnets. For example, in a neutron scattering study of the $S = 1$ spin chain compound Y_2BaNiO_5, Xu et al. [544, 545] present clear evidence for a triplet particle in the low- T spectral density, along with the long phase coherence time associated with its presence [4,544]. The most recent measurements [545] are in quantitative agreement with the results in Section 12.2. Thermodynamic and NMR measurements on $S = 1$ spin chains and spin ladders have been surveyed by Itoh and Yasuoka [239]: a striking feature of the data is that the energy gaps measured in activation plots of the NMR relaxation rate $1/T_1$ are about 1.5 times the measured gap in a thermodynamic measurement of the uniform susceptibility. It is argued in [107] that this feature can be quite generally explained by the picture of low- T spin diffusion developed in Section 12.2 and the value of the spin diffusivity in (12.27). Detailed comparisons [107] of the ballistic to diffusive crossover in (12.23) have been made against NMR experiments by Takigawa et al. [498] on the $S = 1$ spin chain compound $AgVP_2S_6$.

As we see in Chapter 19, the high- T analysis of Section 12.3 applies to spin chains with larger values of S, or to spin ladders with greater than two legs, at intermediate temperatures; the precise limits on experimental applicability are discussed in [65]. Explicit comparisons of the thermodynamic predictions in Section 12.3 have been made against Monte Carlo data for $S = 2$ chains by Kim et al. [269], with reasonable agreement. Experimental studies of $S = 2$ chains have also been undertaken [174], and there are interesting prospects for confrontation between theory and experiments on dynamical properties in future work. Dynamical measurements have been made on two-leg ladder compounds at higher temperatures [265] and the results have an interesting qualitative similarity to (12.63).

20.4 The $d = 2, 0 (N \geq 3)$ rotor models

The large- N limit of quantum rotor models for $d = 2$ was examined in Chapter 11 and led to the phase diagram shown in Fig. 11.2. There we claimed that the large- N results provided a satisfactory description of the crossovers in the static and thermodynamic observables for $N \geq 3$. We establish this claim in this chapter and also treat the dynamic correlations of $\mathbf{n}$ at nonzero temperatures. The discussion of the dynamics takes place in a physical framework suggested by the modified version of Fig. 11.2 shown in Fig. 13.1. The low- T region on the quantum paramagnetic side can be described in an effective model of quasi-classical particles

that is closely related to those developed in Sections 10.4.2 and 12.2. In the other low- T region on the magnetically ordered side, we obtain a "dual" model of quasi-classical waves, which is connected to that developed in Section 12.3. Finally, in the intermediate "quantum critical" or "continuum high- T " region, neither of these descriptions is adequate: quantum and thermal behavior, as well as particle- and wavelike behavior, all play important roles, and we use a melange of these concepts to obtain a complete picture in this and the following two chapters.

The results for the quasi-classical wave regime described in this chapter are obtained by a combination of analytical and numerical techniques, which become exact in the low- T limit. For the other two regions, we use the large- N expansion. This approximate approach is satisfactory for most purposes, but it fails in the very low-frequency regime, $\omega \ll T$. A proper description of the low-frequency dynamical correlators of $\mathbf{n}$ must await alternative techniques, which are developed in Chapter 14 and Section 14.3.

The cases $N = 1, 2, d = 2$ are special because they permit phase transitions at nonzero temperatures, and their crossover phase diagrams are of the form in Fig. 11.3. We do not treat the ordered phases or the vicinity of the nonzero-temperature transition in this chapter but defer their discussion to Chapter 14. In principle, the results obtained for the low$T$ region on the quantum paramagnetic side, and for the continuum high- T region (see Fig. 11.3), apply for all N, including $N = 1, 2$. However, the caveats mentioned in the previous paragraph on the failure of the large- N expansion at low frequencies apply even more strongly to $N = 1, 2$, and the dynamics for these cases is best understood using the methods of Chapters 14 and 15. Nevertheless, we quote our results in this chapter for these two regions for all values of N.

We do not consider time-dependent correlations of the angular momentum $\mathbf{L}$ in this chapter. The conservation of the total $\mathbf{L}$ implies that its low-frequency dynamics obeys the diffusive form (12.2). So the problem reduces to determination of a "transport coefficient" (the spin diffusion constant D_S), and we defer discussion of the transport problem to Chapter 15.

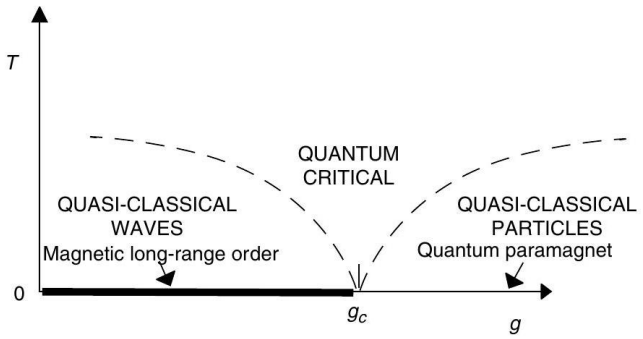


Fig. 13.1 Modified version of Fig. 11.2 for the crossovers for the rotor model (11.1, 11.4) for $d = 2, N \geq 3$; see also Fig. 1.3. While quasi-classical descriptions of the dynamics and transport can be developed in the two low- T regions, the behavior in the "quantum critical" or "continuum high- T " region is more complex, with contributions from both thermal and quantum phenomena, and from both particle- and wave-like phenomena. We show in Section 14.3 that, to leading order in $\epsilon = 3-d$, the low-frequency correlators of $\mathbf{n}$ in the quantum critical region are described by an effective quasi-classical wave model. In contrast, the transport of the conserved $\mathbf{L}$ in the quantum critical region is dominated by higher energy excitations and requires a particle-like description in a quantum Boltzmann equation, which is discussed in Chapter 15.

The main purpose of this chapter is a more complete description of the basic scaling forms for nonzero-temperature correlations of $\mathbf{n}$ introduced in Section 11.3. For $d = 2$, on the magnetically ordered side ($g < g_c$), the scaling ansatz (11.41) is

$$\chi(k, \omega) = \frac{Z}{T^{(2-\eta)}} \Phi_- \left(\frac{ck}{T}, \frac{\omega}{T}, \frac{\rho_s}{NT} \right) \tag{13.1}$$

where we have set $z = 1$ and used the expression (11.39) for Δ_-, which for $d = 2$ is simply

$$\Delta_- = \rho_s / N \tag{13.2}$$

that is, the $T = 0$ spin stiffness ρ_s is an energy that serves as a measure of the deviation of the magnetically ordered ground state from the quantum critical point; the factor of $1/N$ (13.2) is for future convenience, as ρ_s is naturally of order N in the large- N limit. Clearly ρ_s is defined only for the case of models with a continuous symmetry, and so (13.1) applies only for $N \geq 2$. For $g > g_c$ we have

$$\chi(k,\omega) = \frac{Z}{T^{(2-\eta)}}\Phi_+\left(\frac{ck}{T}, \frac{\omega}{T}, \frac{\Delta_+}{T}\right), \tag{13.3}$$

characterizing the nonzero-temperature behavior on the quantum paramagnetic side for all N.

We begin in Section 13.1 by treating the low- T region on the magnetically ordered side of the $d = 2$ phase diagram in Fig. 11.2; note that in this figure the magnetic longrange order disappears at any nonzero T. This is shown below to happen for all $N \geq 3$, and we only consider these cases. Section 13.2 then considers dynamical properties of the continuum high- T and quantum-paramagnetic low- T regions of Figs. 11.2 and 11.3 and describes the structure of the scaling function in (13.3); in principle, these results apply for all N.

20.4.1 13.1 Low T on the magnetically ordered side, $T \ll \rho_s$

As noted above, we only consider the case where magnetic order disappears at any nonzero T, and this happens (as shown below) for all $N \geq 3$. Recall that the quantum Ising chain, considered in Chapter 10, also had the feature of losing magnetic order at any nonzero T (compare the phase diagrams in Figs. 10.2 and 11.2). We find here that the static and dynamic properties of the $d = 2N \geq 3$ rotor models in this low- T region are very similar to those discussed earlier for the corresponding region of the quantum Ising chain in Section 10.4.1. However, our analysis uses techniques that are very similar to those developed earlier in the "classical wave" description of the high- T region of the $d = 1$ rotor model in Section 12.3. The reader is urged to review these sections before proceeding.

The key property of this region is the very large value of the correlation length, obtained earlier in (11.64) in the large- N limit:

$$\xi_c \sim (c/T)\exp(2\pi\rho_s/NT) \tag{13.4}$$

We can use an argument similar to that following (12.31) for the $d = 1$ model, to establish the effective classical wave behavior of the system in this region; indeed the subscript c in (13.4) anticipates this. The typical wave excitations of the $\mathbf{n}$ field will have an energy $\sim c\xi_c^{-1}$ and hence a thermal occupation number

$$\frac{1}{e^{c\xi_c^{-1}}/T - 1} \approx \frac{T}{c\xi_c^{-1}} \approx \exp\left(\frac{2\pi\rho_s}{NT}\right) \gg 1. \tag{13.5}$$

Therefore, as in Section 12.3, we can treat these waves classically. Note that the classical thermal fluctuations are exponentially preferred, unlike the much weaker logarithmic preference in Section 12.3. The exponential preference is similar to that found for the quantum Ising chain in Section 10.4.1, although there the reason was the energy gap toward creation of domain walls.

This low- T region was studied in the influential paper of Chakravarty, Halperin, and Nelson [75], where they called it "renormalized classical," as seems natural from the reasoning above. We have not used this name here to prevent confusion with other types of effectively classical behavior that appear in different regions of the phase diagram.

As in the Ising case, we can expect that static and dynamic correlations obey a reduced scaling form of two arguments. The analog of the expression (10.72) turns out to be

$$C(x,t) = N_0^2\left(\frac{T}{\rho_s}\right)^{\frac{(N-1)}{(N-2)}}\Phi_c\left(\frac{x}{\xi_c}, \frac{t}{\tau_\varphi}\right), \tag{13.6}$$

where N_0 is the ground state ordered moment, Φ_c is a completely universal function to be determined by some effective classical model, and, as before, τ_φ is a characteristic phase coherence time, which is determined below. Unlike the Ising case, it is not possible to determine Φ_c exactly, although most of its qualitative properties can be described. There is an additional prefactor of a power of T/ρ_s in (13.6) that is not present in (10.72); note that this is a rather weak prefactor on the scale of ξ_c as $\ln \xi_c \sim \rho_s/T$. As we discuss below, its origin is in the "wavefunction renormalization" of the $D = 2$ nonlinear σ-model, which also led to the logarithmic prefactor in (12.58) in the classical wave region of the $d = 1$ quantum rotor model. It

is also easy to check from (11.43) that (13.6) is consistent with the global scaling form (13.1). Finally, note that (13.6) is consistent with the large- N result obtained from (11.10), (11.35), and (11.38). Also, by matching scaling forms at $N = \infty$ we obtain the value $\tau_\varphi = \xi_c/c$; however, we had no damping in the dynamic susceptibility (11.10) at $N = \infty$, and so τ_φ cannot even be interpreted as a phase coherence time. We shall find that the value of the phase coherence time at finite N is different: $\tau_\varphi \sim (\rho_s/T)^{1/2}\, \xi_c/c$; this result is actually quite similar to that for the quantum Ising chain, where, in (10.63) and (10.71), we obtained $\tau_\varphi \sim (\Delta/T)^{1/2}\xi_c/c$.

We describe the computation of the exact values of ξ_c and τ_φ in the following subsections. A description of the function Φ_c then follows.

13.1.1 Computation of ξ_c

The exact value of ξ_c, in the limit $T \ll \rho_s$, was obtained by Hasenfratz and Niedermayer [207] building upon foundations laid in [75]. Here we obtain the result by a different method, which has the advantage of connecting with results already obtained for the $d = 1$ case and also allowing for a streamlined discussion of dynamic properties in subsequent subsections.

We begin by precisely defining ξ_c : the definition (13.6) leaves it undefined up to an overall constant, which could be absorbed into a redefinition of Φ_c. It is then clear that demanding

$$\lim_{|\bar{x}|\to\infty} \Phi_c(\bar{x}, 0) \sim \frac{e^{-\bar{x}}}{\sqrt{\bar{x}}} \tag{13.7}$$

fixes ξ_c as the exponential decay rate of the long-distance equal-time correlations. The $\bar{x}$-dependent prefactor in (13.7) is the familiar "Ornstein-Zernicke" form expected in the long-distance decay of a classical, two-dimensional disordered system (the expression (11.21) is of this form in $D = d + 1$ dimensions). The missing coefficient in (13.7) is universal, but its value is not known exactly, although estimates have been made in the $1/N$ expansion [86] and in numerical simulation [75,470].

As in Section 12.3, the inequality (13.5) suggests that we develop an effective action for the $\omega_n = 0$ component of $\mathbf{n}$ to describe its equal-time correlations. A simple argument then suggests the form of the effective action. Recall that we have true long-range order in $\mathbf{n}$ at $T = 0$, and we have denoted the exact spin stiffness of this ordered state as ρ_s (Section 11.2.3). The energy cost of any sufficiently slowly varying static deformation $\mathbf{n}(x)$
can be computed using this stiffness, and so we obtain the following partition function for the equal-time correlations:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\mathbf{n}(x)\delta\left(\mathbf{n}^2 - 1\right) \exp\left(-\frac{\rho_s}{2T}\int d^2x(\nabla\mathbf{n})^2\right) \tag{13.8}$$

This has the same form as the $d = 1$ classical wave model (12.34). The relationship of ρ_s to the couplings in the underlying quantum action (11.4) is not known exactly and in general is quite difficult to determine. At $N = \infty$ we obtained the relationship specified by (11.38) and (11.13). For our purposes here, it is useful to have an expression for ρ_s of the quantum model (11.4) in powers of g. Such an expansion can be obtained by a simple extension of the methods of Section 12.1. We take for $\mathbf{n}_<$in (12.5) an externally imposed, long-wavelength, static deformation of $\mathbf{n}$ and then account for the quantum fluctuations by integrating out π fields at all wavevectors and frequencies at $T = 0$. The energy cost of such a deformation defines ρ_s, and this is obtained by generalization of (12.7):

$$\rho_s = \frac{cN}{g}\left[1 - \frac{(N-2)g}{N}\int^{\Lambda} \frac{d^3p}{(2\pi)^3}\frac{1}{p^2} + \mathcal{O}\left(g^2\right)\right] \tag{13.9}$$

where, as in Section 11.1, $p \equiv (\vec{k}, \omega/c)$, and the nature of the ultraviolet cutoff, Λ, was discussed below (11.4). We do not need to specify the precise form of this cutoff, for the scaling properties of the quantum critical point at $g = g_c$ imply that all observables become cutoff independent once expressed in terms of ρ_s and the ordered moment N_0, in place of the bare couplings in (11.4). Hence we shall really require the inverse of (13.9): a series for g in powers of $1/\rho_s$, which can, of course, be easily generated from (13.9). Note also that the large- N limit of (13.9) is consistent with (11.38) and (11.13).

Having determined ρ_s, let us return to the properties of the effective partition function (13.8) for the static fluctuations for $d = 2$. A little thought exposes a crucial difference from the corresponding model (12.34) for $d = 1$. In the latter case, the continuum theory (12.34) was ultraviolet finite and needed no short-distance regularization, and so the exact correlation length appeared as a coupling constant in (12.34) and completely specified the equal-time correlations of $\mathbf{n}$. In contrast, (13.8) is not well defined as it stands. Indeed, the action (13.8) has precisely the same form as the $d = 1$ quantum rotor model at $T = 0$ studied in Section 12.1, and it was shown there to require some short-distance regularization (see the expression (12.10) for the energy gap). In the present situation, we do not have the luxury of choosing the form of this regularization. The partition function (13.8) is only an effective classical theory and cannot be applied at distances so short that quantum effects become important. In particular, it cannot hold at wavevectors larger than where the energy of a spin wave $\sim ck$ becomes of order T. Thus quantum mechanics acts as an underlying high-momentum regularization of (13.8), at momenta of order $\Lambda_c \sim T/c$. We have added a subscript c to emphasize that this is a cutoff for the classical theory; Λ_c is completely unrelated to the cutoff of the quantum theory, Λ, noted in (13.9). The latter has a nonuniversal nature, while the cutoff at momenta of order Λ_c has a universal form, which is elucidated below.

An important property of the model (13.8) emerged in the renormalization group analysis of Chapter 12. We showed that its long-distance properties did not depend separately upon its coupling ρ_s/T and its cutoff $\sim \Lambda_c$, but only upon a single renormalization group invariant $\Lambda_{\overline{MS}}$. Therefore the central task facing us is determination of a precise expression for $\Lambda_{\overline{MS}}$ as a function of ρ_s/T and the momentum scale T/c. With this at hand, we obtain ξ_c by the analog of the Bethe-ansatz relation [205,206] (12.45)

$$\xi_c^{-1} = \Lambda_{\overline{MS}} \frac{(8/e)^{1/(N-2)}}{\Gamma(1 + 1/(N-2))} \tag{13.10}$$

as the gap of the $d = 1$ quantum model at $T = 0$ becomes the exponential decay rate of correlations of the $d = 2$ classical model (13.8). We could also proceed, in principle, to use (13.8) to determine the entire function $\Phi_c(\bar{x}, 0)$.

One way to determine $\Lambda_{\overline{MS}}$ is to return to the underlying quantum model (11.4) and to directly compute the long-distance form of its equal-time correlators. This gives an expression for ξ_c in terms of c, g, and Λ; re-expressing g in terms of ρ_s using the inverse of (13.9), and matching against (13.10), we could then obtain the needed expression for $\Lambda_{\overline{MS}}$. This is clearly an intractable route, as it involves the physics of (13.8) in its strongcoupling regime. Instead, we use a simple trick that does the matching between the two theories in a weak-coupling regime.

Recall from our discussion in Chapter 12 that the theory (13.8) is strongly coupled at length scales longer than $\Lambda_{\overline{MS}}^{-1}$ and weakly coupled at shorter scales. Clearly, we should do the matching between (13.8) and (11.4) in the latter regime. To do this, imagine restricting the spatial coordinate, x, of both theories to an infinite cylinder of circumference L (the temporal direction of (11.4) remains unchanged). If we choose $L \ll \Lambda_{\overline{MS}}^{-1}$ then we are in the weak-coupling regime, and we can compute properties of both theories using perturbation theory. At the same time, we have to ensure that $L \gg c/T$ so that all length scales are longer than the inverse classical cutoff Λ_c^{-1}, allowing us to remain in the regime of effective classical behavior in model (11.4). Because $\Lambda_{\overline{MS}}^{-1} \sim \xi_c$ is exponentially large in $1/T$, these two conditions are easily compatible. Thus we have modified (13.8) to

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\mathbf{n}(x) \delta\left(\mathbf{n}^2 - 1\right) \exp\left(-\frac{\rho_s}{2T} \int dx_1 \int_0^L dx_2 (\nabla \mathbf{n})^2\right) \tag{13.11}$$

with periodic boundary conditions on $\mathbf{n}$ along the x_2 direction. However, precisely such a model, in the regime $L \ll \Lambda_{\overline{MS}}^{-1}$, was studied in Section 12.3: we simply have to identify x_2 with the imaginary-time direction τ of a fictitious $d = 1$ quantum model, and then L is just its inverse temperature. This model was analyzed by a further dimensional reduction in which we integrate out all modes of $\mathbf{n}$ that have a nonzero wavevector along the x_2 direction, obtaining an effective one-dimensional model:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\mathbf{n}\,(x_1)\, \delta\left(\mathbf{n}^2 - 1\right) \exp\left(-\frac{(N-1)\xi_c(L)}{4} \int dx_1 \left(\partial_{x_1} \mathbf{n}\right)^2\right) \tag{13.12}$$

We have written the coefficient of the gradient coupling in a form such that $\xi_c(L)$ is precisely the correlation length of a two-point $\mathbf{n}$ correlator along the x_1 direction (this follows from (6.45). Indeed, we can read off the value of $\xi_c(L)$ as a function of $\Lambda_{\overline{MS}}$ and L from the result (12.44):

$$\xi_c(L) = \frac{L(N-2)}{\pi(N-1)} \ln\left(\frac{\mathcal{C}}{L\Lambda_{\overline{MS}}}\right) + \cdots \tag{13.13}$$

where $\mathcal{C}$ is the constant defined in (11.61). We expect a universal scaling form $\xi_c(L) = LF(L\Lambda\overline{MS})$ for general L, and (13.13) specifies the leading term in the small- u limit of $F(u)$. The $u \to \infty$ limit is the strong-coupling regime, with $\xi_c \equiv \xi_c(L \to \infty)$ given by the Bethe-ansatz result (13.10).

Let us compute the expression corresponding to (13.13) for the quantum model (11.4). We do this by performing the dimensional reduction to (13.12) in one step, in a perturbation theory in g (i.e. we will integrate out all modes with either a nonzero wavevector in the x_2 direction, or a nonzero frequency in the τ direction, but not both). By a simple generalization of (12.7) or (12.35) to this spacetime geometry, we get

$$\xi_c(L) = \frac{2}{(N-1)}\left[\frac{cNL}{gT} - {\sum_{n,m}}' \int \frac{dk}{2\pi} \frac{(N-2)}{k^2 + (2\pi m/L)^2 + (2\pi nT/c)^2}\right] \tag{13.14}$$

plus corrections of order g, where the prime indicates the sum is over all integers n, m excluding the single point $n = m = 0$. The integral and summation in (13.14) are badly divergent in the ultraviolet. However, expressing g in terms of ρ_s using (13.9) makes the resulting expression free of divergences, as we now show. The basic technical tool is to lift the denominators in the integrands of (13.9) and (13.14) up into exponentials using the simple identity

$$\frac{1}{a} = \int_0^\infty d\lambda e^{-\lambda a} \tag{13.15}$$

Then the combination of (13.14) and (13.9) yields, after a suitable rescaling of λ,

$$\xi_c(L) = \frac{2L\rho_s}{(N-1)T}\left[1 - \frac{(N-2)T}{4\pi\rho_s}\int_0^\infty \frac{d\lambda}{\sqrt{\lambda}}\left(A(\lambda)A\left(\lambda v^2\right) - 1 - \frac{1}{\lambda v}\right)\right] \tag{13.16}$$

where $v = TL/c$ and the function $A(y)$ was defined in (6.30). By simple use of the identity (6.42) and (6.30) it is easy to show that the λ integral in (13.16) is convergent. As noted earlier, we are interested in the classical regime $L \gg c/T$ and therefore in the $v \to \infty$ limit of the integral in (13.16). It is not difficult to show that the integral $\sim \ln(v)$ in this limit; we determined the additive constant associated with this logarithm numerically and found

$$\xi_c(L) = \frac{2L\rho_s}{(N-1)T}\left[1 - \frac{(N-2)T}{2\pi\rho_s}\ln\left(\frac{LT}{\mathcal{C}c}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{T}{\rho_s}\right)^2\right] \tag{13.17}$$

where the constant $\mathcal{C}$ (given in (11.61), was again found to appear.

We are now prepared to perform the matching between the two approaches to computing $\xi_c(L)$. Comparing (13.13) and (13.17) we find that the L dependencies are consistent, as required, and that

$$\Lambda_{\overline{MS}} = \frac{T}{c}\exp\left(-\frac{2\pi\rho_s}{(N-2)T}\right) \tag{13.18}$$

This is the result to one-loop order. It is possible to improve this result to two-loop order by using the relationship (12.43) between $\Lambda_{\overline{MS}}$ and the coupling g_R at an arbitrary scale μ. Matching (13.18) with (12.43) by choosing $\mu = T/c\,(\sim \Lambda_c)$ we find that

$$\frac{1}{g_R(T/c)} = \frac{\rho_s}{NT} + \frac{(N-2)}{4\pi N}\ln\mathcal{C} + \mathcal{O}\left(\frac{T}{\rho_s}\right) \tag{13.19}$$

Inserting this back into (12.43), we obtain the final result [207]

$$\Lambda_{\overline{MS}} = \frac{T}{c}\left(\frac{2\pi\rho_s}{(N-2)T}\right)^{1/(N-2)} \exp\left(-\frac{2\pi\rho_s}{(N-2)T}\right)\left[1+\mathcal{O}\left(\frac{T}{\rho_s}\right)\right] \tag{13.20}$$

Combined with (13.10), we have the promised exact result for ξ_c.

13.1.2 Computation of τ_φ

We follow the same strategy employed in Section 13.1.1 for ξ_c. We extend to dynamical properties the static mapping of the model (11.4) on a cylinder of circumference L, $c/T \ll L \ll \Lambda_{\overline{MS}}^{-1}$, onto the effective one-dimensional classical rotor model. By exactly the same arguments as those leading to (12.51), we have to supplement the partition function (13.12) by an additional kinetic energy term for the classical rotors. We therefore consider

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \int \mathcal{D}\mathbf{n}\,(x_1)\,\mathcal{D}\mathbf{L}\,(x_1)\,\delta\left(\mathbf{n}^2-1\right)\delta(\mathbf{L}\cdot\mathbf{n})\exp\left(-\frac{\mathcal{H}_c}{T}\right)\\ \mathcal{H}_c &= \frac{1}{2T}\int dx_1\left[\frac{(N-1)T\xi_c(L)}{2}\left(\frac{d\mathbf{n}}{dx_1}\right)^2+\frac{1}{L\chi_{u\perp}(L)}\mathbf{L}^2\right]\end{aligned} \tag{13.21}$$

where $L\chi_{u\perp}(L)$ is the uniform susceptibility per unit length of the model (11.4) on a cylinder of circumference L. The equations of motion of this one-dimensional classical rotor model follow from the Poisson brackets (12.54). The structure of these was analyzed in Section 12.3, and by (12.59) they imply a characteristic time

$$\tau_\varphi(L) \sim \left(\frac{\xi_c(L)L\chi_{u\perp}(L)}{T}\right)^{1/2} \tag{13.22}$$

The value of $\tau_\varphi(L)$ is undetermined up to an overall constant, which we will choose later at our convenience.

It remains to compute $\chi_{u\perp}(L)$, and then to use scaling arguments to extrapolate perturbative results from the regime $L\Lambda_{\overline{MS}} \to 0$ to the required $L\Lambda_{\overline{MS}} \to \infty$.

The uniform susceptibility follows from a straightforward generalization of (12.48) to the present geometry. We obtain after a rotational average of the two terms in (12.48):

$$\begin{aligned}\chi_{u\perp}(L) = \frac{N}{cg}\Bigg[1 &- \frac{(N-2)g}{cN}\frac{T}{L}\sum_{\omega_n\neq 0}\sum_m\int\frac{dk}{2\pi}\frac{1}{k^2+(2\pi m/L)^2+(\omega_n/c)^2}\\ &+\frac{(N-2)g}{cN}\frac{T}{L}\sum_{\omega_n\neq 0}\sum_m\int\frac{dk}{2\pi}\frac{k^2+(2\pi m/L)^2-(\omega_n/c)^2}{\left(k^2+(2\pi m/L)^2+(\omega_n/c)^2\right)^2}\Bigg].\end{aligned} \tag{13.23}$$

We can eliminate g in favor of ρ_s using (13.9) and obtain an expression for $\chi_{u\perp}$ in terms of ρ_s, c, T, and L. This expression can then be analyzed in a manner very similar to that used for (13.14) and (13.16). We will not describe the details of this but simply note that an important difference emerges from the structure of the earlier result (13.17): we find that there are no singular logarithmic terms in $\chi_u \perp (L)$ in the limit $TL/c \to \infty$. The dependence on TL/c is exponentially small in this limit, and we can therefore explicitly take the $L \to \infty$ limit already in the expression (13.23), by converting the summation over m into an integral. Taking this limit, and carrying out the summation over ω_n, we get

$$\begin{aligned}\chi_{u\perp}(L) =& \frac{\rho_s}{c^2} - (N-2)\int\frac{d^2k}{(2\pi)^2}\left(\frac{1}{ck}\frac{1}{(e^{ck/T}-1)}-\frac{T}{c^2k^2}\right)\\ &+(N-2)\int\frac{d^2k}{(2\pi)^2}\left(\frac{1}{4T\sinh^2(ck/2T)}-\frac{T}{c^2k^2}\right)\end{aligned} \tag{13.24}$$

The two integrals in (13.24) are individually logarithmically divergent, but the combination is finite. This is a verification that the $L \to \infty$ limit was smooth, and that unlike (13.17), it was not necessary to keep L finite to obtain a finite answer. We can easily carry out the integral over the difference of the integrands in (13.24) and obtain a result $\chi_{u\perp}(L)$ that is independent of L to the accuracy we need:

$$\chi_{u\perp}(L) = \frac{\rho_s}{c^2}\left[1 + \frac{(N-2)T}{2\pi\rho_s} + \mathcal{O}\left(\frac{T}{\rho_s}\right)^2\right] \tag{13.25}$$

Note that, combined with $\chi_u = (2/N)\chi_{u\perp}$, this result agrees with our earlier large- N result (11.65).

We have assembled all the ingredients necessary to estimate τ_φ. Inserting the results (13.13) and (13.25) into (13.22) we get (ignoring numerical prefactors)

$$\tau_\varphi(L) \sim \left(\frac{\rho_s}{T}\right)^{1/2} \frac{L}{c}\left[\ln\left(\frac{\mathcal{C}}{L\Lambda_{\overline{MS}}}\right)\right]^{1/2} \tag{13.26}$$

for small $L\Lambda_{\overline{MS}}$.

As the final step, we have to extrapolate the result (13.26) from $L\Lambda_{\overline{MS}} \to 0$ to $L\Lambda_{\overline{MS}} \to \infty$. This can be done by a relatively straightforward scaling argument. The phase relaxation time $\tau_\varphi(L)$ is expected to be given by a natural time scale times a dimensionless function of the ratio of the system width L to the only scale, $\Lambda_{\overline{MS}}^{-1}$, that characterized the twodimensional nonlinear sigma model (13.11); in other words we expect

$$\tau_\varphi = \frac{AL}{c} G\left(L\Lambda_{\overline{MS}}\right) \tag{13.27}$$

where A is some prefactor and G is a universal scaling function. Clearly (13.26) is of this form, and the comparison allows us to fix the value of A. In the limit $L\Lambda_{\overline{MS}} \to \infty$ we expect $\tau_\varphi(L)$ to become independent of the system width L, and therefore we must have $G(u \to \infty) \sim 1/u$. Using this, we get our desired final result for $\tau_\varphi \equiv \tau_\varphi(L \to \infty)$ [75]:

$$\begin{aligned}\tau_\varphi &\sim \left(\frac{\rho_s}{T}\right)^{1/2} \frac{\Lambda_{\overline{MS}}^{-1}}{c} \\ &= \left(\frac{\rho_s}{T}\right)^{1/2} \frac{\xi_c}{c}\end{aligned} \tag{13.28}$$

in the last step we have arbitrarily chosen the prefactor and the relationship holds as an equality. This is the promised result for τ_φ. As we noted earlier, this result has an interesting similarity to that obtained in the corresponding low- T region of the quantum Ising chain in Section 10.4.1; there we found in (10.63) and (10.71) that $\tau_\varphi \sim (\Delta/T)^{1/2}\xi_c/c$.

13.1.3 Structure of correlations

We turn to a discussion of the structure of the reduced classical scaling function Φ_c in (13.6).

Equal-time correlations

For the equal-time case, $t = 0$, it is possible to make exact analytic statements in certain asymptotic limits, which we now discuss (the full functional form of $\Phi_c(\bar{x}, 0)$ can be obtained in a $1/N$ expansion, as discussed in [86]). We have already noted the longdistance form in (13.7). We now discuss the behavior as $\bar{x} \to 0$. As we are restricting ourselves to the classical regime, we do not want to examine distances shorter than the thermal de Broglie wavelength of the spin waves - we are therefore examining the regime $c/T \ll x \ll \xi_c$. The overall dependence upon x in this regime follows immediately from the homogeneity relation (12.40); indeed by the precise analog of the argument used to obtain (12.58), but using distances rather than energies, we have

$$C(x,0) \sim \left[\ln\left(\xi_c/x\right)\right]^{(N-1)/(N-2)}, \quad c/T \ll x \ll \xi_c. \tag{13.29}$$

We can also precisely fix the prefactor of the term in (13.29) by a simple argument. At the lower boundary, $x \sim c/T$ thermal fluctuations are no longer important, and the model crosses over into its quantum fluctuation-dominated ground state correlations. Because the ground state is ordered, the correlations are very simple: we must have $C(x,0) = N_0^2/N$ for $x \sim c/T$ (the factor of N comes from the average over all orientations of the ground state magnetization). Demanding that (13.29) match smoothly with this criterion, using the value $\xi_c \sim \Lambda_{\overline{MS}}^{-1}$ in (13.20), and working to leading order in T/ρ_s, we find that the prefactor of the logarithm in (13.29) is uniquely determined. The resulting dependence of $C(x,0)$ obeys the scaling form (13.6) (indeed, it requires the prefactor of $(T/\rho_s)^{(N-1)/(N-2)}$ in (13.6), and this is the reason for its presence) and gives us the small $\bar{x} = x/\xi_c$ limit of the scaling function:

$$\Phi_c(\bar{x} \ll 1, 0) = \frac{1}{N}\left[\frac{(N-2)}{2\pi}\ln(1/\bar{x})\right]^{\frac{(N-1)}{(N-2)}} \tag{13.30}$$

It is also useful to present these results in momentum space, in terms of the equal-time structure factor $S(k)$ defined in (10.5):

$$S(k) = \int d^2x e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} C(x,0) \tag{13.31}$$

For small k, the scaling form (13.6) implies that

$$S(0) \sim N_0^2 \xi_c^2 \left(\frac{T}{\rho_s}\right)^{\frac{(N-1)}{(N-2)}} \tag{13.32}$$

where the missing coefficient is a universal number given by the spatial integral of Φ_c at $t = 0$ (its numerical estimate [515] for $N = 3$ is ≈ 1.06). For larger k, we Fourier transform (13.30) and find that for $k\xi_c \gg 1$, but $ck \ll T$[75, 86],

$$S(k) = \left(\frac{N-1}{N}\right)\frac{TN_0^2}{\rho_s k^2}\left[\frac{(N-2)T}{2\pi\rho_s}\ln\left(k\xi_c\right)\right]^{1/(N-2)}. \tag{13.33}$$

Note that for $k \sim c/T$, the term in the square brackets evaluates to $1 + \mathcal{O}\left(T/\rho_s\right)$, and so

$$S(k) = \left[\frac{N-1}{N}\right]\frac{TN_0^2}{\rho_s k^2}, \quad k \sim c/T \tag{13.34}$$

This can be understood in terms of the response (8.19), with an additional factor of $(N-1)/N$ representing the fact that this response appears only in $N-1$ directions transverse to the local ordered state.

It is instructive at this point to assemble all the known results for the equal-time correlator $C(x,0)$ in the present low- T region, $T \ll \rho_s$. We have

$$C(x,0) = \begin{cases} a_1 N_0^2 \left[\frac{c}{\rho_s x}\right]^{1+\eta}, & x \ll \frac{c}{\rho_s}, \\ \frac{N_0^2}{N}, & \frac{c}{\rho_s} \ll x \ll \frac{c}{T}, \\ \frac{N_0^2}{N}\left[\frac{(N-2)T}{2\pi\rho_s}\ln\left(\xi_c/x\right)\right]^{(N-1)/(N-2)}, & \frac{c}{T} \ll x \ll \xi_c, \\ a_2 N_0^2 \left(\frac{T}{\rho_s}\right)^{(N-1)/(N-2)} \frac{e^{-x/\xi_c}}{\sqrt{x/\xi_c}}, & \xi_c \ll x, \end{cases} \tag{13.35}$$

where a_1, a_2 are universal constants known only via $1/N$ expansion or numerical simulations. It is reassuring to note that all four asymptotic forms in (13.35) are perfectly compatible at the boundaries of their regions of applicability. The first result in (13.35) follows from a Fourier transform of (11.28), combined with prefactor constraints implied by (11.41), (11.43), and (11.39). In this region the correlations are those of the $T = 0$ quantum critical point at $g = g_c$, and the η is the anomalous dimension of the ($2+1$)-dimensional theory.

The region $c/\rho_s \ll x \ll c/T$ is where the system appears to have the long-range order of the $g < g_c$ ground state (thermal fluctuations have not yet become apparent). A $T = 0$ quantum analysis of (11.4) is required to describe the crossover between these first two regimes. Finally, the last two regimes in (13.35) are those discussed in the present section and are contained in the reduced classical scaling function Φ_c.

Dynamic correlations

Let us turn to unequal-time correlations. A reasonable picture has been obtained through numerical simulations, combined with scaling arguments and matched to limiting weakcoupling regimes [515,516]; these results are also supported by other analytic approaches [75,86,176]. By arguments similar to those in Section 12.3.3, the dynamics can be mapped onto the obvious two-dimensional generalization of the classical nonlinear wave problem defined by (12.51) and (12.55). This is a problem of classical rotors with orientation $\mathbf{n}(x,t)$ and angular momentum $\mathbf{L}(x,t)$. The equal-time correlations of $\mathbf{n}$, as already discussed, are given by the classical partition function (13.8). Those of $\mathbf{L}$ are defined, as in (12.51), by the kinetic energy term $\mathbf{L}^2/(2\chi_{u\perp})$ with $\chi_{u\perp}$ given by (13.25). An initial condition is chosen from this ensemble and then evolved deterministically under the equations of motion following from the Poisson brackets (12.54). This classical problem was numerically simulated by Tyc, Halperin, and Chakravarty [515] and we now describe their results.

It is convenient to express the results in terms of the dynamic structure factor $S(k,\omega)$ defined by (10.4). As in (10.78) and (12.62), we can incorporate the already determined information on the equal-time correlations and the scaling form (13.6) by writing

$$\frac{2T}{\omega}\,\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega) = S(k,\omega) = S(k)\tau_\varphi \Phi_{\mathrm{Sc}}\left(k\xi_c, \omega\tau_\varphi\right) \tag{13.36}$$

where the first relation is the classical fluctuation-dissipation theorem (10.75), and the universal scaling function Φ_{Sc} is an even function of frequency and has a unit integral of frequency, as in (10.79). The function Φ_{Sc} was determined numerically by Tyc, Halperin, and Chakravarty [515]. They found that over a wide range of frequency and wavevectors, the frequency dependence of the results could be described by the simple functional form

$$\Phi_{\mathrm{Sc}}(\bar{k},\bar{\omega}) = \frac{\gamma(\bar{k})}{(\bar{\omega}-v(\bar{k}))^2+\gamma^2(\bar{k})} + \frac{\gamma(\bar{k})}{(\bar{\omega}+v(\bar{k}))^2+\gamma^2(\bar{k})}, \tag{13.37}$$

where $\nu(\bar{k})$ and $\gamma(\bar{k})$ are functions of a wavevector that were determined numerically. This dynamic response consists of a peak at a spin-wave (rescaled) frequency $v(\bar{k})$ with a damping rate $\gamma(\bar{k})$.

For small $\bar{k}$, a best fit was obtained with a $\nu(\bar{k}) \to 0$ as $\bar{k} \to 0$, while $\gamma(\bar{k})$ approached a nonzero constant. Hence the spin waves are overdamped for $k\xi_c \ll 1$, and the dynamics is purely relaxational. There is no analog of the nonzero-frequency "shoulder" found in Fig. 12.4 for the classical wave dynamics for $d = 1$. Thus amplitude fluctuations are weaker for $d = 2$, and the relaxation is better considered as arising from angular fluctuations about an ordered state. This is physically sensible as it indicates that the $\mathbf{n}$ field is "more ordered" in the present $d = 2$, low- T region than it was in the $d = 1$ high- T region of Section 12.3.

For large $\bar{k}$ (more precisely, for $k\xi_c \gg 1$ and $ck/T \ll 1$) we expect that the system should cross over into the $T = 0$ spin-wave spectrum at $\omega = ck$. Using the values of ξ_c in (13.20), and that of τ_φ in (13.28), it is easy to see that this is consistent with the dimensionless frequency $\bar{\omega} = \nu(\bar{k})$ for $T \ll \rho_s$ only if

$$v(\bar{k} \to \infty) = \bar{k}\left[\frac{(N-2)}{2\pi}\ln\bar{k}\right]^{1/2} \tag{13.38}$$

The large- $\bar{k}$ limit of the damping $\gamma(\bar{k})$ was examined in a self-consistent perturbation theory in [516] and it was found to be only logarithmically smaller than $\nu(\bar{k})$.

20.4.2 13.2 Dynamics of the quantum paramagnetic and high- T regions

We turn to the dynamical properties of the remaining two universal regions in Figs. 11.2 and 11.3. There is no signature of the ordered state in these regions at any length or time scale. Instead, the basic physics is of the critical ground state or of the quantum paramagnet eventually losing phase coherence at times longer than τ_φ, owing to the thermal effects. The qualitative nature of all the physics turns out not to be particularly sensitive to the precise value of N, and all of our results below apply to all N, including the cases $N = 1, 2$, which were excluded in the low- T discussion of Section 13.1. Indeed, the physical phenomena also turn out to be essentially identical to those in the corresponding regions of the $d = 1, N = 1$ quantum Ising chain, which were discussed in Sections 10.4.2 and 10.4.3. The dynamical properties of this latter model were summarized in Fig. 10.12, and the "high- T " and "low- T (quantum paramagnetic)" portions of this figure apply unchanged to the $d = 2$ models of interest here for all N. Exact dynamic response functions were obtained in Sections 10.4.2 and 10.4.3 for all the distinct dynamical regimes of the quantum Ising chain. The same response functions of the $d = 2$ models have a very similar form, but it is no longer possible to obtain exact results. In this section, we demonstrate how this structure emerges at first order in $1/N$. However, as we noted at the beginning of this chapter, the $1/N$ expansion breaks down at very low frequencies, and for this regime we provide an alternative approach in Section 14.3. In a sense, the purpose of this section is somewhat technical. The basic physical concepts are perhaps better appreciated in the simpler, and exact, discussion of Sections 5.2, 10.4.2, and 10.4.3, which the reader is urged to review.

We also note that the computations for $d = 1$ in Chapters 10 and 12, and for $d = 2$ here, treat interactions in opposing limits. In the $N = \infty, d = 2$ results of Chapter 11 we found a description in terms of N noninteracting massive particles with a self-consistently determined temperature-dependent energy gap; at first order in $1/N$ we find that these particles weakly scatter off each other with a T matrix that is of order $1/N$. In contrast, the collisions of the excitations for $d = 1$ are described by the S matrices (5.14), (12.13), describing full reflection of particles with a phase shift of π, and these are as far as one can get from the free-particle result $S = 1$, while being consistent with unitarity; the $d = 1$ case is therefore properly considered as a strong scattering limit. The qualitative similarity in $\chi(k, \omega)$ of the weak-coupling results below and the earlier strong-coupling results for $d = 1$ is reassuring and indicates that we have correctly understood the physics.

We begin by setting up the mechanics of the $1/N$ expansion for the dynamic susceptibility. The $N = \infty$ result was given in (11.10). At order $1/N$, it is necessary to include fluctuations in the λ field about the saddle point of (11.8), which is determined by the solution of (11.9). We insert a source term in the original action (11.6) for $\mathbf{n}$ and then expand the modified (11.8) up to cubic order in the deviation of λ about its saddle point (all higher order terms can be dropped at this order in $1/N$). The term purely quadratic in λ defines a propagator for the λ fluctuations, the structure of which is discussed in some detail below. We integrate out the λ fluctuations to order $1/N$, and this leads to the corrections to the $\mathbf{n}$ field correlator, $\chi(k, \omega)$, shown schematically in Fig. 13.2. This leads finally to the following expression for $\chi(k, \omega)$, which replaces (11.10) at order $1/N$ [86] (the reader can also consult [29,504] for more explicit details on the mechanics of computing $1/N$ corrections for related models):

$$\chi(k, \omega) = \frac{cg/N}{c^2k^2 - (\omega + i\epsilon)^2 + m^2 + \Sigma(k, \omega)} \tag{13.39}$$

where the self-energy Σ is given by

$$\Sigma(k, \omega_n) = \tilde{\Sigma}(k, \omega_n) - \frac{1}{\Pi(0, 0)} T \sum_{\epsilon_n} \int \frac{d^2q}{4\pi^2} G_0^2(q, \epsilon_n) \tilde{\Sigma}(q, \epsilon_n) \tag{13.40}$$

the two terms representing the contributions of the two graphs in Fig. 13.2; these graphs should be compared with the discussion in Section 7.2.1 and the perturbative expression

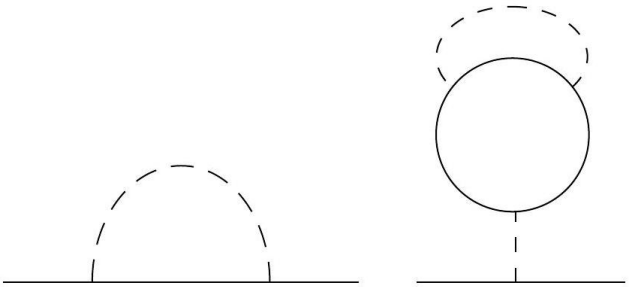


Fig. 13.2 Feynman diagrams which contribute to the self-energy of $\mathbf{n}$ at order $1/N$. The $\mathbf{n}$ propagator is a straight line, while the λ propagator, $1/\Pi$, is a dashed line.

(4.35). The frequency- and momentum-dependent contribution to the self-energy is $\tilde{\Sigma}$, which is given by

$$\tilde{\Sigma}\left(k,\omega_n\right)=\frac{2}{N}T\sum_{\epsilon_n}\int\frac{d^2q}{4\pi^2}\frac{G_0\left(\vec{k}+\vec{q},\omega_n+\epsilon_n\right)-G_0\left(q,i\epsilon_n\right)}{\Pi(q,\epsilon)}, \tag{13.41}$$

with $1/\Pi$ the propagator of the λ field,

$$\Pi\left(q,\epsilon_n\right)=T\sum_{\Omega_n}\int\frac{d^2q_1}{4\pi^2}G_0\left(\vec{q}+\vec{q}_1,\epsilon_n+\Omega_n\right)G_0\left(q_1,\Omega_n\right) \tag{13.42}$$

and with G_0 proportional to the susceptibility of $\mathbf{n}$ at $N=\infty$,

$$G_0\left(k,\omega_n\right)\equiv\frac{1}{c^2k^2+\omega_n^2+m^2} \tag{13.43}$$

The "mass" m in the propagators is the saddle-point value of the λ field, which was determined earlier in (11.53) to be

$$m=2T\ln\left(\frac{e^{\Delta_+/2T}+\left(4+e^{\Delta_+/T}\right)^{1/2}}{2}\right)+\mathcal{O}(1/N), \tag{13.44}$$

where, as usual, Δ_+represents the gap of the quantum-paramagnetic ground state. We also recall the important limiting forms, $m=\Delta_+$for $T\ll\Delta_+$(11.57) and $m=2\ln((\sqrt{5}+1)/2)T$ for $T\gg\Delta_+$(11.59). The value of m we are using in (13.44) is actually precisely the same as in the $N=\infty$ expression (11.53), when expressed in terms of the bare coupling constant g. The $1/N$ correction in (13.44) represents the change necessary because of the new value of the ground state energy gap Δ_+at this order. At $N=\infty$, the gap $\Delta_+$was related to the bare coupling constant g in (11.15) and (11.17). The $1/N$ correction to the value of $\Delta_+$is obtained by solving the following equation for the location of the pole in the zero momentum $\mathbf{n}$ propagator in (13.39) at $T=0$:

$$m^2-\Delta_+^2+\Sigma\left(0,\omega=\Delta_+\right). \tag{13.45}$$

The equation relating $\Delta_+$and the coupling g must then be inverted to express g in terms of $\Delta_+$and the result inserted into the expression for m. This leads to the corrections at order $1/N$ in the expression (13.44), and these are crucial in obtaining universal answers for the physical response function $\chi(k,\omega)$.

We study the properties of (13.39) at $T=0$ in Section 13.2.1 and at nonzero temperatures in Section 13.2.2.

13.2.1 Zero temperature

The propagator of the λ field in (13.42) can be evaluated in closed form at $T=0$. We find

$$\Pi(q,\omega)=\frac{1}{4\pi c^2\sqrt{c^2q^2-(\omega+i\epsilon)^2}}\tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{c^2q^2-(\omega+i\epsilon)^2}}{2\Delta_+}\right). \tag{13.46}$$

Note that Π is purely real for $|\omega| < \left(c^2q^2 + 4\Delta_+^2\right)^{1/2}$ but acquires an imaginary part for larger $|\omega|$. The threshold corresponds to the minimum energy required to create two particles with total momentum q, in agreement with the expression (13.42) for Π as a twoparticle propagator. We can insert (13.46) into (13.41) and determine the self-energy Σ. It is simpler to first consider only its imaginary part. This is obtained by using a spectral representation for $\mathrm{Im}(1/\Pi)$ and evaluating the summation over ϵ_n in the limit of zero T; taking the imaginary part of the result we obtain

$$\mathrm{Im}\,\Sigma(k,\omega) = \frac{1}{2\pi^2 N}\int \frac{d^2q}{\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}}\int_0^\infty d\Omega\,\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\Pi(q,\Omega)}\right)\delta\left(\omega - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \Omega\right) \tag{13.47}$$

for $\omega > 0$ (for $\omega < 0$ we use the fact that $\mathrm{Im}\,\Sigma(k,\omega)$ is an odd function of ω), with

$$\varepsilon_{\vec{q}} \equiv \sqrt{c^2q^2 + \Delta_+^2} \tag{13.48}$$

the energy spectrum of the quasiparticle. Actually, there is a little subtlety in obtaining (13.47) that we have glossed over: for large $\Omega, \mathrm{Im}(1/\Pi(q,\Omega)) \sim \Omega$, and so its KramersKronig transform is not well defined. This issue is discussed more carefully in [86], and it is shown there that for the imaginary part of Σ, the naive result obtained by simply ignoring this potential divergence is in fact correct. Now, the relativistic invariance of the $T = 0$ theory implies that (13.47) is a function only of $c^2k^2 - \omega^2$, and so its general form can be deduced by evaluating it at $k = 0$. For this case, the q integral can be performed, and then changing variables from Ω to y with $y^2 = 2\omega\Omega - \omega^2 + \Delta_+^2$, we get our final expression for $\mathrm{Im}\,\Sigma$:

$$\begin{aligned}\mathrm{Im}\,\Sigma(k,\omega) = -\frac{4\pi}{N\sqrt{\omega^2 - c^2k^2}}&\int_{2\Delta_+}^{\sqrt{\omega^2-c^2k^2}-\Delta_+} dy y^2 \\ &\times\left[\pi^2 + \ln^2\left(\left(y + 2\Delta_+\right)/\left(y - \Delta_+\right)\right)\right]^{-1}\end{aligned} \tag{13.49}$$

for $\omega^2 > c^2k^2 + 9\Delta_+^2$, and $\mathrm{Im}\,\Sigma$ is zero otherwise. Thus we have a threshold at the creation of three particles, above which $\mathrm{Im}\,\Sigma$ is nonzero: the $\mathrm{O}(N)$ symmetry of the model only allows the N-fold degenerate particle with momentum k and energy ω to decay into a three-particle continuum if its energy is sufficiently large. We also note here the behavior of (13.49) for $\omega^2 - c^2k^2 \gg \Delta_+^2$:

$$\mathrm{Im}\,\Sigma(k,\omega) = -\frac{\pi\eta}{2}\left(\omega^2 - c^2k^2\right) \tag{13.50}$$

where η is

$$\eta = \frac{8}{3\pi^2 N} \tag{13.51}$$

In fact, η is precisely the same critical exponent that appeared in (11.28), as becomes clear from the discussion below.

Inserting (13.49) into (13.39), we see that the resulting structure in $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)$ is identical to that discussed in Section 7.2.1 and in Section 10.4.2 for the quantum Ising chain. Near the quasiparticle energy $\omega = \varepsilon_k, \Sigma$ is purely real, there is no broadening of the quasiparticle spectral weight, and it remains a pure delta function. The real part of Σ does
contribute a shift in the position of the pole, but this was already accounted for by our defining Δ_+as the exact $T = 0$ energy gap in (13.45). The next nonzero spectral weight in χ arises at the three-particle threshold from the imaginary part of Σ discussed above, and also mentioned in (7.27). At next order in $1/N$ we will also find a threshold at $5\Delta_+$ and so on.

Let us return to the quasiparticle pole and consider the value of its residue at order $1/N$. For this we have to evaluate Σ at the pole position. This is most conveniently done by initially going to imaginary frequencies and explicitly using the relativistic invariance of the theory. In fact, if we define $K = \left(k^2 + \omega_n^2/c^2\right)^{1/2}$, the relativistic invariance implies that Σ is a function only of K. By an angular average of (13.41) in three-dimensional Euclidean spacetime, this function can be reduced to a one-dimensional integral

$$\Sigma(K) = \frac{1}{2\pi^2 cN} \int_0^\Lambda \frac{Q^2 dQ}{\Pi(Q)} \left[\frac{1}{2KQ} \ln \left(\frac{(K+Q)^2 + \Delta_+^2}{(P-Q)^2 + \Delta_+^2} \right) - \frac{2}{Q^2 + \Delta_+^2} \right], \tag{13.52}$$

where $\Pi(Q)$ is the relativistically invariant, imaginary frequency form of (13.46). A simple analysis shows that the integral is logarithmically divergent at large Q, and so we have introduced a relativistically invariant hard cutoff at momentum Λ; the same cutoff appears in other intermediate expressions below, but our final, universal, results are cutoff independent. Now, from (13.39), the quasiparticle residue $\mathcal{A}$ is given by

$$\mathcal{A} = \frac{cg}{N} \left(1 - \frac{d\Sigma\left(K^2 = -\Delta_+^2\right)}{dK^2} \right), \tag{13.53}$$

that is, we have to evaluate (13.52) and its derivatives at an imaginary $K = i\Delta_+$; this is quite easily done inside the integral in (13.52), and after a numerical evaluation of the resulting integrand we find

$$\mathcal{A} = \frac{cg}{N} \left(1 - \eta \ln \left(\frac{\Lambda}{\Delta_+} \right) + \frac{\mathcal{X}}{N} \right), \tag{13.54}$$

with the constant $\mathcal{X} = 0.481740823\ldots$, where the same η defined in (13.51) makes an appearance, and where we have omitted terms of order Δ_+/Λ, which can be neglected in the limit $\Lambda \to \infty$, which will eventually be taken. To order $1/N$, we can rewrite (13.54) as

$$\mathcal{A} = \frac{cg}{N} \left(\frac{\Delta_+}{\Lambda} \right)^\eta \left(1 + \frac{\mathcal{X}}{N} \right), \tag{13.55}$$

which indicates that the quasiparticle residue vanishes as Δ_+^η as the coupling g approaches g_c from above. That this is the correct form follows from the general scaling arguments made earlier in Section 11.2.2, which led to the result (11.27), and cannot be completely justified at any finite order in the $1/N$ expansion. The earlier arguments showed how such power laws appear as a general consequence of the vicinity of the system to a scaleinvariant critical point. The exponents in the power laws can be expanded in powers of $1/N$, and so they are appearing here as logarithms in the computation of observables. We
introduce the constant Z, which is precisely that appearing in the basic scaling form (13.3), by writing

$$\mathcal{A} = Z\Delta_+^\eta \left(1 + \frac{\mathcal{X}}{N} \right), \tag{13.56}$$

so that by (13.55)

$$Z = \left(\frac{cg}{N} \right) \Lambda^{-\eta} \tag{13.57}$$

and (13.56) corresponds to a particular choice of the numerical constant in (11.42). Note that Z is a nonuniversal constant, dependent upon the nature of the cutoff, and it is nonsingular as the coupling g goes through g_c. However, as neither g nor Λ is measurable, we should regard (13.56) as the definition of Z, where it is related to the $T = 0$ observables $\mathcal{A}$ and Δ_+. Indeed (13.56) is the analog of the relation (10.84) for the quantum Ising chain. In a similar manner, Z can also be related to observables of the ordered ground state (as in (10.61) for the Ising chain); we simply quote the result obtained in [86]:

$$\frac{N_0^2}{\rho_s} = Z \left(\frac{\rho_s}{N} \right)^\eta (1 + \eta \ln 16) \tag{13.58}$$

We reiterate that while the relations (13.56) and (13.58) relate Z to ground state observables that vanish in a singular manner at the critical point $g = g_c$, Z itself is nonsingular and finite.

One of the central implications of universal scaling forms like (13.3) is that when the overall scale of the susceptibility χ is expressed in terms of the quasiparticle residue $\mathcal{A}$, or the closely related nonsingular constant Z, the remaining expression becomes universal. In particular, the

cutoff dependence in the self-energy Σ in (13.52) must disappear. Using the value of Z above, we can rewrite (13.39) as

$$\chi(k,\omega) = ZT^{\eta}\left[c^2k^2 - \omega^2 + \lim_{\Lambda\to\infty}\left(m^2 + \Sigma(k,\omega) - \eta\left(c^2k^2-\omega^2\right)\ln\left(\frac{\Lambda}{T}\right)\right)\right]^{-1}. \tag{13.59}$$

Provided the limit above exists, it is then evident that (13.59) is precisely of the scaling form (13.3) and defines the scaling function Φ_+. Conversely we can use the scaling arguments by which (13.3) was derived to argue that the limit must exist; indeed, it is not difficult to show explicitly that the limit exists at this order in $1/N$ at all T. Notice also that the subtraction in Σ affects only its real part, and this is why we saw no divergent terms in the computation earlier of its imaginary part. The constant m^2 has been included within the large- Λ limit because the $\mathcal{O}(1/N)$ corrections in (13.44) are Λ dependent, and these terms are required to obtain a finite limit.

A complete expression for χ at $T = 0$ is now available by combining (13.52) and (13.59). The integral over P cannot be simplified further, but explicit evaluation is however possible in the limit $\Delta_+ \to 0$, which we now consider. We can obtain this limit by approaching the critical point at fixed momenta and frequency, or by examining the large-energy regime $\omega^2 - c^2k^2 \gg \Delta_+$. From the former point of view, we have a picture of $1, 3, 5, \ldots$ particle continua in the spectral weight coming down in energy, and we can ask, what does
their superposed spectral weight look like? From (13.52) and (13.46), we have in the limit $\Delta_+ \to 0$

$$\begin{aligned}
&\lim_{\Lambda\to\infty}\left(\Sigma(K) - \eta\ln\left(\frac{\Lambda}{T}\right)\right) \\
&\quad = \frac{4}{\pi^2 N}\int_0^\infty dQ\left[\frac{Q^2}{K}\ln\left|\frac{K+Q}{K-Q}\right| - 2Q - \frac{2K^2Q}{3\left(Q^2+T^2\right)}\right] \\
&\quad = K^2\left[\eta\ln\left(\frac{T}{K}\right) + \frac{8}{9\pi^2 N}\right]
\end{aligned} \tag{13.60}$$

Taking the imaginary part of (13.60) for real frequencies, we immediately get (13.50) for $\omega > ck$. This explains why we parameterized the spectral weight in terms of the exponent η. Inserting (13.60) into (13.59) we get

$$\chi(k,\omega) = Z\left(1 - \frac{8}{9\pi^2 N}\right)\frac{1}{\left(c^2k^2-\omega^2\right)^{1-\eta/2}} \tag{13.61}$$

Reassuringly T has dropped out. So as we move to the critical point at $T = 0$, the resultant of the superposition of the multiparticle continua is a single critical continuum characterized by the exponent η. This spectral weight has precisely the form sketched in Fig. 10.7 for the Ising chain (the latter model had $\eta = 1/4$). Indeed the entire structure of the $T = 0$ crossover from the quasiparticle pole and multiparticle continua to the critical continuum is essentially identical to that obtained earlier for the Ising model.

13.2.2 Nonzero temperatures

Turning on a nonzero temperature introduces additional thermal damping to the spectral functions computed above, and results in a finite phase coherence time, τ_φ. We find that the structure of these effects is again remarkably similar to those studied earlier for the quantum Ising chain in Sections 10.4.2 and 10.4.3.

First, we note some intermediate steps associated with the mechanics of the computation. We are particularly interested in imaginary parts of Green's functions. From (13.42) we get at $T > 0$

$$\begin{aligned}
\mathrm{Im}(\Pi(q,\omega)) = \int \frac{d^2q_1}{16\pi\varepsilon_{\vec{q}_1+\vec{q}}\varepsilon_{\vec{q}_1}}\Big[&\left|n\left(\varepsilon_{\vec{q}_1+\vec{q}}\right) - n\left(\varepsilon_{\vec{q}_1}\right)\right|\delta\left(\omega - \left|\varepsilon_{\vec{q}_1+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{q}_1}\right|\right) \\
&+ \left(1 + n\left(\varepsilon_{\vec{q}_1+\vec{q}}\right) + n\left(\varepsilon_{\vec{q}_1}\right)\right)\delta\left(\omega - \varepsilon_{\vec{q}_1+\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{q}_1}\right)\Big]
\end{aligned} \tag{13.62}$$

where $n(\varepsilon)$ is the Bose function

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon/T} - 1} \tag{13.63}$$

and the dispersion spectrum $\varepsilon_{\vec{q}}$ is given by

$$\varepsilon_{\vec{q}}^2 = c^2 q^2 + m^2 \tag{13.64}$$

Note that the T dependence of (13.62) arises from two sources: that contained in the Bose function (13.63), reflecting the T-dependent occupation of the modes, and that due to the T dependence of the "mass" m in (13.44), which changes the quasiparticle dispersion. We also need the generalization of (13.47) to finite temperature, where it becomes

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}\Sigma(k,\omega) =& \frac{1}{2\pi^2 N}\int \frac{d^2q}{\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}}\int_0^\infty d\Omega \operatorname{Im}\left(\frac{1}{\Pi(q,\Omega)}\right) \\ & \times \left[\left|n\left(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}\right) - n(\Omega)\right| \delta\left(\omega - \left|\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \Omega\right|\right)\right. \\ & \left. + \left(1 + n\left(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}\right) + n(\Omega)\right)\delta\left(\omega - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - \Omega\right)\right] \end{aligned} \tag{13.65}$$

We first discuss the physical properties of the above results in the limit $T \ll \Delta_+$(i.e. in the low- T regions on the quantum paramagnetic side of Figs. 11.2 and 11.3). In this case, it is easy to see from (13.62) and (13.65) that all effects of temperature are exponentially suppressed (i.e. they are of order $e^{-\Delta_+/T}$ or smaller); also the "mass" $m \approx \Delta_+$ in this region. This is easy to understand since there is a gap $\Delta_+$to all excitations above the ground state, and all thermal effects are exponentially suppressed. One of the most important consequences of a nonzero T is broadening of the quasiparticle pole in $\chi(k,\omega)$. We explicitly describe the nature of this broadening at $k = 0$. The $T = 0$ pole is then at $\omega = \varepsilon_0 = \Delta_+$, and for $\omega \approx \Delta_+$we can write χ as

$$\chi(0,\omega) = \frac{\mathcal{A}}{2\varepsilon_0}\frac{1}{(\varepsilon_0 - \omega - i/\tau_\varphi)} \tag{13.66}$$

where

$$\frac{1}{\tau_\varphi} = -\frac{1}{2\varepsilon_0}\operatorname{Im}\Sigma(0,\varepsilon_0) \tag{13.67}$$

Note the similarity of (13.66) to the Ising chain result (10.89) and the $d = 1$ rotor model result (12.30). As in the previous cases we have chosen to define the inverse phase coherence time, $1/\tau_\varphi$, as the width of the quasiparticle pole. We have included only the T-dependent corrections to $\operatorname{Im}\Sigma$ and neglected those to $\operatorname{Re}\Sigma$. This is because the former are much more important for broadening at $\omega \approx \Delta_+$, whereas the latter contribute only a negligible correction to the overall spectral weight of the quasiparticle feature. Evaluating $1/\tau_\varphi$ from (13.46), (13.62), and (13.65), we find for $T \ll \Delta_+$

$$\frac{1}{\tau_\varphi} = \frac{2\pi T e^{-\Delta_+/T}}{N}\left[1 + 2\int_0^\infty dy \frac{e^{-y}}{\pi^2 + \ln^2(8\Delta_+/Ty)}\right] \tag{13.68}$$

Comparing this with the exact result (10.71) in the corresponding region of the quantum Ising chain (our definition of τ_φ there was slightly different) we see that the T dependence is essentially identical, and only the numerical prefactors differ. The latter need not agree, of course, as we are comparing models in different dimensions, and the prefactor in (13.68), unlike that in (10.71), is not exact and contains only the leading term in a $1/N$ expansion. There is also a subleading term with a $1/\ln^2(\Delta_+/T)$ dependence in (13.68). This logarithm is due to the T-matrix structure of a dilute Bose gas in two dimensions (which the thermally excited quasiparticles form), and its origin will be understood better in Chapters 15 and 16.

Finally, let us turn to the high- T region, $T \gg \Delta_+$. In this case T becomes the most important energy scale and controls the entire structure of the response functions. This is already apparent from the value of m in this limit: from (13.44) we have

$$m = \Theta T \tag{13.69}$$

where $\Theta = 2\ln[(\sqrt{5}+1)/2] \approx 0.962424...$ Thus the two energy scales that determined spectral functions such as (13.62) and (13.65), the mass m and the temperature T in the Bose function, both become of order T. As a result, it is evident by a simple rescaling of the variables of integration in (13.62) that the propagator Π satisfies

$$\Pi(k,\omega) = \frac{1}{T}\Phi_\Pi\left(\frac{ck}{T}, \frac{\omega}{T}\right) \tag{13.70}$$

Determination of the scaling function Π requires complete evaluation of (13.62), and it is not possible to make any further simplifications. We therefore have to resort to numerical computation. In the limit $ck, \omega \gg T$, however, it is clear that Π reduces to the $\Delta_+ = 0$ limit of (13.46). Very similar considerations also apply to the expression for $\mathrm{Im}\,\Sigma$ in (13.65). The case of $\mathrm{Re}\,\Sigma$ is, however, somewhat more subtle. We already saw this in the computation at $T = 0$ where we encountered a logarithmic cutoff dependence. This was cured by expressing χ in terms of the quasiparticle residue $\mathcal{A}$, or the amplitude Z, which led to the result (13.59) with a subtraction that cancelled the cutoff dependence in $\mathrm{Re}\,\Sigma$. Indeed, we can use (13.59) also to evaluate χ for $T > 0$. Precisely the same subtraction is still adequate to cancel the cutoff dependence. The expression for (13.59) has to be evaluated numerically, and we do not present the details of this here; they may be found in [86]. The result satisfies the scaling form (13.3) and yields numerical values for the complex-valued scaling function Φ_+at $\Delta_+/T = 0$.

We show the results of such a numerical evaluation in Fig. 13.3. Note the strong similarity to the corresponding result for the quantum Ising chain in Fig. 10.8, for which we had the exact expression (10.97). There are quasiparticle-like peaks with a width of order T. The typical excitation has an energy of order T and also a width of order T, and so the quasiparticles are, strictly speaking, not well defined. At very large $\omega, ck \gg T$, the spectrum crossovers to the $T = 0$ result in (13.61), whose form was sketched in Fig. 10.7.

It should also be clear from the above discussion that the phase coherence rate, $1/\tau_\varphi$, is of order T, as it is the only energy scale around. We want to choose a definition that yields $\tau_\varphi = \infty$ at $N = \infty$ as there is no damping in this limit. Indeed, as quasiparticles are well defined at large, but finite N, even in the high- T limit, we may continue to use (13.67) as our definition of τ_φ. Numerical evaluation yields

$$\frac{1}{\tau_\varphi} = 0.904\frac{k_B T}{N\hbar} \tag{13.71}$$

where we have inserted a factor of $k_B/\hbar$ to emphasize that this result depends only on fundamental constants.

Finally, we attempt to use the same expansion above to understand the low frequency behavior of the spectral density $\mathrm{Im}\,\chi(k, \omega \to 0)$, as was done in Fig. 10.9 for the quantum Ising chain. On general grounds, for an interacting system at nonzero temperatures that

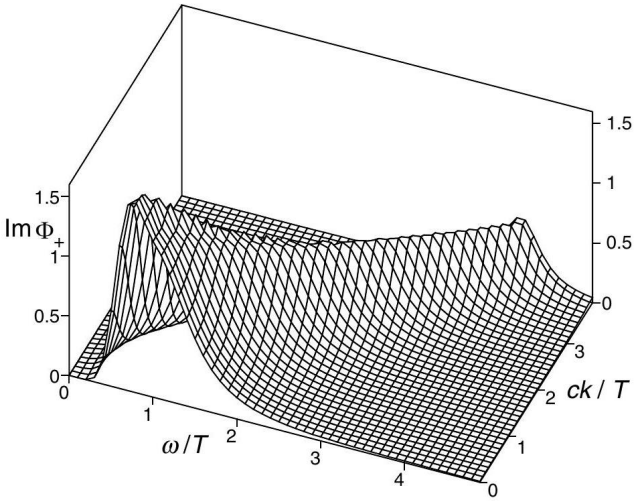


Fig. 13.3 Imaginary part of the scaling function Φ_+in (13.3) as a function of ck/T and ω/T evaluated in the high-temperature limit $\Delta_+/T = 0$. The function was computed in the $1/N$

expansion and evaluated at $N = 3$. Compare with the exact answer for the $d = 1$ lsing model in Fig. 10.8.
has internal relaxational dynamics, we expect that $\chi(k, \omega)$ is analytic as a function of ω at $\omega = 0$; so the odd function $\mathrm{Im}\,\chi(k, \omega) \sim \omega$, and $\lim_{\omega\to 0} \mathrm{Im}\,\chi(k, \omega)/\omega$ is nonzero. This was found to be the case for the Ising chain in Fig. 10.9. However, the present large- N expansion does not obey this requirement; evaluation of (13.65) shows that a low-frequency spectral density comes only from collisions of particles with very high momenta, and their contributions are suppressed by exponentially small thermal factors. Specifically, we find [440] $\mathrm{Im}\,\chi(k, \omega \to 0) \sim \mathrm{sgn}(\omega) \exp(-c/|\omega|)$, for some constant c. This result is an artifact of the $1/N$ expansion, which places undamped intermediate states in the decay rate computation in (13.65). Alternatively stated, even though the quasiparticles scatter weakly in the large-N limit, the low frequency relaxational dynamics of the order parameter $\mathbf{n}$ is strongly coupled. This dynamics is discussed by alternative methods in Section 14.3.

20.4.3 13.3 Summary

As in previous chapters, we summarize the physical properties of the regions of Fig. 11.2 and Fig. 13.1 in Table 13.1. The evolution of the dynamic structure factor $S(k, \omega)$ between the three regimes is quite similar to that discussed for the $d = 1$ Ising model in Section 10.4.4. In the quasi-classical particle regime, we have a narrow peak of width $1/\tau_\varphi$ at a frequency $\omega \approx \Delta_+$. Conversely, in the quasi-classical wave regime, $S(k, \omega)$ becomes a symmetric function of ω and is sharply peaked near $k = 0, \omega = 0$ with an exponentially

Table 13.1 Physical propertiesis in three regimes.
Values of the correlation length, ξ (defined from the exponential decay of the equal-time correlations of $\mathbf{n}$), the uniform spin susceptibility, χ_u, the phase coherence time, τ_φ, and the spin diffusion constant, D_s, for the two regimes in Figs. 11.2 and 13.1. The results in the quasi-classical wave regime are quoted only for $N = 3$ and are asymptotically exact as $T/\rho_s \to 0$; other results are obtained in a $1/N$ expansion and are applicable in principle to all N. The $1/N$ corrections to the values for χ_u and ξ in the high- T region were not explicitly computed here and are taken from [86]. The values for D_s in the quantum critical and quasi-classical particle regimes anticipate results from Chapter 15, in particular from (15.11), (15.64), and (15.68). The order of magnitude of D_s in the quasi-classical wave regime follows from the general scaling arguments in Section 13.1. Finally, χ_u in the quasi-classical particle regime anticipates (15.14).

	Low T (magnetically ordered), quasi-classical waves	Continuum high T (quantum critical)	Low
ξ	$\frac{ec}{16\pi\rho_s} e^{2\pi\rho_s/T}$	$\left[2\ln\left(\frac{\sqrt{5}+1}{2}\right)\left(1+\frac{0.2373}{N}\right)\frac{c}{T}\right]^{-1}$	$\frac{c}{\lvert\Delta\rvert}$
χ_u	$\frac{2\rho_s}{3c^2}\left[1+\frac{T}{2\pi\rho_s}+\cdots\right]$	$\frac{\sqrt{5}}{\pi}\ln\left(\frac{\sqrt{5}+1}{2}\right)\left(1-\frac{0.6189}{N}\right)\frac{T}{c^2}$	$\frac{\Delta_+}{\pi c^2}e$
τ_φ	$\left(\frac{\rho_s}{T}\right)^{1/2}\frac{\xi}{c}$	$\frac{N}{0.904T}$	$\frac{N}{2\pi T}e$
D_s	$\sim \frac{\xi^2}{\tau_\varphi}$	$\frac{0.1077N}{\chi_u}$	$\sim \frac{(\ln$

large height and an exponentially small width. In the high- T regime there is an interesting structure for ω, ck of order T, and this is discussed in Chapter 14.

We close with a discussion of experimental applications.
The primary application of the $d = 2\mathrm{O}(3)$ quantum rotor model has been as a continuum theory of the square lattice Heisenberg antiferromagnet. The connection between these models becomes clearer in Chapter 19, but the link between antiferromagnets and quantum rotors has already been motivated in Section 1.4.3.

In the low- T region, $T \ll \rho_s$, careful tests of the exact results (13.10) and (13.20) for the correlation length have been made. The agreement with neutron scattering measurements on the square lattice insulating antiferromagnets La_2CuO_4 [263] and $Sr_2CuO_2Cl_2$ is impressive. Much higher precision comparisons can be performed against state-of-the-art quantum Monte Carlo simulations and these have been discussed in [44] and [267]. The low- T dynamical properties discussed in Sections 13.1.2 and 13.1.3 were applied to NMR relaxation rates in [77] and compared against measurements in La_2CuO_4 in [234].

We turn next to the "high- T " region of the continuum quantum rotor model. Reference [85] argued for the existence of such a region in the intermediate temperature properties of the

$S = 1/2$ square lattice antiferromagnet. The high- T computations discussed in Section 13.2 were used to compute NMR relaxation rates [86, 88] and found to be in good agreement with measurements on La_2CuO_4 [234, 235]. It is not expected that the crossover from low T to high T would be visible in experimental measurements of the correlation length, as was pointed out early on in [85]; this has been discussed further in [179] and [267]. The issue of the "low- T " to "high- T " crossover in square lattice antiferromagnets was also examined in series expansion studies by Sokol, Glenister, and Singh [478] and Elstner et al. [128], and evidence was obtained for its existence in a number of static correlators for spin $S = 1/2$. Interestingly, no such evidence was found for the $S = 1$ case, which (as expected) is clearly too far from the quantum critical coupling.

The results of this chapter can also be applied, along with suitable reinterpretation, to the superconducting states of the doped cuprates. For a recent discussion of this, see [431]. As discussed in this chapter, the low- T quantum paramagnet has a sharp, N-fold degenerate, quasiparticle pole given by (13.66), with an exponentially small linewidth specified by (13.68). This is interpreted [431] as the "resonance peak" observed in neutron scattering experiments on high-temperature superconductors [53, 149, 345, 411]. Also, near the magnetic ordering transition, inelastic neutron scattering measurements [210,263] have observed an ω/T scaling in their frequency-dependent susceptibility, which is consistent with the general scaling forms (13.1) and (13.3) for a vanishing value for their third arguments.

20.5 Physics close to and above the upper-critical dimension

We discussed the concept of the upper-critical dimension in Chapters 3 and 4 in the context of the classical models in D dimensions. There we showed that the critical physics for $D > 4$ was accessible in a perturbative analysis, while the $D < 4$ case required a renormalization group analysis. The latter case required an expansion in the parameter ϵ defined in (4.25). Here we discuss application of the ϵ expansion to physical issues associated with the quantum phase transition, where now

$$\epsilon = 3 - d \tag{14.1}$$

The physics described by this perturbative method can, in most cases, also be elucidated by the large- N expansion we have developed in the previous chapters. However, there are a number of instances where the underlying principles are most transparently illustrated by studies close to and above $d = 3$. Our specific reasons for undertaking such an analysis are:

- As we have noted earlier, the quantum critical point at $T = 0, g = g_c$ extends out to a line of finite-temperature phase transitions for the cases $d = 2, N = 1, 2$. The ϵ expansion offers a controlled method for obtaining the structure of the crossovers in the vicinity of this line.

- We have not yet found a successful description of the low-frequency dynamics of the order parameter ($\mathbf{n}$ or σ^z) in the high- T regime for $d = 2$, although we did succeed for $d = 1$ in Chapters 10 and 12. We show in Section 14.3 that the ϵ expansion leads to an appealing quasi-classical wave description of this dynamics.

- For the quantum rotor models being studied here, the crossovers above the upper-critical dimension, with $d > 3$, are obviously in a physically inaccessible dimension. However, the basic structure that emerges is quite generic to quantum critical points above their upper-critical dimension. The results are therefore useful in Part IV, where we consider other models with a lower upper-critical dimension, so that dimensions above the uppercritical can be experimentally studied.

- The following Chapter 15 studies transport properties of the quantum rotor models in the high- T and quantum-paramagnetic low- T regions for $d = 2$. While it is possible to do this within the $1/N$ expansion, the computation is simplest, and most physically transparent, using the ϵ expansion we develop here.

The study in this chapter uses the "soft-spin" formulation of the continuum theory of the vicinity of the quantum critical point that was noted in Section 2.1, and also used in Section 6.6 and Chapter 7.

The theory is expressed in terms of an N-component field $\phi_\alpha(x,\tau)(\alpha = 1...N)$, which is related to the lattice quantum rotor field $\mathbf{n}_i$ by the coarse-graining transformation (3.18); for $N = 1$, a similar relationship holds between the Ising spin $\hat{\sigma}_i^z$ and a one-component field ϕ. We study the quantum mechanics of the ϕ_α field as specified by the Hamiltonian in (6.52), or the imaginary-time path integral in (3.25), which is reproduced here for completeness:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\phi_\alpha(x,\tau) \exp\left(-\mathcal{S}_\phi\right)$$
$$\mathcal{S}_\phi = \int d^d x \int_0^{\hbar/k_B T} d\tau \left\{ \frac{1}{2}\left[(\partial_\tau \phi_\alpha)^2 + c^2 \left(\nabla_x \phi_\alpha\right)^2 + r\phi_\alpha^2(x,\tau)\right] + \frac{u}{4!}\left(\phi_\alpha^2(x,\tau)\right)^2 \right\} \tag{14.2}$$

The structure of this field theory is similar to that of the continuum theory (2.12) or (11.4) for the fixed-length $\mathbf{n}$ field, with the main difference being that the fixed-length constraint has been dropped and replaced instead by a quartic self-interaction u. The equivalence of the universal properties of these two formulations is a well-established principle in the theory of classical critical phenomena [59,61]. This equivalence can be expected on general universality grounds, as the two models display a quantum critical point between a magnetically ordered and a quantum-paramagnetic phase with precisely the same symmetry structures and spectrum of low-lying excitations. We also explicitly see examples of the equivalence in our computations with (14.2) in this chapter. In practical terms, this equivalence means that the susceptibility $\chi(k,\omega)$, defined as the two-point correlator of the field ϕ_α, satisfies, for $d < 3$, the scaling forms (13.1) and (13.3), with precisely the same scaling function $\Phi_\pm$. We compute here some features of these scaling functions in an expansion in ϵ, whereas they were computed in a $1/N$ expansion in Chapter 13. The approaches have been compared in the overlapping region of validity where both ϵ and $1/N$ are small, and exact agreement is found (although this is not shown explicitly here).

We restrict ourselves in this chapter to results to the leading order in ϵ or u. The structure of the quantum/classical crossovers is quite complicated at higher orders, and the reader is referred to [422] for a discussion of this subtle issue; alternative approaches are also available [156,287,367]. Further, we limit our discussion to regions of the phase diagram where there is no spontaneous magnetization and complete O(N) symmetry is preserved (the extension to ordered phases is straightforward). We are therefore approaching the finitetemperature phase boundaries from their high-temperature side.

We begin in Section 14.1 by a discussion of the $T = 0$ properties of (14.2); these are simply related to those obtained in Chapters 3 and 4 for the classical problem in $D = d + 1$ dimensions. Section 14.2 then provides a description of the ϵ expansion for the crossovers in the static properties of (14.2) at $T > 0$; although this expansion gives a useful qualitative picture, it is not particularly accurate for $d = 2$ and also fails for low-frequency dynamical properties. These deficiencies are repaired in Section 14.2, where we use the ϵ expansion to motivate an effective model for statics and dynamics that is solved exactly for $d = 2$.
We use units in which the velocity $c = 1$ throughout the remainder of this chapter only.

20.5.1 14.1 Zero temperature

We work in imaginary time throughout this section. We express the response functions in terms of a $D = (d + 1)$-dimensional wavevector $Q = (i\omega, \vec{q})$. At $T = 0$, all correlators of the action (14.2) are invariant under D-dimensional rotations in Euclidean space; they are therefore only functions of $Q^2 = q^2 + (i\omega)^2 = q^2 - \omega^2$. Dynamic quantum response functions are obtained by analytically continuing to negative Q^2. For positive Q^2 the responses are, of course, those associated with interpreting (14.2) as a classical statistical mechanics problem.

Recall our discussion in Section 3.3.2 of the computation of the two-point correlator of ϕ_α in ordinary perturbation theory in u, where we found that the results were adequate for $D > 4$ but suggested that higher orders had to be re-summed for $D < 4$. Below we need the explicit re-summation of this series for small u : this is done using the $1/N$ expansion in Subsection 14.1.1, where we also introduce the concept of the so-called tricritical crossover functions. Finally, in

Subsection 14.1.2 we present a very concise review of the field-theoretic renormalization group approach to re-summing the perturbation theory in u.

14.1.1 Tricritical crossovers

Our main perturbative result for the susceptibility was presented in (3.57). Extended to nonzero wavevectors, and adapted to our present notation, this result is

$$\chi^{-1}(Q) = Q^2 + s\left[1 - \left(\frac{N+2}{6}\right)\frac{2\Gamma((4-D)/2)}{(D-2)(4\pi)^{D/2}}\frac{u}{s^{(4-D)/2}}\right]. \tag{14.3}$$

We are now interested in estimating the structure of the higher order corrections in u, especially for $D < 4$. For $D < 4$, the structure of (14.3) suggests that we can express the most important terms at higher order in u for the static susceptibility in the form

$$\chi^{-1}(Q) = s\Psi_D\left(\frac{Q}{s^{1/2}}, \frac{u}{s^{(4-D)/2}}\right), \tag{14.4}$$

where $\Psi_D(q, v)$ is a universal crossover function. This form is consistent with naive dimensional analysis and the expectation that it is permissible to send $\Lambda \to \infty$ in all the singular terms at higher orders. The result (14.3) gives us the small- v behavior of $\Psi_D(q, v)$:

$$\Psi_D(q, v) = q^2 + 1 - \left(\frac{N+2}{6}\right)\frac{2\Gamma((4-D)/2)}{(D-2)(4\pi)^{D/2}}v + \mathcal{O}\left(v^2\right). \tag{14.5}$$

To get the critical properties of the model for $D < 4$, however, we need its large- v behavior. The function $\Psi_D(q, v)$ is the "tricritical crossover" function of [369] and [68]. (This terminology is motivated by considerations unrelated to those of interest here and will not be explained.) Computation of $\Psi_D(q, v)$ by various methods is described in the literature [64, 360]. We simply treat $\Psi_D(q, v)$ as a known function and find that some key properties of the $T > 0$ crossovers near the quantum critical point can be expressed in terms of it. For completeness, we note how $\Psi_D(q, v)$ may be computed in the large- N limit, with
vN fixed. The computation proceeds by a familiar approach: we decouple the quartic term in (14.2) by a Hubbard-Stratanovich field λ so that

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \int \mathcal{D}\lambda\mathcal{D}\phi_\alpha(x,\tau)\exp\left(-\tilde{\mathcal{S}}_\phi\right)\\ \tilde{\mathcal{S}}_\phi &= \int d^D x\left\{\frac{1}{2}\left[(\partial_\tau\phi_\alpha)^2 + c^2\left(\nabla_x\phi_\alpha\right)^2 + (r+i\lambda)\phi_\alpha^2(x)\right] + \frac{3\lambda^2}{2u}\right\}\end{aligned} \tag{14.6}$$

Now, integrate out the ϕ_α fields, which appear only as quadratic terms in (14.6); evaluating the integral over λ as a saddle point, we obtain the required large- N limit. Expressing the result in terms of s using (3.54), we can easily show that $\Psi_D(q, v)$ is given by

$$\Psi_D(q, v) = q^2 + \Pi_D(v) \tag{14.7}$$

where the function $\Pi_D(v)$ is given by the solution of the following nonlinear equation:

$$\Pi_D(v) + Nv\frac{\Gamma((4-D)/2)}{3(D-2)(4\pi)^{D/2}}\left[\Pi_D(v)\right]^{(D-2)/2} = 1. \tag{14.8}$$

Note that as $v \to \infty, \Pi_D(v) \sim v^{-2/(D-2)}$, and therefore (14.7) and (14.4), imply that $\chi^{-1}(0) \sim s^{2/(D-2)}$ as $s \to 0$. This result agrees with our earlier large- N result in (11.22) and the $N = \infty$ relation $\chi^{-1}(0) \sim \Delta_+$.

14.1.2 Field-theoretic renormalization group

While most of our renormalization group computations can be performed using the "momentum shell" method introduced in Section 4.2, some results involving crossover functions are obtained by a field-theoretic approach. This is physically not as transparent, but is technically elegant and simpler to compute in. The basic ideas behind this approach have already been presented in Section 12.3.1 in the context of the $d = 1$ quantum rotor model, along with suggestions for further reading in the literature. Readers who skipped Chapter 12 should now read Section 12.3.1 up to (12.40).

As before, it is advantageous to replace the cutoff Λ by a renormalization scale, μ, at which various observable parameters are defined. At the scale μ we introduce renormalized couplings, which then replace the bare couplings in all expressions for observable quantities. Once this substitution has been performed, it is possible to send the cutoff $\Lambda \to 0$, order-by-order in an expansion in the nonlinearities. In practice, one never needs to introduce Λ at intermediate stages as all integrals are performed in dimensional regularization in $D = 4-\epsilon$ dimensions. We work only to first order in ϵ here, in which case only two renormalized couplings are necessary: s_R, a renormalized measure of the deviation of the system from the quantum critical point, and u_R, a renormalized four-point interaction. The explicit relationships between the bare and renormalized couplings are [59]

$$\begin{aligned} u &= u_R \frac{\mu^\epsilon}{S_D}\left(1 + \frac{N+8}{6\epsilon} u_R\right) \\ s &= s_R\left(1 + \frac{N+2}{6\epsilon}\right) \end{aligned} \tag{14.9}$$

A factor of μ^ϵ has been scaled out of u so that u_R is dimensionless, and $S_D = 2/[\Gamma(D/2)\ (4\pi)^{D/2}\ ]$ is a standard phase-space factor, introduced for notational convenience.

We can state the simple, field-theoretic recipe for computing correlators of (14.2). First, obtain formal expressions for the bare theory in terms of s and u, leaving integrals unevaluated. Then, perform the substitution in (14.9) to expressions in terms of u_R and s_R. Now, evaluate all the integrals in $D = 4 - \epsilon$ dimensions, in powers of ϵ. The constants in (14.9) have been cleverly chosen so that all poles in ϵ cancel. The resulting expressions for the correlators of the theory are expressed in terms of s_R, u_R, and the momentum scale μ.

Exact renormalization group equations for all observables can be obtained by the fact that no physical quantity can depend upon the value of μ. By studying the behavior of the first equation in (14.9) under $\mu \to \mu e^\ell$ we obtain the flow equation

$$\frac{du_R}{d\ell} = \epsilon u_R - \left(\frac{N+8}{6}\right) u_R^2. \tag{14.10}$$

This equation is, of course, the present field-theoretic form of the flow equation obtained earlier in (4.24) by the simpler momentum-shell method. A simple analysis of this differential equation shows that, at long distances ($\ell \to \infty$), the coupling u_R flows to the attractive fixed point at

$$u_R^* = \frac{6\epsilon}{(N+8)} \tag{14.11}$$

as also found in (4.26). This implies that a theory with $u_R = u_R^*$ and $s = 0$ does not flow under rescaling transformations and is therefore scale invariant. This specifies the universal quantum critical point of theory. Turning on an $s > 0$ induces flow along the leading relevant direction and therefore determines the $T = 0$ energy gap. Deviations in u from u_R correspond to allowing corrections associated with the leading irrelevant operator; these can therefore be ignored in computations of the universal scaling functions.

Let us apply the above approach explicitly to the computation of $\chi(Q)$. We begin with the expression (3.55) and make the substitution in (14.9). Working to linear order in u_R, and evaluating the integrals in an expansion in $\epsilon = 4 - D$, we can write the result in the form

$$\chi(Q) = \frac{1}{Q^2 + \Delta_+^2} \tag{14.12}$$

where $\Delta_+$is the $T = 0$ gap of the quantum paramagnetic phase with $s > 0$. The explicit expression for $\Delta_+$is

$$\Delta_+^2 = s_R \left[1 + u_R \frac{(N+2)}{12} \ln \left(\frac{s_R}{\mu^2} \right) \right] \tag{14.13}$$

where there is no additive term of order u_R associated with the logarithm. Precisely at $u_R = u_R^*$ the scale invariance of the theory implies that it is permissible to re-exponentiate the logarithm (as was done in the large- N expansion in (13.55)), in which case we can write

$$\Delta_+ = \mu \left(\frac{s_R}{\mu^2} \right)^v \tag{14.14}$$

where ν is the usual correlation length exponent, defining how the gap vanishes at $s_R = 0$ (recall that this theory has $z = 1$); it is given to this order in ϵ by

$$v = \frac{1}{2} + \frac{(N+2)}{4(N+8)} \epsilon, \tag{14.15}$$

a result which agrees with (4.29) and (4.41). These results imply, from (14.4), that $\Psi_D(v \to \infty) \sim v^{-2(2v-1)/(4-D)} \sim v^{-(N+2)/(N+8)}$ to leading order for $4 - D$.

20.5.2 14.2 Statics at nonzero temperatures

This section describes the results of the ϵ expansion on the nonzero-temperature properties of (14.2). The results are helpful in exposing the general structure of the theory, but they are not expected to be very accurate for $d = 2(\epsilon = 1)$. An improved and quantitatively more accurate treatment appears in Section 14.2.1, which also considers dynamic properties.

The description of the $T > 0$ static correlators proceeds [422] by a method adapted from an approach developed by Luscher [307] (related methods have also been applied by others to study classical systems in finite geometries [62, 413]). Readers of Chapters 12 and 13 will recall that a similar method was used in Sections 12.3 and 13.1. The main idea is to integrate out the components of $\phi_\alpha(x, \tau)$ with a nonzero frequency along the imaginarytime direction by a straightforward ϵ expansion to the vicinity of the quantum critical point. This will result in an effective action for the zero-frequency component $\phi_\alpha(x)$ (which is independent of τ), which must subsequently be analyzed more carefully. The correlators of this zero-frequency effective action yield the static susceptibility, $\chi(k)$. It must be noted that, unlike the situation in Section 10.4.1, this static susceptibility does not yield the equaltime correlations, as the relationship (10.75) does not hold in general.

As we are only interested in the universal crossovers in the vicinity of the point $s = 0, T = 0$, for $D < 4$, we can set $u_R = u_R^*$ at the outset; further, as $u_R \sim \epsilon$, the derivation of the effective action for $\phi_\alpha(x)$ can be performed in an expansion in powers of the nonlinear coupling u_R. For $D > 4$ the mean-field behavior of the system at $T = 0$ suggests that an expansion in powers of u should be adequate for $T > 0$, and we indeed find that this is the case. A simple, one-loop, perturbative calculation then gives the following effective action for the static correlators:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int \mathcal{D}\phi_\alpha(x) \exp\left(-\mathcal{S}_{\phi,\text{eff}}\right) \\ \mathcal{S}_{\phi,\text{eff}} &= \frac{1}{T} \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\nabla_x \phi_\alpha\right)^2 + \tilde{R} \phi_\alpha^2(x) \right] + \frac{U}{4!} \left(\phi_\alpha^2(x) \right)^2 \right\}. \end{aligned} \tag{14.16}$$

The couplings $\tilde{R}$ and U can be expressed in terms of the bare couplings in the quantum action (14.2):

$$\tilde{R} = r + u\left(\frac{N+2}{6}\right) T \sum_{\epsilon_n \neq 0} \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{1}{\epsilon_n^2 + k^2 + r}$$
$$U = u - u^2 \left(\frac{N+8}{6}\right) T \sum_{\epsilon_n \neq 0} \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{1}{\left(\epsilon_n^2 + k^2 + r\right)^2} \tag{14.17}$$

The result for $\tilde{R}$ arises from the first diagram in Fig. 4.1, and that for U from the second diagram in Fig. 4.1, where the internal lines carry only nonzero Matsubara frequencies. We discuss the evaluation of these expressions shortly. For the moment, let us simply retain the formal expressions in (14.17) and proceed a bit further. Now note that the effective action (14.16) has precisely the same form as the original theory (14.2) at $T = 0$. The only, and crucial, difference is that the spacetime dimension D has been replaced by the spatial dimension d. Therefore, the theory (14.16) can be analyzed by the perturbative method of Section 3.3.2, or by the tricritical formulation of Section 14.1.1 simply by performing the replacement $D \to d$, and by a relabeling of the coupling constants. Using these methods, it is easy to get formal expressions for the equal-time correlators resulting from $\mathcal{S}_{\phi,\,\mathrm{eff}}$. We first define a shift in the value of the mass, as in (3.53) and (3.54):

$$R = \tilde{R} + U\left(\frac{N+2}{6}\right) \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{T}{k^2} \tag{14.18}$$

Then the response function (14.4) of (14.2) tells us that the static susceptibility, defined in (10.7), is given by

$$\chi(k) = \frac{1}{R} \Psi_d^{-1}\left(\frac{k}{R^{1/2}}, \frac{TU}{R^{(4-d)/2}}\right) \tag{14.19}$$

As noted earlier, we regard Ψ_d as a known function, and so (14.19) construes the final solution of the crossovers of the static observables (14.2) at finite temperature in the region without long-range order. We emphasize again that Ψ_d has to be computed in the spatial dimension d, and not the spacetime dimensions $D = d + 1$ considered in Section 14.1. The large- N solution of $\Psi_d(q, v)$ was given in (14.7) and (14.8) and is valid for all values of v; however, we find below that the exact perturbative result (14.5) (valid for small v) is in fact sufficient over a substantial portion of the phase diagram.

The transition to the phase with long-range order is signaled by a divergence in $\chi(k = 0)$. The general structure of (14.19) tells us that this will happen at a value $R = R_c$, with $R_c \sim (TU)^{2/(4-d)}$ (the missing coefficient is a universal number determined by the function Ψ_d). The $N = \infty$ result (14.8) has $R_c = 0$, and this is also found to leading order in the $4 - d$ expansion for tricritical crossovers. In our discussion in this section below, we assume $R_c = 0$ and that corrections due to a nonzero R_c are higher order in ϵ. So the result (14.19) is valid provided $R > 0$, and the condition $R = 0$ gives the boundary of the finite-temperature phase transition to the ordered phase.

It remains to compute the values of the couplings R, U to complete our description of static correlations and the associated phase diagram of (14.2) in the $r - T$ plane. We consider the cases $d < 3$ and $d > 3$ separately, as the results are substantially different.

14.2.1 d < 3

We first determine the value of R for $d < 3$. The expression for R is given in (14.17) and (14.18), and to evaluate it in the scaling limit, we use precisely the same prescription discussed earlier in Section 14.1.2 for the $T = 0$ computation: the spatial integrals are evaluated in $d = 3 - \epsilon$ dimensions, the couplings are expressed in terms of the renormalized parameters as defined in (14.9), an expansion is made in powers of ϵ, and finally the resulting expression is evaluated at the fixed-point value (14.11). Just as at $T = 0$, the poles in ϵ cancel also at $T > 0$, and to first order in ϵ, the result is

$$R = s_R \left[1 + \epsilon\left(\frac{N+2}{N+8}\right) \ln\left(\frac{T}{\mu}\right)\right] + \epsilon T^2 \left(\frac{N+2}{N+8}\right) G\left(\frac{s_R}{T^2}\right), \tag{14.20}$$

where the function $G(y)$ is given by

$$G(y) = \frac{y \ln y}{2} + 4 \int_0^\infty k^2 dk \left(\frac{1}{\sqrt{k^2+y}} \frac{1}{e^{\sqrt{k^2+y}} - 1} - \frac{1}{k^2+y} + \frac{1}{k^2} \right) \tag{14.21}$$

We have obtained this expression assuming that $s_R > 0$ (and therefore $y = s_R/T^2 > 0$), and the result for $G(y)$ appears to have some singularity at $y = 0$. We shall shortly establish that this is not the case: a crucial property of the function $G(y)$ is that it is analytic at $y = 0$ and can therefore be analytically continued to $y < 0$. There is an important physical reason for this analyticity, and it is a key step in our analysis. Recall that, at $T = 0$, there was a quantum phase transition in (14.2) at $s_R = 0\,(r = r_c$ from (3.54)), and so all response functions are certainly nonanalytic at $s_R = 0$. However, we are considering the case $T > 0$, and we expect that there is no thermodynamic singularity at $r = r_c$. The critical fluctuations surely get quenched at a nonzero T, and all observables should have a smooth, well-behaved dependence on r at $r = r_c$ for $T > 0$, as we saw in the case of the Ising chain in Chapter 10. There is eventually a nonzero T phase transition for some $s_R < 0\,(r < r_c)$ as in Fig. 11.3, and so there should be a thermodynamic singularity at this point. However, the latter singularity is a property of the scaling function Ψ_d in (14.19), and not a singularity in the value of the coupling R. Hence if our physical interpretation is correct, $G(y)$ should be analytic at $y = 0$, and it should be possible to analytically continue $G(y)$ to all $y < 0$ until the point when we hit the transition to the ordered phase where R, as defined in (14.20), first vanishes.

We explicitly demonstrate that the expectation above is indeed satisfied by (14.21) (indeed, our entire analysis of the crossover problem was carefully designed so that this would occur). After an integration by parts under the integral in (14.21), and some elementtary manipulations, it can be shown that $G(y)$ can be transformed into the following:

$$G(y) = -\int_0^\infty dk \left[4 \ln \left(k \frac{\sinh\left(\sqrt{k^2+y}/2\right)}{\sqrt{k^2+y}/2} \right) - 2k - \frac{y}{\sqrt{k^2+1/e}} \right] \tag{14.22}$$

In this form, it is not difficult to see that $G(y)$ is analytic at $y = 0$; the function $\sinh(\sqrt{z})/\sqrt{z}$ is a smooth function of z near $z = 0$, and equals $\sin(\sqrt{|z|})/\sqrt{|z|}$ for $z < 0$, and so there is no singularity in the integrand as y goes through zero. Indeed $G(y)$ is smooth for all $y > -2\pi$, with the singularity arising at -2π when the argument of the logarithm first turns negative. We find below that the transition to the ordered phase occurs for $y \sim -\epsilon$; thus the singularity at $y = -2\pi$ occurs well within the ordered phase, where the present results cannot be used, and is therefore of no physical consequence. We also note here some limits of (14.22) that will be useful later:

$$G(y) = \begin{cases} 2\pi^2/3 + 2.45381y, & |y| \ll 1 \\ (y/2)\ln y + 2\pi\sqrt{y} + y^{1/4}\sqrt{8\pi}e^{-\sqrt{y}}. & y \gg 1 \end{cases} \tag{14.23}$$

While we have a fairly complete picture of the function $G(y)$, the result (14.20) for R is still not ready to be used as it involves the unknown momentum scale μ. To remedy this, we recall a basic strategy used throughout this book: all correlators should be expressed in terms of observable parameters characterizing the $T = 0$ ground state. In the present situation we should clearly replace s_R as a measure of the deviation from the $T = 0$ quantum critical point at $s_R = 0$ by the energy scales $\Delta_\pm$discussed in Chapter 11. We do this here only for $s_R > 0$ (the case $s_R < 0$ is discussed in [422]). The relationship between s_R and the energy gap of the quantum paramagnet, Δ_+, was obtained in (14.14). Substituting (14.14) into (14.20) we find

$$R = \Delta_+^2 \left[1 + \epsilon \left(\frac{N+2}{N+8} \right) \ln \left(\frac{T}{\Delta_+} \right) \right] + \epsilon T^2 \left(\frac{N+2}{N+8} \right) G\left(\frac{\Delta_+^2}{T^2} \right). \tag{14.24}$$

The dependence on the arbitrary scale μ has disappeared, and we have the required universal dependence of R on $\Delta_+$and T for $s_R > 0\,(r > r_c)$. A similar relationship exists between the scale $\Delta_-$and R for $r < r_c$ [422].

A closely related computation can be performed for the quartic coupling U in (14.16) using the expression in (14.17). At the fixed point $u_R = u_R^*$ we again find that the μ dependence disappears:

$$U = \frac{6\epsilon T^\epsilon}{S_D(N+8)}\left[1 + \epsilon\frac{20+2N-N^2}{2(N+8)^2} + \epsilon G'\left(\frac{s_R}{T^2}\right)\right] \tag{14.25}$$

where $G'(y)$ is the derivative of $G(y)$, and we have actually used the expression for u_R^* to order ϵ^2 to obtain the complete result above. For $s_R > 0$ we can simply substitute $s_R = \Delta_+^2$ in the argument of G' to get the universal expression for U.

We have assembled all the ingredients to obtain the full crossover structure for the static susceptibility at $T > 0$. We use the expressions (14.20) or (14.24) for R and the expression (14.25) for U, and substitute them into (14.19), with results for the tricritical crossover function Ψ_d obtained in Section 14.1.1. A straightforward examination of the resulting expressions yields the phase diagram shown in Fig. 14.1, which is closely related to the phase diagram obtained earlier in the large- N limit in Fig. 11.3. The physical properties of the regimes have already been discussed in Section 11.3, and we note their properties for small ϵ in turn below.

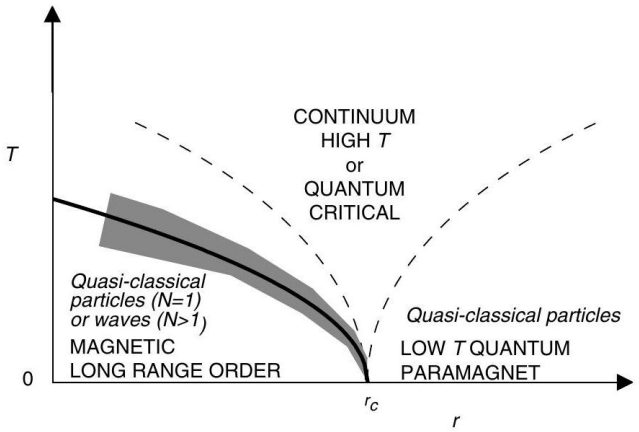


Fig. 14.1 Phase diagram of the theory (14.2) for $d < 3$ (compare with the large- N phase diagram in Fig. 11.3, and Figs. 1.2b and 1.3). The qualitative features are expected to apply to $d > 1$ for $N = 1, d \geq 2$ for $N = 2$, and $d > 2$ for $N \geq 3$. The quantum critical point is at $T = 0$ with coupling $r = r_C$ (this is also the coupling where $s = s_R = 0$). All properties are however analytic as a function of r at $r = r_c$ for $T > 0$. The dashed lines are crossovers at $T \sim |r - r_c|^{Z\nu}$, as is the full line, which is the locus of finite-temperature phase transitions at $T_c(r)$. The shaded region is where the reduced classical scaling functions apply. The region $T > T_C(r)$, but $r < r_C$, is accessed in our calculation by analytic continuation from $r > r_C, T > 0$. The simple perturbative expression in (14.3) can be used in (14.19) for the static susceptibility everywhere in the paramagnetic region, except for the shaded portion. The low- T region for $r > r_c$ has a quasi-classical particle description as in Section 10.4.2 and is discussed in Chapter 15. In the magnetically ordered low- T region for $r < r_c$ and $N \geq 2$, the long-wavelength spin waves about the ordered state behave classically, while for $N = 1$, the amplitude oscillations in ϕ_α about its nonzero mean value lead to a quasi-classical particle. As we noted in Fig. 13.1, "the continuum high- T " or "quantum critical" region is more complex, with both thermal and quantum phenomena, and both particle- and wave-like phenomena, playing equal roles. In Section 14.3 we show that, to leading order in $\epsilon = 3-d$, the low-frequency correlators of ϕ_α in this region are described by an effective quasi-classical wave model; however, the transport of the conserved angular momentum is dominated by higher energy excitations, and requires a particle-like description in a quantum Boltzmann equation which is discussed in Chapter 15.

The low- T regime on the quantum paramagnetic side was discussed in Section 11.3.1: it is present for $T \ll \Delta_+ \sim (r - r_c)^\nu$. Using (14.23)-(14.25), we have for this case

$$\begin{aligned} R &\sim \Delta_+^2, \\ U &\sim \epsilon\Delta_+^\epsilon, \\ TU/R^{(4-d)/2} &\sim \epsilon T/\Delta_+ \ll 1. \end{aligned} \tag{14.26}$$

The last quantity is that appearing in the argument of the tricritical scaling function, Ψ_d, in (14.19). As it is small, it is evident that a simply perturbative evaluation of Ψ_d in (14.5)

is adequate for analyzing static properties in this regime. Using (14.5) and (14.23)-(14.25) in (14.19) we get

$$\chi^{-1}(k) = k^2 + \Delta_+^2 + \epsilon \left(\frac{N+2}{N+8}\right) T \left(8\pi T \Delta_+\right)^{1/2} e^{-\Delta_+/T}. \tag{14.27}$$

Thus there is only a correction of the order $e^{-\Delta_+/T}$ to the $T = 0$ response; similar results were obtained in the large- N limit in Section 11.3.1. This exponentially small correction arises from the small density of pre-existing thermally excited particles. For the same reasons as those discussed in Section 10.4.2 (and also in Section 12.2), we expect that these particles form a Boltzmann gas, whose static and dynamic properties can be described by standard classical methods. We see this in our discussion of transport properties in Chapter 15.

Next we turn to the high- T regime of the continuum theory $T \gg |r - r_c|^{\nu}$. Now, the analogs of the estimates (14.26) are

$$\begin{aligned} R &\sim \epsilon T^2, \\ U &\sim \epsilon T^{\epsilon}, \\ TU/R^{(4-d)/2} &\sim \sqrt{\epsilon} \ll 1. \end{aligned} \tag{14.28}$$

So again, the second argument of Ψ_d is small, and a perturbative evaluation is permissible. Using (14.5) and (14.23)-(14.25) in (14.19) we get

$$\chi^{-1}(k) = k^2 + \epsilon \left(\frac{N+2}{N+8}\right) \frac{2\pi^2 T^2}{3} \tag{14.29}$$

to leading order in ϵ, which implies a correlation length $\xi \sim 1/\sqrt{\epsilon} T$. The almost free nature of this static result suggests that thermal fluctuations are noncritical and can be treated in an effectively Gaussian theory. However, when the present perturbative approach is extended to dynamical properties, one finds that it fails in the low-frequency limit [422] (just as we found for the $1/N$ expansion in Section 13.2.2). The strongly coupled dynamical problem is treated in Section 14.3, and associated transport properties are detailed in Chapter 15.

Finally, we turn to a novel part of the analysis using the ϵ expansion: the region of the phase without long-range order for $r < r_c$. Here $s_R < 0$, and it is possible for R to vanish. Using (14.20), we find that this happens at $s_R = s_{Rc}$ given by

$$s_{Rc} = -\epsilon \left(\frac{N+2}{N+8}\right) \frac{2\pi^2 T^2}{3} \tag{14.30}$$

to leading order in ϵ; this relationship can be translated into a universal proportionality between T_c and Δ_-, but we will not discuss that here. The value of s_{Rc} determines the phase transition line $T = T_c(r)$ shown in Fig. 14.1. The order of magnitude estimates of the couplings in (14.28) remain valid for $T > T_c(r)$ except that the omitted coefficient in the first expression of R vanishes as one approaches $T_c(r)$ from above. A simple estimate of the dimensionless coupling in the argument of Ψ_d then shows that the perturbative computation of Ψ_d fails when $T - T_c(r) \sim \epsilon T_c(r)$. This condition delineates the boundary
of the shaded region shown in Fig. 14.1. Within this region the well-understood classical physics of a finite-temperature phase transition in d spatial dimensions applies. It is described by the appropriate classical singularity of Ψ_d discussed in Section 14.1.2. (We note again that these latter results have to be used in d rather than D dimensions; thus this emergence of classical statistical mechanics is completely unrelated to the $\mathcal{QC}$ mapping of Section 2.2, which mapped d-dimensional quantum mechanics to D-dimensional classical statistical mechanics.) From the perspective of the global quantum scaling functions such as (11.41), the shaded regime is where the reduced classical scaling functions apply.

Although (14.30) contains the leading prediction of the ϵ expansion for the value of the critical temperature $T_c(r)$, the result is not satisfactory in one important respect. Note that we find a $T_c > 0$ for all N. This is the correct result for $2 < d < 3$, but it is incorrect precisely when $d = 2$, the dimensionality of physical interest. For $d = 2$ we should find $T_c = 0$ for all $N \geq 3$, as we found in the large- N expansion in Chapters 11 and 13. This failure suggests that the estimate (14.30) for T_c is not very accurate for $d = 2, N = 1, 2$. We rectify this failure

in Section 14.3, where we treat the effective theory (14.16) directly in $d = 2$. This can be done by a variety of analytical and numerical methods [426], which lead to quite accurate results for $d = 2, N = 1, 2$.

14.2.2 $d > 3$

This is obviously an unphysical regime, but we discuss it briefly to note the physics of models above their upper-critical dimension. We later meet models whose quantum critical points have a lower value for the upper-critical dimension, and their properties are quite similar to those found here. We assume here that $d < 4$, so that the classical finitetemperature transition remains below its upper-critical dimension. (There is little physical interest in discussing the case where both the quantum and classical transition are above their respective upper-critical dimensions.)

The basic results are already contained in the expression (3.53) for the position of the $T = 0$ critical point, the definition (3.54), and the values (14.17) and (14.18) for the effective coupling R. It is always sufficient to use just the first-order result $U = u$ for the nonlinear coupling. It is not necessary to renormalize the values of any coupling, and we can simply express the results in terms of bare parameters. The expressions also have a dependence upon the nonuniversal upper-cutoff Λ, and the main subtlety in the evaluation of the results is the separation of this nonuniversality from the T dependence, which we find is universal. Furthermore, this separation of Λ dependence must be done in a manner which maintains analyticity in s at $s = 0$ for $T > 0$.

The first step is evaluation of the frequency summation in the expressions noted above for R. This leads to a form for R closely related to expressions (14.20) and (14.21) for $d < 3$:

$$R = s + u\left(\frac{N+2}{6}\right)\Big[\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\left(\frac{1}{\sqrt{k^2+s}}\frac{1}{e^{\sqrt{k^2+s}/T}-1} - \frac{T}{k^2+s} + \frac{T}{k^2}\right) + \int^{\Lambda} \frac{d^DK}{(2\pi)^D}\left(\frac{1}{K^2+s} - \frac{1}{K^2}\right)\Big] \tag{14.31}$$

We observe that the cutoff dependence is isolated entirely in the second integrand, which is a property of the $T = 0$ theory: this is why the T dependence, which depends only upon the low-energy excitations, is universal. We can remove this ultraviolet divergence by subtracting s/K^4 from the second integrand. (Note that this correction term is smooth in s so that the analyticity properties of the expression for R in terms of s will not be spoiled.) The correction term leads to a cutoff-dependent term that is also linear in s, and the remaining integral is convergent at high momenta. In this way we get our final result:

$$R = s\left(1 - c_1 u\Lambda^{d-3}\right) + uT^{d-1}\left(\frac{N+2}{6}\right)\tilde{G}_d\left(\frac{s}{T^2}\right), \tag{14.32}$$

where c_1 is the same nonuniversal constant that appeared in (3.56), and the universal function $\tilde{G}_d(y)$ is given by

$$\tilde{G}_d(y) = S_d\int_0^{\infty} k^{d-1}dk\left(\frac{1}{\sqrt{k^2+y}}\frac{1}{e^{\sqrt{k^2+y}}-1} - \frac{1}{k^2+y} + \frac{1}{k^2} + \frac{1}{2\sqrt{k^2+y}} - \frac{1}{2k} + \frac{y}{4k^3}\right) \tag{14.33}$$

Despite appearances, this function is analytic as a function of y at $y = 0$. This can be established by studying the small- k behavior of the integrand and using the fact that the function $1/(e^x - 1) - 1/x + 1/2$ has an expansion about $x = 0$ that involves only positive, odd powers of x. Consequently, (14.33) can also be analytically continued to $y < 0$, but we will not present the details of this.

With the result for R available in (14.32), and the value $U = u$, we obtain the static susceptibility by simply evaluating (14.19) and thence obtain the nonzero- T crossovers near the quantum critical point $T = 0, s = 0$. The structure of the results is very similar to those

obtained in Section 14.2.1, and so we only state the main conclusions. Provided that there is no long-range order the static susceptibility takes the form

$$\chi^{-1}(k) = k^2 + \xi^{-2} \tag{14.34}$$

where ξ is the correlation length. For $s > 0$ and $T \ll \sqrt{s}$ we have

$$\xi^{-2} = s\left(1 - c_1 u \Lambda^{d-3}\right) + u\left(\frac{N+2}{6}\right)\left(\frac{T}{2\pi}\right)^{d/2} s^{(d-2)/4} e^{-\sqrt{s}/T} \tag{14.35}$$

thus the T-dependent correction to the correlation length is exponentially small, as expected for a system with an energy gap. At higher temperatures, $T \gg \sqrt{|S|}$, we have the limiting behavior

$$\xi^{-2} = s\left(1 - c_1 u \Lambda^{d-3}\right) + u T^{d-1}\left(\frac{N+2}{6}\right) S_d \Gamma(d-1)\zeta(d-1) \tag{14.36}$$

where $\zeta(x)$ is the Reimann zeta function; so for $s > 0$ and $\sqrt{s} \ll T \ll (s/u)^{1/(d-1)}$ the first $T = 0$ term in (14.36) dominates, while for higher T the second T-dependent term takes over. For $s < 0$, setting $\xi^{-2} = 0$ gives us the condition for the transition to the ordered phase, $T_c \sim (|s|/u)^{1/(d-1)}$, which is analogous to the result (14.30) for $d < 3$.

We draw the reader's attention to an important property of the above results. Note that in the high- T limit, $T \gg \sqrt{|S|}$, the correlation length does not obey the relation $\xi \sim T^{-1/z}$ that might be expected from general scaling arguments; instead we have the result of (14.36) where $\xi \sim T^{-(d-1)/2}$, which agrees with the naive scaling estimate only in the upper-critical dimension $d = 3$. The violations of scaling are a consequence of the prefactor of the irrelevant coupling u in the T-dependent term in (14.36). In the strict scaling limit, we should set this irrelevant coupling to zero, but then we would have a T-independent correlation length. So, unlike the case for $d < 3$, irrelevant couplings have to be included to obtain the leading T dependence. Such couplings, which cannot be neglected even though they are formally irrelevant, are called dangerously irrelevant.

Apart from the above explicit computation, the power of temperature appearing in the correlation length in the quantum critical region can be easily deduced from a knowledge of the scaling dimension of the irrelevant coupling, u. We know from the structure of the perturbation theory that ξ^{-2} depends linearly on u. So let us assume

$$\xi^{-2} \sim u T^p \tag{14.37}$$

Now using $\dim[\xi] = -1, \dim[u] = 3 - d$, and $\dim[T] = 1$, and matching scaling dimensions in (14.37), we conclude $p = d - 1$, which is consistent with (14.36).

It should also be evident (we briefly discuss this issue further in the following section) that such violations of scaling also appear in the characteristic time for dynamic fluctuations in the high- T regime. They are no longer simply universal numbers times $\hbar/k_B T$ but are proportional to higher powers of $1/T$ times a prefactor involving the nonuniversal bare value of the coupling u.

20.5.3 14.3 Order parameter dynamics in $d = 2$

We begin by formulating an effective theory for the low-energy, long-wavelength fluctuations of the order parameter ϕ_α. This model is then used to compute the behavior of $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)$ at small k and small ω. An important limitation of the resulting model is that it cannot be used to compute universal transport properties (i.e. correlators of $\mathbf{L}$, the uniform susceptibility χ_u, and the spin diffusion constant D_s). These turn out to be dominated by larger k and ω, because although the small k and ω fluctuations of ϕ_α have large amplitudes, they carry very little angular momentum current. A separate model for transport properties is developed in Chapter 15.

We mostly limit our attention here to dynamics in the continuum high- T ("quantum critical") region of Fig. 14.1 (which applies to $N = 1, 2$ for $d = 2$) and Fig. 11.2 (which applies to $N \geq 3$ for $d = 2$; see also Fig. 13.1) but consider all values of N. Dynamical properties in this region were studied by the large- N expansion in Section 13.2 and led to Fig. 13.3 for

$\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)$ (which is the analog of Fig. 10.8 for the Ising chain). The large- N expansion was found to be adequate near the position of the quasi-particle pole ($\omega \approx \varepsilon_{\vec{k}}$), but it failed badly for $\omega \ll T, ck \ll T$. It is this failure we can rectify here; our aim is to obtain the analog of the Ising chain results for $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)/\omega$ in Figs. 10.9-10.11 for dimension $d = 2$.

As we shall see, there are some significant, qualitative physical differences between $d = 1$ and $d = 2$.

The basis of our approach depends upon the ϵ-expansion values of the coupling constants in the effective theory $\mathcal{S}_{\phi,\,\mathrm{eff}}$, (14.16), for the static ϕ_α fluctuations. In particular, this theory is characterized by a "mass," R (defined in (14.18)), which in the high- T region is (from (14.20) and (14.29))

$$R = \epsilon \left(\frac{N+2}{N+8} \right) \frac{2\pi^2 T^2}{3} \tag{14.38}$$

The characteristic wavevector and energy of the dominant ϕ_α fluctuations both equal $\sqrt{R}$ (in units with $c = 1$, which we are using in this chapter). Observe that from small ϵ, $\sqrt{R} \ll T$, and so the occupation number of ϕ_α modes with this energy is large:

$$\frac{1}{e^{\sqrt{R}/T} - 1} \approx \frac{T}{\sqrt{R}} \sim \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \gg 1. \tag{14.39}$$

The second term above is the classical equipartition value and suggests that predominant fluctuations are classical waves in the magnitude and orientation of ϕ_α.

How can we extend the model (14.16) to describe the dynamics of these classical waves? (The reasoning here is almost identical to that presented in Section 12.3.3 for the high$T$ regime of the $d = 1$ rotor model; readers who have skipped Chapter 12 may wish to read Section 12.3.3 until (12.55), but this is not essential.) The predominance of fluctuations with energy smaller than T implies that the classical fluctuation-dissipation theorem (10.75) applies, and (10.76) allows us to obtain the equal-time correlations of ϕ_α from the static susceptibility of (14.16). For unequal-time correlations, we need to account for the kinetic energy of the ϕ_α fluctuations. To this end, we introduce a canonically conjugate momentum, π_α, so that we have the following standard Poisson bracket relations between the ϕ_α, π_α :

$$\begin{aligned} \{\phi_\alpha(x), \pi_\beta(x')\}_{PB} &= \delta_{\alpha\beta}\delta(x - x') \\ \{\phi_\alpha(x), \phi_\beta(x')\}_{PB} &= 0 \\ \{\pi_\alpha(x), \pi_\beta(x')\}_{PB} &= 0 \end{aligned} \tag{14.40}$$

The Hamiltonian implied by (14.16) contains only "potential energy" terms, and it has to be extended to include the kinetic energy. At the low order in ϵ that we are working with here, there are no renormalizations of the gradient terms in (14.2), and so the kinetic energy is simply the standard $\int d^dx \pi_\alpha^2/2$ implied by the Hamiltonian form of the quantum Lagrangean in (14.2); in this respect, the present situation is simpler than that in Section 12.3.3, where a careful computation of the temperature dependence of the uniform susceptibility was necessary to obtain the proper kinetic energy. In this manner we are led to the following classical phase space integral (as in " $\int dqdp$ "), which generalizes the configuration space integral in (14.16):

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int \mathcal{D}\phi_\alpha(x)\mathcal{D}\pi_\alpha(x) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_c}{T}\right) \\ \mathcal{H}_c &= \int d^dx \left\{ \frac{1}{2}\left[\pi_\alpha^2 + (\nabla_x\phi_\alpha)^2 + \tilde{R}\phi_\alpha^2\right] + \frac{U}{4!}\left(\phi_\alpha^2(x)\right)^2 \right\} \end{aligned} \tag{14.41}$$

Observe that we can freely integrate out the π_α in a Gaussian integral, and the functional integral over the ϕ_α and its equal-time correlations then reduce to those implied by (14.16), as they should. This argument shows that the couplings $\tilde{R}$ and U above are precisely those computed in Section 14.2 in the ϵ expansion.

For unequal-time correlations, we compute the classical Hamilton-Jacobi equations implied by (14.41) and the Poisson brackets (14.40):

$$\begin{aligned}\frac{\partial \phi_\alpha}{\partial t} &= \{\phi_\alpha, \mathcal{H}_c\}_{\rm PB} \\ &= \pi_\alpha \\ \frac{\partial \pi_\alpha}{\partial t} &= \{\pi_\alpha, \mathcal{H}_c\}_{\rm PB} \\ &= \nabla_x^2 \phi_\alpha - \tilde{R}\Phi_\alpha - \frac{U}{6}\left(\phi_\beta^2\right)\phi_\alpha \end{aligned} \tag{14.42}$$

Determination of the dynamic correlations now reduces to a problem of the form also discussed in Section 12.3.3. Pick a set of initial conditions for ϕ_α, π_α from the ensemble implied by (14.41). Then evolve forward in time, according to the deterministic equations (14.42). Finally, compute unequal-time correlations by averaging products of fields at different times over the set of initial conditions in (14.41).
(Readers familiar with the theory of classical critical dynamics [223] should be warned that the equations above look deceptively similar to those found in the classical model considered by Halperin, Hohenberg, and Ma [194, 195]. However, in the present situation, (14.42) is a set of deterministic Hamiltonian equations that preserve total energy (and other quantities). In contrast, the equations of [194] and [195] are stochastic equations with a damping coefficient inserted by hand.)

The scaling structure of the deterministic continuum dynamical problem defined above has been discussed carefully in [426], and the central result is simple and quite easy to understand. First, let us discuss the equal-time correlations computed in Section 14.2 in a slightly different language. The continuum statistical mechanics problem defined by the functional integral in (14.16) requires some consideration of the dependence of correlators on the short-distance cutoff, Λ^{-1}. For $d < 3$, the answer is very simple: introduce a new renormalized "mass" R as in (14.18), and then send the ultraviolet cutoff, Λ, to infinity; a finite, universal, continuum answer is obtained, which is, of course, that specified in the tricritical crossover function in (14.19). Notice that the integral in (14.18) is divergent in the ultraviolet for d close to 3 . What we are saying is that this is the only short-distance singularity in the problem for $\epsilon = 3 - d > 0$ and small, and that this singularity can be removed by a simple, linear shift in the value of the mass R. After such a shift, the continuum limit is well defined, and we can then deduce the form of all correlators by a simple engineering analysis of dimensions. The claim of [426] (which we accept here without
proof) is that this same shift is also sufficient for unequal-time correlations; readers who have read Chapter 12 will recall that a very similar claim was made in Section 12.3.3.

Let us, then, perform the straightforward engineering analysis of dimensions. We transform to dimensionless spatial, time, and field variables by the substitutions

$$\begin{aligned}\bar{x} &= xR^{1/2} \\ \bar{t} &= tR^{1/2} \\ \bar{\phi}_\alpha &= R^{(2-d)/4}T^{-1/2}\phi_\alpha \\ \bar{\pi}_\alpha &= R^{-d/4}T^{-1/2}\pi_\alpha \end{aligned} \tag{14.43}$$

in (14.41) and (14.42). All dimensional couplings in (14.41) and (14.42) disappear, and they acquire a universal form dependent only on a single dimensionless parameter multiplying the quartic (cubic) term in (14.41) ((14.42)), which is

$$\mathcal{G} \equiv \frac{TU}{R^{(4-d)/2}} \tag{14.44}$$

This is, of course, precisely the dimensionless parameter that appeared in crossover functions such as (14.19); we have now given it a separate symbol, which represents its role as a "Ginzburg parameter" [312], controlling the strength of thermal fluctuations. The scaling form (14.19) can now be immediately deduced from the mappings (14.43), but the present approach also allows us to write down the form of the dynamic structure factor in a manner similar to that used in (10.78), (12.62), and (13.36):

$$\frac{2T}{\omega}\,\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega) = S(k,\omega) = \frac{T\chi(k)}{\sqrt{R}}\Phi_{\mathrm{Sc}}\left(\frac{k}{R^{1/2}}, \frac{\omega}{R^{1/2}}, \mathcal{G}\right). \tag{14.45}$$

The first relation is the classical fluctuation-dissipation theorem (10.75), and Φ_{Sc} is a universal scaling function. The prefactor of the static susceptibility, $\chi(k)$, satisfies (14.19) and has already been computed in Section 14.2.1; it has been inserted so that the KramersKronig relation (10.75) implies that Φ_{Sc} has a fixed integral over frequency,

$$\int \frac{d\bar{\omega}}{2\pi}\Phi_{\mathrm{Sc}}(\bar{k}, \bar{\omega}, \mathcal{G}) = 1 \tag{14.46}$$

as in Fig. 10.11 and (10.79). The value of $\Phi_{\mathrm{Sc}}(0, 0, \mathcal{G})$ is of particular importance because it determines the relaxational rate, Γ_R, of long-wavelength order parameter fluctuations, as in (10.100).

Our task is now clear. Solve the continuum equations of motion (14.42) for initial conditions specified by (14.41), and so determine the scaling function Φ_{Sc} . For the high- T region, this solution should be obtained at the value of $\mathcal{G}$ determined in Section 14.2.1, which is

$$\mathcal{G} = \frac{48\pi\sqrt{3}}{\sqrt{2(n+2)(n+8)}}\sqrt{\epsilon} \tag{14.47}$$

and this is small for small ϵ. In general, as implied by the discussion in Section 14.2.1, $\mathcal{G}$ is a smooth, dimensionless function of $s_R/T^{1/zv}$ (and can be rewritten as a universal function of Δ_+/T on the quantum paramagnetic side, and similarly for the magnetically ordered side); it decreases (increases) from the high- T value in (14.47) as we decrease T toward the quantum paramagnetic (magnetically ordered) region. For $\mathcal{G} = 0$, the dynamic problem is one of linear waves and can be easily solved. For small $\mathcal{G}$, equal-time correlations can be obtained in perturbation theory, and this was discussed in Section 14.2.1. However, as we have already noted, perturbation theory fails for dynamic properties in the low-frequency limit [422] for any nonzero $\mathcal{G}$.

The only remaining possibility is to numerically solve the strong-coupling dynamical problem specified by (14.41) and (14.42). Formally, we are carrying out an ϵ expansion, and so the numerical solution should be obtained for d just below 3 . However, it is naturally much simpler to simulate directly in $d = 2$, which is also the dimensionality of physical interest. Therefore, the approach to the solution of the dynamic problem in the quantum critical region breaks down into two systematic steps: (i) use the $\epsilon = 3 - d$ expansion to derive an effective classical nonlinear wave problem characterized by the couplings R and $\mathcal{G}$; (ii) obtain the exact numerical solution of the classical nonlinear wave problem at these values of R and $\mathcal{G}$ directly for $d = 2$. This division of the problem into two rather disjointed steps is also physically reasonable. The dimensionality $d = 2$ plays a special role, primarily for the classical thermal fluctuations, and the cases $N = 1, 2$ and $N \geq 3$ are strongly distinguished, and so it is important to treat these exactly; in contrast, the $\epsilon = 3 - d$ expansion provides a reasonable treatment of the quantum fluctuations down to $d = 2$ for all N.

Before embarking on a description of this numerical solution, let us make some peripheral remarks. First, the relationship (14.18) between $\tilde{R}$ and R cannot be used when $d = 2$ because there is now an infrared divergence in the momentum integral. To cure this, we replace (14.18) by

$$\tilde{R} = R - U\left(\frac{N+2}{6}\right)\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{T}{k^2 + R} \tag{14.48}$$

which is a nonlinear relationship between R and $\tilde{R}$. The change in the propagator makes no difference at large momenta, and so the cancellation of ultraviolet divergences goes through as before [303]. The value of R as computed in the ϵ expansion is now different, but the leading order results in (14.38) and (14.47) remain unchanged. The new relationship (14.48) does have some important consequences for the structure of the static properties at large $\mathcal{G}$, but we will not go into this here. In particular, the present approach can be used to reliably obtain physically important crossovers for $d = 2$ (such as those in the static susceptibility $\chi(k, \omega = 0)$ and in the superfluid density ρ_s for $N = 2$) between the high- T and low- T regions of Fig. 14.1; this is discussed elsewhere [426] in some detail.

Figures $14.2 - 14.4$ contain the results of a recent numerical computation of the scaling functions in (14.45) at $k = 0$ (i.e. for $S(0, \omega)$). These results are the analog of Fig. 10.11 for the Ising chain (and Fig. 12.4 for the $d = 1, N = 3$ rotor model, for those who have read Chapter 12). Because (14.47) evaluates to a moderately large value of $\mathcal{G}$ for $d = 2$, the perturbation theory results of Section 14.2.1 for $\chi(k)$ are no longer accurate, and we also numerically computed the exact values of $\Psi_d(0, \mathcal{G})$ for $d = 2$ (see (14.19)), and these are reported in the captions to the figures. The results show a consistent trend from smaller values of $\mathcal{G}$ and larger values of N to larger values of $\mathcal{G}$ and smaller values of N, and we discuss the physical interpretation of the two limiting cases in turn.

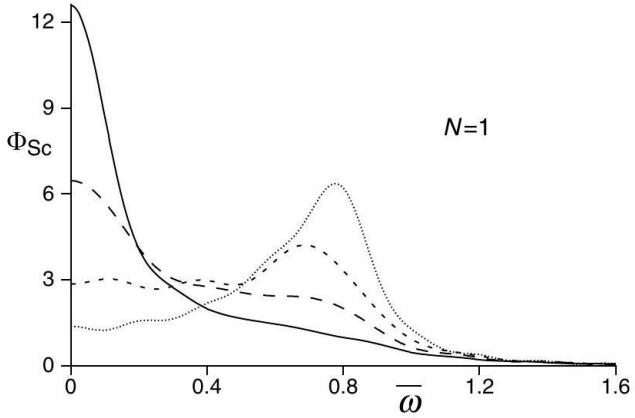


Fig. 14.2 Numerical results from [426] for the zero-momentum scaling function $\Phi_{\rm Sc}(0, \bar{\omega}, \mathcal{G})$ appearing in (14.45) for $N = 1$. Results are shown for $\mathcal{G} = 25$ (dots), $\mathcal{G} = 30$ (short dashes), $\mathcal{G} = 35$ (long dashes), and $\mathcal{G} = 40$ (full line). The static susceptibility takes the values (see (14.19)) $R\chi(k) = \Psi_2^{-1}(0, \mathcal{G}) = 1.95, 2.45, 3.37$, and 4.78 at $\mathcal{G} = 25, 30, 35$, and 40, respectively. The high- T limit value of $\mathcal{G}$ in (14.47) evaluates to $\mathcal{G} = 35.5$ at $\epsilon = 1$ and $N = 1$.

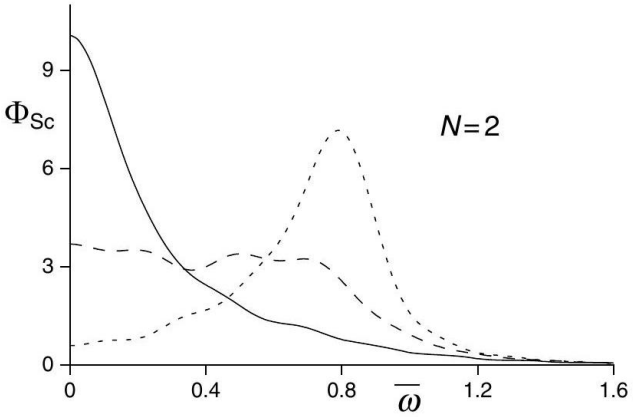


Fig. 14.3 Numerical results as in Fig. 14.2 but for $N = 2$. The values of $\mathcal{G}$ are now $\mathcal{G} = 20$ (short dashes), $\mathcal{G} = 30$ (long dashes), and $\mathcal{G} = 40$ (full line). The static susceptibility takes the values (see (14.19)) $R_\chi(k) = \Psi_2^{-1}(0, \mathcal{G}) = 1.67, 2.65$, and 4.73 at $\mathcal{G} = 20, 30$, and 40 , respectively. The high- T limit value of $\mathcal{G}$ in (14.47) evaluates to $\mathcal{G} = 29.2$ at $\epsilon = 1$ and $N = 2$.

For smaller $\mathcal{G}$ and larger N, we observe a peak in $S(0, \omega)$ at a nonzero frequency. This peak is the remnant of the delta function in the large- N result (11.10), where the value of m was given by (11.45), (11.53), and (11.56) (the same peak also appears in the $1/N$ computation in Fig. 13.3 in Chapter 13). In the present computation, it is clear that the peak is due to amplitude fluctuations as ϕ_α oscillates about the minimum in its effective potential at $\phi_\alpha = 0$. As $\mathcal{G}$ is reduced, we move out of the high- T region into the low- T region on the quantum paramagnetic side (see Fig. 14.1), and this finite-frequency, amplitude fluctuation peak connects smoothly with the quantum paramagnetic quasiparticle peak. Of course, once we are in the quantum paramagnetic region, the wave oscillations get

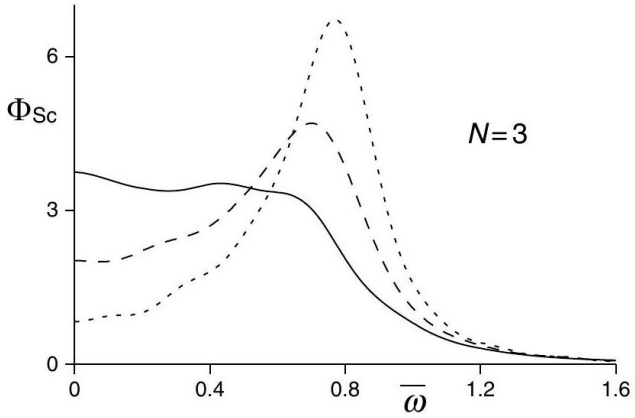


Fig. 14.4 Numerical results as in Fig. 14.2 but for $N = 3$. The values of $\mathcal{G}$ are now $\mathcal{G} = 20$ (short dashes), $\mathcal{G} = 25$ (long dashes), and $\mathcal{G} = 30$ (full line). The static susceptibility takes the values (see (14.19)) $R_\chi(k) = \Psi_2^{-1}(0, \mathcal{G}) = 1.73, 2.17$, and 2.75 at $\mathcal{G} = 20, 25$, and 30 , respectively. The high- T limit value of $\mathcal{G}$ in (14.47) evaluates to $\mathcal{G} = 24.9$ at $\epsilon = 1$ and $N = 3$. quantized, and the amplitude and width of the peak can no longer be computed by the present quasi-classical wave description - we need a quasi-classical particle approach, like that in Section 10.4.2.

In addition to the peak at finite frequency, there is weight in $S(0, \omega)$ down to zero frequency, with $S(0, 0) > 0$, and so $\mathrm{Im}\,\chi(0, \omega) \sim \omega$ for small ω (and a finite relaxation rate Γ_R as defined in (10.100)); direct analytic computations of $\mathrm{Im}\,\chi(0, \omega)$ in either the ϵ or $1/N$ expansions give different, unphysical, low-frequency limits for $\mathrm{Im}\,\chi(0, \omega)$ (as was seen in Section 13.2.2); thus the present exact dynamical computation directly for $d = 2$ with N finite has cured this sickness.

For larger $\mathcal{G}$ and smaller N, the peak in $S(0, \omega)$ shifts down to $\omega = 0$. The resulting spectrum is then closer to the exact solution for $d = 1, N = 1$ presented in Fig. 10.11. As $\mathcal{G}$ increases further, the zero-frequency peak becomes narrower and taller. How do we understand the dominance of this low-frequency relaxation? For $N \geq 2$, there is a natural direction for low-energy motion of the order parameter: by angular or phase fluctuations of ϕ_α in a region where the value of $|\phi_\alpha|$ is nonzero. Of course, the fully renormalized effective potential controlling fluctuations of ϕ_α has a minimum only at $\phi_\alpha = 0$, as we are examining a region with no long-range order. However, for these values of $\mathcal{G}$, there is a significant intermediate length scale over which the local effective potential has a minimum at a $|\phi_\alpha| \neq 0$, and the predominant fluctuations of ϕ_α consist of a relaxational phase dynamics. This interpretation is also consistent with an analysis of the limit $\mathcal{G} \to \infty$ for $N = 3$ that was carried out in [426]. Then we expect to be well into the low- T region on the magnetically ordered side in Fig. 11.2, and so the analysis of Section 13.1.3 should apply. Indeed, it was shown that in the limit $\mathcal{G} \to \infty$, the three-argument scaling form (14.45) reduces to precisely the two-argument scaling form in (13.36). As readers of Chapter 13 will recall, this latter scaling form is described by a classical wave model in which $|\phi_\alpha|$ is fixed to be unity and its zero momentum dynamic structure factor has a large relaxational
peak at zero frequency. The same "phase fluctuation"-dominated peak evidently survives at the moderate values of $\mathcal{G}$ we are considering here.

All of the above reasoning has been for cases with continuous symmetry, $N \geq 2$. However, closely related arguments can also be made for $N = 1$. In this case, in a region where $|\phi_\alpha|$ locally takes a nonzero value, there are low-energy modes corresponding to motions of domain walls between oppositely oriented magnetic phases. Indeed, precisely such a domain wall motion was considered for the $d = 1, N = 1$ case in Section 10.4.1, and it led to the zero-frequency relaxational peak in the structure factor in Fig. 10.5.

Even in a region dominated by angular (or domain wall) fluctuations about a locally nonzero value of $|\phi_\alpha|$, there could still be higher frequency amplitude fluctuations of $|\phi_\alpha|$ about its local potential minimum. This would be manifested by peaks in $S(0, \omega)$, both at $\omega = 0$ and at a nonzero frequency. A glance at Figs. 14.2-14.4 shows that this never happens in a well-defined manner. However, for $N = 1$, we do observe a nonzero frequency shoulder in $S(0, \omega)$ at $\mathcal{G} = 35$, along with a prominent peak at $\omega = 0$, indicating the simultaneous presence of domain wall relaxational dynamics and amplitude fluctuations in $|\phi_\alpha|$. Readers of Chapter 12 will also recognize the similarity of this with the shoulder in Fig. 12.4 describing the high- T limit of the $d = 1, N = 3$ case. For the other cases in $d = 2$, we do not see a clear signal of the concomitant amplitude and angular fluctuations. It seems, therefore, that once angular fluctuations appear

with increasing $\mathcal{G}$, the nonlinear couplings between the modes reduce the spectral weight in the amplitude mode to a negligible amount.

It is interesting to examine the above results at the value of the high- T limit for $\mathcal{G}$ in (14.47) evaluated directly in $\epsilon = 1$. We find $\mathcal{G} = 35.5, 29.2, 24.9$ for $N = 1, 2, 3$, and these values are very close to the position where the crossover between the above behaviors occurs. The $N = 1$ case has a clear maximum in $S(0, \omega)$ at $\omega = 0$ (along with a finite frequency shoulder), while there is a more clearly defined finite frequency peak for $N = 3$.

We add a final parenthetic remark. Readers may recognize a passing resemblance between the above crossover in dynamical properties as a function of $\mathcal{G}$ and a well-studied phenomenon in dissipative quantum mechanics [294, 295, 537] - the crossover from "coherent oscillation" to "incoherent relaxation" in a two-level system coupled to a heat bath. However, here we do not rely on an arbitrary heat bath of linear oscillators, and the relaxational dynamics emerges on its own from the underlying Hamiltonian dynamics of an interacting many-body, quantum system. Our description of the crossover has been carried out in the context of a quasi-classical wave model here, but, as we noted earlier, the "coherent" peak connects smoothly to the quasiparticle peak in the low- T paramagnetic region; here the wave oscillations get quantized into discrete lumps, which must then be described by a "dual" quasi-classical particle picture.

20.5.4 14.4 Applications and extensions

Bitko, Rosenbaum, and Aeppli [49] have studied the vicinity of the quantum phase transition in the Ising spin system $LiHoF_4$ in the presence of a transverse magnetic field.

Thus Ising spins have long-range dipolar exchange, and this puts the quantum critical point above its upper-critical dimension because long-range forces tend to make the mean-field approximation better. The resulting exponents are therefore similar to those of the mean field, and physical properties can be computed in a manner very similar to Section 14.2.2.

We argued in Section 14.2.1 that for systems below the upper-critical dimension with a finite-temperature phase transition (the cases $N = 1, 2; d = 2$), the critical temperature of the transition is universally related to the ground state energy scale Δ_-. For the case $d = 2$, $N = 2$, we may choose $\Delta_- = \rho_s$, the ground state spin stiffness, and so T_c/ρ_s is a universal constant. Indeed the universality applies to the entire temperature dependence of ρ_s, and thus

$$\rho_s(T) = \rho_s \Phi_\rho \left(\frac{T}{\rho_s} \right) \tag{14.49}$$

where $\rho_s \equiv \rho_s(0)$, and Φ_ρ is a universal function, which can be computed by the methods of Section 14.2.1 in an ϵ expansion or by a direct numerical computation in $d = 2$ [426]. The value of T_c is determined by the argument at which Φ_ρ first vanishes. In $d = 2$, the function Φ_ρ will display a discontinuity at $T = T_c$ to allow for the Nelson-Kosterlitz jump [358] in the superfluid density. For experimental comparisons, it is easy to see that (14.49) implies the slightly weaker result

$$\frac{\rho_s(T)}{\rho_s(0)} = \tilde{\Phi}_\rho \left(\frac{T}{T_c} \right) \tag{14.50}$$

with the function $\tilde{\Phi}_\rho$ computable from Φ_ρ. The numerically exact computations for $d = 2$ discussed in Section 14.3 have been used to obtain explicit computations of the functions $\Phi_\rho, \tilde{\Phi}_\rho$ for the model (14.2), and these results contain the jump in superfluid density. It is quite intriguing that the data [131,202,518] on high-temperature superconductors satisfy the relation (14.50), suggesting the proximity of a quantum critical point at which the superfluid density vanishes at $T = 0$.

We have not explicitly considered the case of the upper-critical dimension $d = 3$ in our discussion in this chapter. In this case there are logarithmic corrections, involving a nonuniversal upper cutoff scale in the argument of the logarithm, which can be computed using renormalization group arguments similar to those considered in Sections 12.3 and 13.1.1. We assume the system begins with a positive coupling u of order unity at a microscopic scale Λ. Then, as in Sections 12.3 and 13.1.1, it pays to use the renormalization group invariance to renormalize to a scale $\mu = T/c$; from the flow equation (14.10) we see that for $\epsilon = 0$ and $T \ll \Lambda$

$$u_R = \left(\frac{6}{N+8}\right)\frac{1}{\ln(c\Lambda/T)} \tag{14.51}$$

Hence the quartic coupling u is logarithmically small. The $\omega_n \neq 0$ modes can be integrated out by precisely the methods of Section 14.2 to derive an effective action for the $\omega_n = 0$ modes. This step should be carried out at the scale $\mu = T/c$, as this ensures that u_R is small and also that there are no large logarithms generated in the perturbation theory in u_R (the only scale running through the Feynman diagrams is T, and so dimensionally all logarithms must be order $\ln(c\mu/T)$, which is small). The subsequent analysis of the action
for the $\omega_n = 0$ modes then proceeds as before. To lowest order, the physical results can be obtained from the $d < 3$ computation by the replacement $\epsilon \to 1/(\ln(c\Lambda/T))$.
Irkhin and Katanin [237] have applied the methods of this chapter to crossovers in anisotropic magnetic systems and have made comparisons to experimental and numerical data.

We have discussed the realization of the $d = 3, N = 3$ rotor quantum critical point in $TlCuCl_3$ by Ruegg et al. [414] in Sections 1.3 and 6.6. In particular, neutron scattering observations have reported a low-lying amplitude fluctuation mode (or the "Higgs particle") in the spectrum of the ordered phase, in addition to the usual spin-wave modes. The universal properties of such a mode can be obtained directly from the approach developed in this chapter; we can examine (14.2) for $r < r_c$ in an expansion in the nonlinear coupling u, which will be logarithmically small for $d = 3$ as in (14.51). The longitudinal fluctuations in $|\phi_\alpha|$ about a nonzero mean value lead to a mode whose energy vanishes as $|r - r_c| \to 0$. It should also be mentioned that such an amplitude fluctuation mode is not expected to be visible as $T \to 0$ for $r < r_c$ for $d = 2$, as is clear from the large- $\mathcal{G}$ computations in Section 14.3, and from the large-N expansion at $T = 0$ in [97] and [439] because the cross-section for the decay of the amplitude mode into multiple spin-wave excitations is too large in low dimensions.

20.6 Transport in d=2

This chapter turns to a systematic analysis of transport of conserved charges in the quantum rotor model. We introduced some general concepts in Section 8.3, and these are illustrated here by explicit computations at higher orders.

For $d = 1$, we considered time-dependent correlations of the conserved angular momentum, $\mathbf{L}(x,t)$, of the O (3) quantum rotor model in Chapter 12. We found, using effective semiclassical models, that the dynamic fluctuations of $\mathbf{L}(x,t)$ were characterized by a diffusive form (see (12.26)) at long times and distances, and we were able to obtain values for the spin diffusion constant D_s at low T and high T (see Table 12.1). The purpose of this chapter is to study the analogous correlations in $d = 2$ for $N \geq 2$; the case $N = 1$ has no conserved angular momentum, and so there is no possibility of diffusive spin correlations. Rather than thinking about fluctuations of the conserved angular momentum in equilibrium, we find it more convenient here to consider instead the response to an external space- and time-dependent "magnetic" field $\mathbf{H}(x,t)$ and to examine how the system transports the conserved angular momentum under its influence.

In principle, it is possible to address these issues in the high- T region using the nonlinear classical wave problem developed in Section 14.3 in the context of the $\epsilon = 3 - d$ expansion. However, an attempt to do this quickly shows that the correlators of $\mathbf{L}$ contain ultraviolet divergences when evaluated in the effective classical theory. Physically, this is a signal that, for small ϵ, transport properties are not dominated by excitations with energy $\ll T$ (while the order parameter fluctuations, considered in Section 14.3, were), and it is necessary to include fluctuations with higher energy, which must then be treated quantum mechanically. It is this quantum transport problem we address here. We show that it is necessary to solve a quantum transport equation for the quantized particle excitations to describe diffusion in the high- T and in the low- T quantum paramagnetic regions. We note, in passing, a proposal [439] applying classical wave models to transport directly for $d = 2$.

It is useful to begin by introducing some basic formalism. We mostly adopt the "soft-spin" approach to the quantum critical point discussed in Chapter 14, and so it is useful to set up the machinery of transport theory using its notation. For general N, the magnetic field $\mathbf{H}$ has $N(N-1)/2$ components (as in (1.20)); this field generates rotations of the ϕ_α order parameter, and the number of components equals the number of ways of choosing independent planes of rotation in the N-dimensional order parameter space. Only for the case $N = 3$ considered

earlier do the order parameter and magnetic field have the same number of components. We denote this generalized field by H^a, with $a = 1 \ldots N(N-1)/2$. Note that for $N = 2, a$ has only one allowed value and is therefore redundant. (We later apply the $N = 2$ model to the superfluid-insulator transition and see there that H^a represents the electrostatic potential.) In (11.4), we have already seen the
form of the imaginary time effective action for the $N = 3$ rotor model in the presence of a nonzero H^a in the fixed-length $\mathbf{n}$ field formulation. By the precise analog of the arguments made in Section 11.1 in deriving (11.4), we may conclude that the generalization of the soft-spin theory (14.2) in the presence of an external field H^a is

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int \mathcal{D}\phi_\alpha(x,\tau) \exp(\, -\mathcal{S}_\phi) \\ \mathcal{S}_\phi &= \int d^d x \int_0^{1/T} d\tau \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\partial_\tau \phi_\alpha - i H^a T^a_{\alpha\beta} \phi_\beta \right)^2 + c^2 \left(\nabla_x \phi_\alpha \right)^2 + r \phi_\alpha^2(x) \right] \right. \\ &\qquad \left. + \frac{u}{4!} \left(\phi_\alpha^2(x) \right)^2 \right\} \end{aligned} \tag{15.1}$$

Note that H^a merely causes a precession of the ϕ_α field. The T^a are $N \times N$ real antisymmetric matrices that generate the O(N) rotation (they are i times the generators of the Lie algebra of O(N)). There are $N(N-1)/2$ such linearly independent matrices. It is convenient to choose the basis in which all but two matrix elements of a given T^a are zero, with the nonvanishing elements equaling ± 1. In this functional language, the observable corresponding to the conserved angular momentum density is given by

$$L^a(x,t) = -\frac{\delta \mathcal{S}_\phi}{\delta H^a(x,t)} \tag{15.2}$$

Note that there are $N(N-1)/2$ components of this density, and their spatial integrals are all constants of the motion.

Many of the physical arguments are actually clearer in a Hamiltonian formalism. For the fixed-length model (11.4), we had the lattice Hamiltonian in (11.1). We can apply the inverse of the transformation used in going from (11.1) to (11.4) to obtain the Hamiltonian form of (15.1). If we interpret ϕ_a as the coordinate of a "particle" with unit mass moving in N dimensions (no longer constrained to move on a sphere), as discussed in Section 6.6, we obtain the following continuum Hamiltonian:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \int d^d x \{ & \frac{1}{2} \left[\pi_\alpha^2 + c^2 \left(\nabla_x \phi_\alpha \right)^2 + r \phi_\alpha^2(x) \right] \\ & + \frac{u}{4!} \left(\phi_\alpha^2(x) \right)^2 - H^a(x,t) T^a_{\alpha\beta} \pi_\alpha \phi_\beta \Big\} \end{aligned} \tag{15.3}$$

Here $\pi_\alpha(x,t)$ is the canonical momentum to the field ϕ_α, which therefore satisfy the equal-time commutation relations

$$\left[\phi_\alpha(x,t), \pi_\beta\left(x',t\right) \right] = i \delta_{\alpha\beta} \delta\left(x - x'\right). \tag{15.4}$$

Equations (15.3) and (15.4) are, of course, the quantized Hamiltonian versions of the classical Hamiltonian problem defined by (14.40) and (14.41). The operator representation of the angular momentum density is obtained by the analog of (15.2), and therefore

$$L^a(x,t) = T^a_{\alpha\beta} \pi_\alpha(x,t) \phi_\beta(x,t) \tag{15.5}$$

It can be verified that the fields L^a, ϕ_α satisfy commutation relations that are the continuum limit of the relations (1.21) for the fixed-length rotor model.

The basic purpose of this chapter is an analysis of the time evolution of the expectation value of $L^a(x,t)$ in situations close to thermal equilibrium. Let us first examine the exact Heisenberg equation of motion of the operator in (15.5) under the Hamiltonian in (15.3); an elementary computation using the commutation relation (15.4) gives a result that can be written in the form

$$\frac{\partial L^a}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}^a + f_{abc} H^b L^c \tag{15.6}$$

where f_{abc} are the structure constants of the Lie algebra of O(N) defined by the commutation relations

$$\left[T^a, T^b\right] = f_{abc} T^c \tag{15.7}$$

These structure constants are totally antisymmetric in a, b, c; for $N = 3$, $f_{abc} = \epsilon_{abc}$, while for $N = 2$, $f_{abc} = 0$. The term proportional to f_{abc} in (15.6) represents the Bloch precession of the angular momentum about the external field. The quantity $\vec{J}^a$ in (15.6) is the angular momentum current. An expression for $\vec{J}^a$ can easily be obtained by generating the equation of motion as noted above; however, as the equations of motion involve only the divergence of $\vec{J}^a$, this expression will be uncertain up to the curl of an arbitrary vector. It is customary to choose this arbitrary vector to obtain the transport current $\vec{J}^a_{\rm tr}$ so that the expectation value $\left\langle \vec{J}^a_{\rm tr} \right\rangle$ vanishes in thermal equilibrium. In this case a nonzero $\left\langle \vec{J}^a_{\rm tr} \right\rangle$ will describe bulk transport of the angular momentum density $\langle L^a \rangle$ across macroscopic distances when the system is driven out of equilibrium by an external perturbation.

Let us introduce some phenomenological considerations for a system close to thermal equilibrium. We imagine that weak perturbations from unspecified sources deform a thermal equilibrium state into one characterized by a nonzero, space-dependent angular momentum density $\langle L^a \rangle$. In addition a slowly varying "magnetic" field $H^a(x,t)$ is also present. Both these perturbations tend to induce a nonzero transport current $\left\langle \vec{J}^a_{\rm tr} \right\rangle$, and provided that the perturbations are weak and very slowly varying, we can write down the following phenomenological expression for the current:

$$\left\langle \vec{J}^a_{\rm tr}(x,t) \right\rangle = \sigma \vec{\nabla} H^a(x,t) - D_s \vec{\nabla} \left\langle L^a(x,t) \right\rangle . \tag{15.8}$$

We have introduced two transport coefficients in the above equation. The first, σ, is the conductivity: a uniform H^a is expected to induce only a nonzero magnetization density, and so any induced current can only be due to gradients of H^a. The second, D_s, is the spin diffusion constant we met in the discussion of the fluctuations of $L^a(x,t)$ for $d = 1$ in Chapter 12: the combination of (15.6) and (15.8) shows that for the external field $H^a = 0$, $\langle L^a(x,t) \rangle$ satisfies the diffusion equation

$$\frac{\partial \left\langle L^a(x,t) \right\rangle}{\partial t} = D_s \nabla^2 \left\langle L^a(x,t) \right\rangle , \tag{15.9}$$

and identifies D_s as the diffusion constant.

Continuing our phenomenological analysis, we discuss the important Einstein relation between σ and D_s. Imagine we are considering a closed system in which H^a is time independent but a slow function of x. Eventually the system reaches thermal equilibrium
in which the local angular momentum density is simply given by the equilibrium response to a uniform field,

$$\langle L^a \rangle = \chi_u H^a(x), \tag{15.10}$$

where χ_u was defined in (11.3) (we have arranged the initial conditions so that this result is compatible with conservation of the total angular momentum). Under this condition of equilibrium the transport current should also vanish. This is compatible with the defining transport relation (15.8) only if

$$\sigma = \chi_u D_s. \tag{15.11}$$

This is the basic Einstein relation between the diffusion coefficient characterizing fluctuations and the conductivity representing the response of the system to an external field.

Using (15.11), we can obtain the basic scaling properties of the conductivity σ. Recall from (11.30) that the scaling dimension of χ_u is $d - z$ (we henceforth use the value $z = 1$ for the rotor models in the remainder of this chapter), and χ_u satisfies the scaling forms (11.44):

$$\chi_u = \frac{T^{d-1}}{c^d}\Phi_{u\pm}\left(\frac{\Delta_\pm}{T}\right) \tag{15.12}$$

on the two sides of the quantum critical point (recall that $\Delta_\pm$are energy scales measuring the deviation of the ground state from the $T = 0$ quantum critical point). For $d = 2$, the $N = \infty$ result for the scaling functions $\Phi_{u\pm}$ can be obtained by inserting (11.45), (11.53), and (11.56) into (11.46). We note here some asymptotic limits, also mentioned in Table 13.1: on the ordered side, where $\Delta_- = \rho_s$, the ground state spin stiffness, we have the exact result for $T \ll \rho_s$ obtained in (13.25), which shows that χ_u reaches a nonzero value as $T \to 0$:

$$\chi_u = \frac{2\rho_s}{Nc^2}\left[1 + \frac{(N-2)T}{2\pi\rho_s} + \mathcal{O}\left(\frac{T}{\rho_s}\right)^2\right] \tag{15.13}$$

on the quantum paramagnetic side, we expect an exponentially small uniform susceptibility for $T \ll \Delta_+$, and we can again obtain an exact result for $d = 2$ by the same dilute gas of quasiparticles argument that led to (12.12):

$$\chi_u = \frac{\Delta_+}{\pi c^2}e^{-\Delta_+/T} \tag{15.14}$$

finally, in the high- T limit, $T \gg \Delta_\pm$, we must rely on the large- N expansion to obtain the value of the constant $\Phi_{u\pm}(0)$, and the $N = \infty$ result is

$$\chi_u = \frac{T}{c^2}\frac{\sqrt{5}}{\pi}\ln\left(\frac{\sqrt{5}+1}{2}\right) \tag{15.15}$$

Turning to the diffusion constant, no explicit scaling results have yet been obtained (indeed, that is the primary purpose of this chapter), but we can deduce its scaling dimension by a simple argument. A glance at (15.9) shows that D_s has the dimensions of (length) ^{2}/ time .

There is no field scale that appears in the definition of D_s, and as the scaling dimension has to respect the conservation law for L^a, we have the scaling dimensions

$$\begin{aligned} \dim[D_s] &= z - 2 \\ \dim[\sigma] &= d - 2 \end{aligned} \tag{15.16}$$

where the second relation follows from (11.30). Using $\dim[T] = z$, and matching engineering dimensions with those of c and T, we then see that D_s must equal c^2/T times a universal function of $\Delta_\pm/T$. Combining this with (15.11) and (15.12) we have the main scaling form for the conductivity [70,106,145,147,417,538]:

$$\sigma(\omega) = \frac{Q^2}{\hbar}\left(\frac{k_B T}{\hbar c}\right)^{d-2}\Phi_{\sigma\pm}\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}, \frac{\Delta_\pm}{k_B T}\right) \tag{15.17}$$

where $\Phi_{\sigma\pm}$ are completely universal scaling functions. We have momentarily returned to physical units by reinserting factors of $\hbar, k_B$, and the charge of the carriers, Q (this had been absorbed into our definition of $H^a; Q = 2e$ for the superfluid-insulator transition); we do this occasionally below when quoting results for σ. For future use, we have generalized the conductivity to a dynamical frequency-dependent conductivity $\sigma(\omega)$ representing the response in the current at frequency ω to an external field at the same frequency ($\sigma \equiv \sigma(0)$); the scaling dependence on ω/T then follows from now familiar arguments. We focus in this chapter mainly on the high- T regime, $T \gg \Delta_\pm$, and therefore on the value of $\Phi_{\sigma\pm}(\omega/T, 0)$. Also note an important and remarkable property of (15.17): in spatial dimension $d = 2$, the prefactor of the power T disappears, and the conductivity is entirely given by the scaling function $\Phi_{\sigma\pm}$ times the fundamental constants $Q^2/\hbar$. In the high$T$ limit, we are then left with the dimensionless scaling function $\Phi_{\sigma\pm}(\omega/T, 0)$, which depends on no system parameters at all.

We work, throughout this chapter, in the high- T and quantum paramagnetic low- T regions of Fig. 14.1. We do not study the crossover in the shaded classical region of Fig. 14.1 near the finite-temperature transition for $N = 2$. Although transport properties in this region are

of considerable practical interest, the methods developed here are not adequate to describe them. One consequence of restricting ourselves out of the shaded region is that we are always in a regime where the perturbative expansion for the tricritical crossover function in (14.5) is adequate.

20.6.1 15.1 Perturbation theory

We begin our computation of σ by a simple perturbative evaluation of the leading order term in both the $\epsilon = 3 - d$ and $1/N$ expansions [106].

First, let us specify more carefully the configuration of the system. We begin, at some time in the remote past, with an infinite d-dimensional quantum rotor system in thermal equilibrium at a temperature T. A small "magnetic field" with a uniform spatial gradient, and oscillating with a frequency ω, is turned on, also in the remote past. We are interested in the eventual steady state in which there is a spatially uniform angular momentum current present, also oscillating with the frequency ω. The proportionality constant between the current and the field gradient defines the conductivity $\sigma(\omega)$. As the current is spatially uniform, the magnetization density is zero at all times (so the term proportional to D_s in (15.8) is not present).

It should be evident that this physical situation has a translational symmetry. However, in considering the response to the field, we need a uniform gradient, and therefore it appears necessary to consider a response at a nonzero wavevector. Because this is slightly inconvenient, we use an alternative method that should be familiar to most readers in the context of discussion of the Kubo formula in many-body systems [136]. The basic point is to note that H^a appears in (15.1) in the same form as the time component of an O(N) non-Abelian gauge field. It is then useful to generalize (15.1) to also introduce a fictitious spatial component of this gauge field, denoted $\vec{A}^a$, by changing only the gradient terms in (15.1) to

$$\frac{1}{2}\left[\left(\partial_\tau \phi_\alpha + iH^a T^a_{\alpha\beta}\phi_\beta\right)^2 + c^2\left(\vec{\nabla}\phi_\alpha - \vec{A}^a T^a_{\alpha\beta}\phi_\beta\right)^2\right]. \tag{15.18}$$

One advantage of introducing $\vec{A}^a$ is that we can check that the current $\vec{J}^a$ appearing in (15.6) is given by the simple expression

$$\vec{J}^a = -\frac{\delta \mathcal{S}_\phi}{\delta \vec{A}^a} \tag{15.19}$$

this result is the analog of (15.2). The action $\mathcal{S}_\phi$ is seen to be invariant under the nonAbelian gauge transformation

$$\begin{aligned} \phi_\alpha &\to \phi_\alpha + \Omega^a T^a_{\alpha\beta}\phi_\beta, \\ \vec{A}^a &\to \vec{A}^a + \vec{\nabla}\Omega^a, \\ H^a &\to H^a + i\partial_\tau \Omega^a, \end{aligned} \tag{15.20}$$

where Ω^a is an arbitrary infinitesimal function of space and time. We can use this gauge invariance to transform away the field H^a appearing with the time component, leaving us with only a nonzero $\vec{A}^a$. From (15.20) we see that a system with a nonzero H^a and $\vec{A}^a = 0$ is equivalent to a system with $H^a = 0$ and $\vec{A}a = \vec{\nabla}\Omega^a$, where $\partial_\tau \Omega^a = iH^a$. So if we have a uniform, time-dependent, spatial gradient in H^a, we can define the space-independent $\vec{E}^a = \vec{\nabla}H^a$ and we see, in imaginary frequencies, that $\vec{A}^a(\omega_n) = \vec{E}^a(\omega_n)/\omega_n$ in the gaugetransformed system.

The above mapping allows us to present a simple prescription to compute $\sigma(\omega_n)$. Work with an $\mathcal{S}_\phi$ with $H^a = 0$ and a nonzero space-independent $\overrightarrow{A^a}(\omega_n)$. (Note that the external source $\vec{A}^a$ is explicitly at zero momentum.) Compute the expectation value of (15.19) under this $\mathcal{S}_\phi$. Then the conductivity is given by the linear response to a nonzero $\overrightarrow{A^a}$ by

$$\sigma(\omega_n) = -\frac{1}{\omega_n}\frac{\delta}{\delta \overrightarrow{A^a}}\left\langle \frac{\delta \mathcal{S}_\phi}{\delta \vec{A}^a}\right\rangle\Bigg|_{\vec{A}^a = 0}. \tag{15.21}$$

It is a simple matter to use (15.21) to compute $\sigma(i\omega_n)$, either to first order in u or in the $N = \infty$ limit (in this case one simply uses the self-consistent large- N propagator in

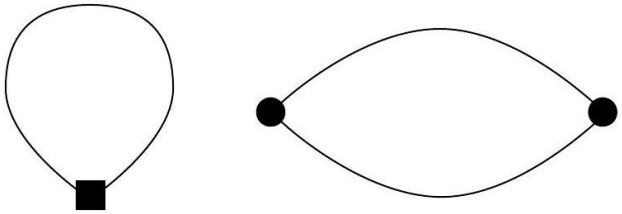


Fig. 15.1 Feynman diagrams leading to the two terms in (15.22). The dark circle represents the term linear in $\vec{A}^a$ in (15.18), while the dark square is the term quadratic in $\vec{A}^a$.
(11.10), and otherwise ignores interactions). In both cases the answer can be written in the following form:

$$\sigma(\omega_n) = -\frac{2c^2T}{\omega_n}\sum_{\epsilon_n}\int\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\left[\frac{2c^2k_x^2}{\left(\epsilon_n^2+c^2k^2+m^2\right)\left(\left(\epsilon_n+\omega_n\right)^2+c^2k^2+m^2\right)}\right.$$
$$\left.-\frac{1}{\epsilon_n^2+c^2k^2+m^2}\right] \tag{15.22}$$

The first term is the "paramagnetic" contribution, while the second is the "diamagnetic" term, and these arise from the diagrams shown in Fig. 15.1. Here we have taken the gradient of H^a along the x direction and k_x is the x component of the d-dimensional momentum k. The "mass" m has been computed in earlier chapters: the ϵ and large- N results differ only in their T-dependent values for m. At $N = \infty$ we have the result in (13.44). The ϵ expansion was considered in Chapter 14, and for the high- T and quantum paramagnetic low- T regions of interest here, we have from (14.19), (14.5), and (14.25) that

$$m^2 = R - \epsilon\left(\frac{N+2}{N+8}\right)2\pi T\sqrt{R} \tag{15.23}$$

where R is given in (14.24); in the high- T limit we have $m^2 = \epsilon((N+2)/(N+8))2\pi^2T^2/3$ to leading order in the ϵ expansion.

Now insert $1 = \partial k_x/\partial k_x$ in front of the diamagnetic term in (15.22) and integrate by parts. The surface terms vanish in dimensional or lattice regularization, and the expression for the conductivity becomes

$$\sigma(\omega_n) = -\frac{2c^2}{\omega_n}T\sum_{\epsilon_n}\int\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{2c^2k_x^2}{\epsilon_n^2+c^2k^2+m^2}$$
$$\times\left[\frac{1}{\left(\epsilon_n+\omega_n\right)^2+c^2k^2+m^2}-\frac{1}{\epsilon_n^2+c^2k^2+m^2}\right] \tag{15.24}$$

We evaluate the summation over Matsubara frequencies and analytically continue to real frequencies. The resulting $\sigma(\omega)$ is complex, and we decompose it into its real and imaginary parts, $\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$. We only present results for the real part $\sigma'(\omega)$; the imaginary part $\sigma''(\omega)$ can be obtained via the standard dispersion relation.

We find that the result for $\sigma'(\omega)$ has two distinct contribution [106,522] of very different physical origin. We separate these by writing

$$\sigma'(\omega) = \sigma'_I(\omega) + \sigma'_{II}(\omega). \tag{15.25}$$

The first part, $\sigma'_I(\omega)$, is a delta function at zero frequency:

$$\sigma'_I(\omega) = 2\pi c^4\delta(\omega)\int\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{k_x^2}{\varepsilon_k^2}\left(-\frac{\partial n(\varepsilon_k)}{\partial\varepsilon_k}\right) \tag{15.26}$$

where $n(\varepsilon)$ is the Bose function in (13.63) and the excitations have the energy momentum relation ε_k given in (13.64). We discuss the physical meaning of the delta function in (15.26) in Section 9.1.1, and obtain a separate and more physical derivation of its weight in Section 15.2. The second part, $\sigma'_{II}(\omega)$, is a continuum above a threshold frequency of 2σ :

$$\begin{aligned}\sigma'_{II}(\omega) &= \pi c^4 \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{k_x^2}{2\varepsilon_k^3} \left(1 + 2n\left(\varepsilon_k\right)\right) \delta\left(|\omega| - 2\varepsilon_k\right) \\ &= \frac{\pi S_d}{d} \theta(|\omega| - 2m) \left(\frac{\omega^2 - 4m^2}{4\omega^2}\right)^{d/2} [1 + 2n(\omega/2)] \left|\frac{\omega}{c}\right|^{d-2} \end{aligned} \tag{15.27}$$

where S_d was defined below (14.9). It can be verified that the above results for $\sigma(\omega)$ obey the scaling form (15.17).

We now discuss the physical and scaling properties of the two components of the conductivity in turn; the results are also sketched in Fig. 15.2.

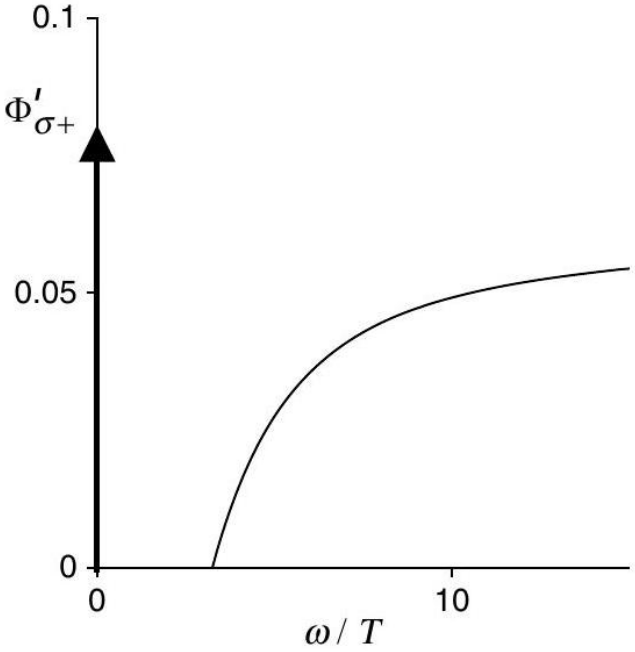


Fig. 15.2 The real part, $\Phi'_{\sigma+}$, of the universal scaling function $\Phi_{\sigma+}$ in the high- T limit ($T \gg \Delta_{\pm}$)(see (15.17)) at the one-loop level. The numerical values are obtained from (15.26) and (15.27) with $d = 2(\epsilon = 1)$. There is a delta function precisely at $\omega/T = 0$ represented by the heavy arrow. The weight of this delta function is given in (15.28) and (15.29). The delta function contributes to σ_l, and the higher frequency continuum to $\sigma_{\|}$.

15.1.1 σ_I

This is a zero-frequency delta function and is present only for $T > 0$. It is interpreted as the contribution of thermally excited particles that propagate ballistically without any collisions with other particles. This becomes evident when we re-derive this delta function contribution later in Section 15.2 using a transport equation formalism. Indeed, to first order in ϵ (Chapter 14), or at $N = \infty$ (Section 13.2), the excitations are simply undamped particles with an infinite lifetime and energy momentum relation ε_k. As we saw in Section 13.2.2, it is necessary to go to first order in $1/N$, to include collisions that give the quasiparticles a finite lifetime and lead to a finite phase coherence time τ_φ; a similar analysis in the ϵ expansion shows that such effects appear at order ϵ^2. We show in Section 15.3 that these collisions also broaden the delta function in σ_I. The magnitude of the broadening is expected to be determined by the inverse lifetime of the quasiparticles; in the high-temperature limit, this inverse lifetime is of order $\epsilon^2 T$ [422] in the ϵ expansion, or of order T/N in the large- N theory (see (13.68)). The typical energy of a quasiparticle at the critical point is of order T, and so the quasiparticles are well defined, at least within the ϵ or $1/N$ expansion. Note, however, that the quasiparticle interpretation breaks down at the physically important values of $\epsilon = 1, N = 2, 3$.

Let us evaluate the expression (15.26) for σ_I in its limiting regimes.
First, consider the high- T region, looking first at the ϵ expansion. The coefficient of the delta function is a function of the ratio m/T, but note from (15.23) and below that $m \ll T$ for small ϵ. Evaluating (15.26) in this limit we find for ϵ small

$$\begin{aligned}\sigma_I'(\omega) &= 2\pi c^{2-d} T^{d-1} \delta(\omega) \left[\frac{1}{18} - \frac{m}{8\pi T} + \cdots \right] \\ &= 2\pi c^{2-d} T^{d-1} \delta(\omega) \left[\frac{1}{18} - \frac{\sqrt{\epsilon}}{8} \left(\frac{2(N+2)}{3(N+8)} \right)^{1/2} + \cdots \right] \end{aligned} \tag{15.28}$$

Actually the expression (15.26) is good to order ϵ but we have refrained from displaying the next term as it is rather lengthy. The first term in (15.28) is obtained by evaluating (15.26) at $m = 0, d = 3$; the second term is from an integral dominated by small $ck \sim m \ll T$ and hence the Bose function can be replaced by its classical limit. It is important to note that the current carried by the thermally excited carriers is dominated by the leading term of (15.28), which arises from momenta $k \sim T \gg m$ (this is the reason we are not allowed to use the classical wave model of Section 14.2.1 for transport properties). This will be useful to us in the analysis of collisions in Section 15.3 where we will simply be able to set $m = 0$ to obtain the leading term. In the large- N theory, the corresponding expression for $d = 2$ is

$$\begin{aligned}\sigma_I'(\omega) &= \frac{T}{2} \delta(\omega) \left[\int_\Theta^\infty d\varepsilon \left(1 + \frac{\Theta^2}{\varepsilon^2} \right) \frac{1}{e^\varepsilon - 1} \right] \\ &= \frac{T}{2} \delta(\omega) \times 0.68940\ldots \end{aligned} \tag{15.29}$$

where $\Theta = 2\ln((\sqrt{5}+1)/2)$. Notice that, as $m \sim T$, we have now been unable to approximate $\varepsilon_k \approx k$ to get the leading result, as was done in the ϵ expansion. The spectral weight of the delta function to leading order in the ϵ expansion is, from (15.28), $\pi T/9 = 0.3491\ldots T$ whereas the $N = \infty, d = 2$ result is $0.3447\ldots T$, which is remarkably close.
Next consider the low- T regime on the quantum paramagnetic side of the transition, $T \ll \Delta_+$. Here both the ϵ and large- N expansions give the following result for $d = 2$:

$$\sigma_I'(\omega) = T \left(\frac{\Delta_+ T}{2\pi c^2} \right)^{(d-2)/2} e^{-\Delta_+/T} \delta(\omega) \tag{15.30}$$

Hence the spectral weight of the delta function is exponentially small, since free quasiparticles are thermally activated.

15.1.2 $\sigma_{\mathbf{II}}$

This is the continuum contribution to σ that vanishes for $\omega < 2m$. At this order in ϵ (or $1/N$) there is a sharp threshold at $\omega = 2m$, but we expect that this singularity will be rounded out when collisions are included at order $\epsilon^2(1/N)$ (but we will not describe this rounding out here). Although collisions have a strong effect at the threshold, they are not expected to significantly modify the form of $\sigma_{II}'(\omega)$ at higher frequencies where the transport is predominantly collisionless. In particular, the $\omega \to \infty$ limit is precisely the $T = 0$ result [70]

$$\sigma_{II}'(\omega \to \infty) = \frac{\pi S_d}{2^d d} \left| \frac{\omega}{c} \right|^{d-2}. \tag{15.31}$$

20.6.2 15.2 Collisionless transport equations

The low-order perturbative result for $\sigma(\omega)$ in Section 15.1 is clearly not physically satisfactory. Owing to the absence of any collisions between the thermally excited particles, we found a singular delta function at $\omega = 0$ and a sharp threshold at $\omega = 2m$. Before we can repair

these singularities, we present an alternative derivation of the delta function contribution at $\omega = 0$. This is carried out using an equation of motion analysis that clearly exposes the role of collisionless transport of thermally excited particles [106]. The advantage of this new approach is that subsequently we can readily include the effects of collisions.

We saw in the previous section that, at the one-loop level, the only effect of the $(\phi_\alpha^2)^2$ interaction was in inducing the T-dependent mass m in the propagators. This suggests that we perform our equation of motion analysis with the following simplification of the Hamiltonian in (15.3):

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\rm ext} \; . \tag{15.32}$$

The first term, $\mathcal{H}_0$, is the free particle part in (6.52), but with a renormalized mass m :

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \int d^d x \left[\pi_\alpha^2 + c^2 \left(\nabla_x \phi_\alpha \right)^2 + m^2 \phi_\alpha^2 \right] , \tag{15.33}$$

and $\mathcal{H}_{\rm ext}$ contains the coupling to the external magnetic field H^a :

$$\mathcal{H}_{\rm ext} = - \int d^d x H^a(\mathbf{x},t) T^a_{\alpha\beta} \pi_\alpha(x,t) \phi_\beta(x,t) \tag{15.34}$$

As noted earlier, we are interested only in the linear response of the current to the gradient, $\vec{E}^a = -\vec{\nabla}_x H^a(x,t)$, and it is assumed below that $\vec{E}^a$ is independent of x. Note that, unlike in Section 15.1, we are making the gauge choice of coupling to H^a rather than the vector potential $\vec{A}$ a this is for convenience and should not change the final gauge-invariant results. Strictly speaking, the renormalized mass m that appears in $\mathcal{H}_0$ also depends upon $\vec{E}^a$; however, to linear order in $\vec{E}^a$, and for the case of a momentum-independent interaction, this "vertex correction" can be neglected, and we do so here without proof. The explicit form of the angular momentum current $\vec{J}^a$ can be obtained by computing the equation of motion for the angular momentum density and putting it in the form (15.6). In the present situation of an x-independent $\vec{E}^a$, the choice

$$\vec{J}^a = c^2 T^a_{\alpha\beta} \phi_\alpha \vec{\nabla}_x \phi_\beta \tag{15.35}$$

ensures that $\left\langle \vec{J}^a \right\rangle$ vanishes when $\vec{E}^a = 0$. Moreover, $\left\langle \vec{J}^a \right\rangle$ is independent of x for $\vec{E}^a$ nonzero. For completeness, let us also note here the expression for the total momentum density, $\vec{P}$, of the quantum field theory $\mathcal{H}$; this can be derived by studying the response of the action to translations, as is discussed in standard graduate texts [245]:

$$\vec{P} = \pi_\alpha \vec{\nabla}_x \phi_\alpha \tag{15.36}$$

Notice that it is quite distinct from $\vec{J}^a$. In particular, in the absence of an external potential, $\vec{P}$ is conserved (i.e. it obeys an equation of the form $\partial_t \vec{P} + \vec{\nabla} \cdot \vec{Q} = 0$ for some local second rank tensor field $\overleftrightarrow{Q}$), whereas $\vec{J}^a$ is not.

The subsequent analysis is simplest in terms of the normal modes that diagonalize $\mathcal{H}_0$. Using the standard approach of diagonalizing harmonic oscillator Hamiltonians we make the mode expansions which generalize (6.54) to arbitrary time dependence:

$$\begin{aligned} \phi_\alpha(x,t) &= \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon_k}} \left(a_\alpha(k,t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} + a^\dagger_\alpha(\vec{k},t) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right) \\ \pi_\alpha(x,t) &= -i \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \sqrt{\frac{\varepsilon_k}{2}} \left(a_\alpha(\vec{k},t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} - a^\dagger_\alpha(\vec{k},t) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right) \end{aligned} \tag{15.37}$$

where the $a(\vec{k},t)$ operators satisfy the equal-time commutation relations in (6.55). It can be verified that (15.4) is satisfied, and $\mathcal{H}_0$ is given by the analog of (6.10)

$$\mathcal{H}_0 = \int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\varepsilon_k \left[a^\dagger_\alpha(\vec{k},t)a_\alpha(\vec{k},t) + 1/2\right] \tag{15.38}$$

We also need the expression for the current $\vec{J}^a$ in terms of the a and $a^\dagger$. We are only interested in the case where the system carries a position-independent current. For this case, inserting (15.37) into (15.35), we find

$$\begin{aligned}
\vec{J}^a(t) &= \vec{J}^a_I(t) + \vec{J}^a_{II}(t) \\
\vec{J}^a_I(t) &= ic^2 L^a_{\alpha\beta}\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{\vec{k}}{\varepsilon_k}\left\langle a^\dagger_\alpha(\vec{k},t)a_\beta(\vec{k},t)\right\rangle \\
\vec{J}^a_{II}(t) &= -ic^2 L^a_{\alpha\beta}\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{\vec{k}}{2\varepsilon_k}\left\langle a^\dagger_\alpha(-\vec{k},t)a^\dagger_\beta(\vec{k},t)\right\rangle + \text{ H.c.}
\end{aligned} \tag{15.39}$$

It should be evident that processes contributing to $\vec{J}^a_{II}$ require a minimum frequency of $2m$, and so $\vec{J}^a_{II}$ contributes only to $\sigma_{II}(\omega)$. We therefore drop the $\vec{J}^a_{II}$ contribution below and approximate $\vec{J}^a \approx \vec{J}^a_I$. The ease with which the high-frequency components of $\sigma(\omega)$ can be separated out is an important advantage of the present formulation of the quantum transport equations. Of course, at this simple free-field level it is not difficult to include $\vec{J}^a_{II}$ also and rederive the complete results for σ_I and σ_{II} obtained in Section 15.1. We do not do so in the interest of simplicity, but urge the reader to carry out this instructive computation.

The central object in our presentation of transport theory is the mean, time-dependent occupation number of the normal modes:

$$f_{\alpha\beta}(\vec{k},t) = \left\langle a^\dagger_\alpha(\vec{k},t)a_\beta(\vec{k},t)\right\rangle, \tag{15.40}$$

in terms of which the expectation value of current is

$$\left\langle \vec{J}^a(t)\right\rangle = ic^2 T^a_{\alpha\beta}\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{\vec{k}}{\varepsilon_k}f_{\alpha\beta}(\vec{k},t) \tag{15.41}$$

The corresponding expression for the momentum density is

$$\langle \vec{P}(t)\rangle = \int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\vec{k}f_{\alpha\alpha}(\vec{k},t) \tag{15.42}$$

Note the difference in the structure of the O(N) indices between (15.41) and (15.42).
For the subsequent analysis it is convenient to choose a definite orientation for the field H^a in the O(N) space. As in Section 12.3, and the discussion above (12.47), we choose the field that generates rotations in the $1-2$ plane, that is, $H^a = 0$ except for the component a, which couples to the generator of O(N) with $T^a_{1,2} = -T^a_{2,1} = 1$. We henceforth denote this nonzero component simply by H (and $\vec{E} = \vec{\nabla}H$) and the index a is dropped. Similarly, the current $\vec{J}^a$ is nonzero only for this component and denoted $\vec{J}$. It is also not difficult to see that to linear order in $\vec{E}$, the distribution functions in (15.40) do not get modified for all components $\alpha > 2$. This is because any change in these components must be even in $\vec{E}$. This conclusion is also true to all orders in the interaction u in $\mathcal{H}$. We have therefore

$$f_{\alpha\beta}(\vec{k},t) = \delta_{\alpha\beta}n\left(\varepsilon_k\right), \quad \alpha > 2 \text{ or } \beta > 2, \tag{15.43}$$

where $n(\varepsilon)$ is the Bose function in (13.63).
The interesting transport phenomena all occur within the 1,2 components of $f_{\alpha\beta}(\vec{k},t)$. Within this subspace, it is helpful to transform to a basis where the external field is diagonal. We therefore define

$$a_\pm(\vec{k},t) \equiv \frac{a_1(\vec{k},t) \pm ia_2(\vec{k},t)}{\sqrt{2}} \tag{15.44}$$

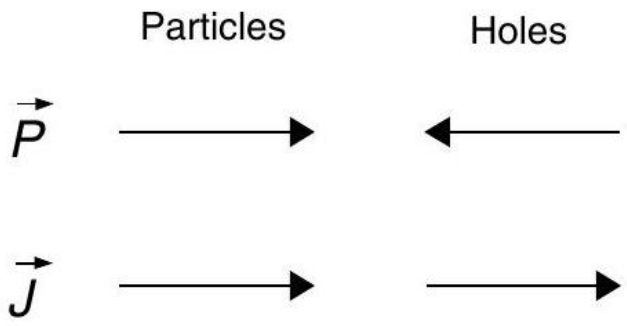


Fig. 15.3 The contribution of the particle-like and hole-like excitations to the total momentum $\vec{P}$ and the angular momentum current $\vec{J}$. The particles are moving to the right, while the holes are moving to the left. Their contributions to $\vec{P}$ cancel out, while their contributions to $\vec{J}$ add.

and we occasionally refer to a_+ (a_-)as the annihilation operators for the particles (holes). The Hamiltonian $\mathcal{H}_0$ can also be expressed in terms of the $a_\pm$, and it remains diagonal, with the same form as in (15.33). The current becomes

$$\begin{aligned}\langle \vec{J} \rangle &= \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \sum_\lambda \lambda \frac{c^2 k}{\varepsilon_k} \left\langle a_\lambda^\dagger(\vec{k},t) a_\lambda(\vec{k},t) \right\rangle \\ &= \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \sum_\lambda \lambda \frac{c^2 \vec{k}}{\varepsilon_k} f_\lambda(\vec{k},t) \end{aligned} \tag{15.45}$$

where the index λ is assumed here and below to extend over the values ± 1, and $f_\lambda \equiv f_{\lambda\lambda}$ are the particle distribution functions (the components of f that are off-diagonal in this λ space can easily be shown to vanish). Let us also note the expression for the momentum density

$$\vec{P} = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \sum_\lambda \vec{k} f_\lambda(\vec{k},t) \tag{15.46}$$

An important difference between (15.45) and (15.46) is the λ inside the summation in (15.45), which is absent from (15.46). Thus the angular momentum current is proportional to the difference of the particle and hole number currents, while the momentum density is proportional to their sum, see Fig. 15.3.

We have introduced all the basic formalism necessary to formulate the transport equations, which are the equations of motion of the distribution functions $f_\lambda(\vec{k},t)$. These are obtained by computing the Heisenberg equations of motion of $a_\pm$under the Hamiltonian $\mathcal{H}'$ in (15.32). In deriving these equations we make approximations similar to those made for $\vec{J}$: we drop all terms involving the product of two a s or $a^\dagger$ s as these contribute only to the high frequency σ_{II} (the mixing of these modes with the f_λ can also be neglected to linear order in $\vec{E}$). A straightforward computation then gives the central result of this section:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \lambda \vec{E}(t) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \right) f_\lambda(\vec{k},t) = 0 \tag{15.47}$$

Let us solve (15.45) and (15.47) in linear response. In the absence of $\vec{E}$, the distribution function has the equilibrium value given by the Bose function $f_\lambda(\vec{k},t) = n(\varepsilon_k)$. We Fourier transform from time, t, to frequency, ω, and parameterize to linear order in $\vec{E}$:

$$f_\lambda(\vec{k},\omega) = 2\pi\delta(\omega) n(\varepsilon_k) + \lambda \vec{k} \cdot \vec{E}(\omega) \psi(k,\omega) \tag{15.48}$$

where we have used the fact that only $\vec{E}$ breaks spatial rotation invariance and O(N) symmetry to conclude that ψ is independent of $\vec{k}/k$ and λ. Now inserting (15.48) in (15.47), and using $\partial\varepsilon_k/\partial\vec{k} = \vec{k}/\varepsilon_k$ it is simple to solve for ψ to leading order in $\vec{E}$:

$$\psi(k,\omega) = \frac{c^2}{-i\omega}\frac{1}{\varepsilon_k}\left(-\frac{\partial n\left(\varepsilon_k\right)}{\partial \varepsilon_k}\right). \tag{15.49}$$

Finally, we insert this result in (15.45) and deduce the conductivity

$$\sigma(\omega) = \frac{2c^4}{-i\omega}\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{k_x^2}{\varepsilon_k^2}\left(-\frac{\partial n\left(\varepsilon_k\right)}{\partial \varepsilon_k}\right). \tag{15.50}$$

The real part of this agrees with (15.26). Note that the leading factor of 2 comes from the sum over λ. The current is therefore carried equally by the thermally excited particles and holes; they move in opposite directions to create a state with vanishing momentum but nonzero charge current. We see in the next section that this charge current can be relaxed by collisions among the particles and holes.

20.6.3 15.3 Collision-dominated transport

We proceed to improve (15.47) by including collisions among the excitations. These collisions were previously considered in Section 13.2.2, where they led to a finite lifetime for the excitations. Here we study how the same collisions degrade the transport of angular momentum current.

A full analysis and derivation [104] of the collision contributions to the transport equation is quite lengthy and involved, and is beyond the scope of our discussion here. However, the physical interpretation of the final result is quite straightforward, and with the benefit of hindsight, it is possible to guess the collision terms by a simple application of Fermi's Golden Rule. We follow this latter route here and omit presentation of a complete, formal derivation. We begin, in Section 15.3.1, by using the ϵ expansion on the Hamiltonian $\mathcal{H}$ in (15.3). The large- N approach is considered later in Section 15.3.2.

15.3.1 ϵ expansion

The basic idea is to treat (15.47) as a rate equation for the occupation probability of particle states with momentum $\vec{k}$ and polarization λ. The terms present in (15.47) then represent the flow of particles with their momenta obeying "Newton's Law" $d\vec{k}/dt = \lambda\vec{E}$. Collisions can therefore be accounted for by including terms that represent the rate at which particles in state $\vec{k}$ collide with other particles (the "out" terms) and also the rate at which particles in other states scatter into the state $\vec{k}$ (the "in" terms). Thus, if there is a matrix element $\mathcal{M}$ for scattering of two particles with momenta and polarizations $\vec{k},\lambda$ and $\vec{k}_1,\lambda_1$ into states $\vec{k}_2,\lambda_2$ and $\vec{k}_3,\lambda_3$, then Fermi's Golden Rule implies that the right-hand side of the transport equation will acquire the term

$$\begin{aligned}
&-|\mathcal{M}|^2(2\pi)\delta\left(\varepsilon_k+\varepsilon_{k_1}-\varepsilon_{k_2}-\varepsilon_{k_3}\right)\\
&\quad\times\left\{f_\lambda(\vec{k},t)f_{\lambda_1}\left(\vec{k}_1,t\right)\left[1+f_{\lambda_2}\left(\vec{k}_2,t\right)\right]\left[1+f_{\lambda_3}\left(\vec{k}_3,t\right)\right]\right.\\
&\quad\left.-f_{\lambda_2}\left(\vec{k}_2,t\right)f_{\lambda_3}\left(\vec{k}_3,t\right)\left[1+f_\lambda(\vec{k},t)\right]\left[1+f_{\lambda_1}\left(\vec{k}_1,t\right)\right]\right\}
\end{aligned} \tag{15.51}$$

summed over momenta $\vec{k}_{1,2,3}$ and polarizations $\lambda_{1,2,3}$. The expression outside the curly brackets is clearly the collision rate as specified by Fermi's Golden Rule. Inside the curly brackets we have the factors associated with the out and in processes, respectively: particles entering into a collision are being annihilated and have associated with them the average Bose matrix element $\left\langle\left|\left\langle n_k-1\right|a_k\left|n_k\right\rangle\right|^2\right\rangle = f(k)$ (where n_k is the occupation of state k in one realization of the thermal ensemble), while those emerging from a collision have the Bose factor $\left\langle\left|\left\langle n_k+1\right|a_k^\dagger\left|n_k\right\rangle\right|^2\right\rangle = 1+f(k)$.

Applying the rules discussed above, we pursue a lengthy, but straightforward computation to give us the following rather formidable transport equation [106]:

$$
\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial}{\partial t}+\lambda\vec{E}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{k}}\right)f_\lambda(\vec{k},t)\\
&=-\frac{u^2}{9}\int\frac{d^dk_1}{(2\pi)^d}\frac{d^dk_2}{(2\pi)^d}\frac{d^dk_3}{(2\pi)^d}\frac{1}{16\varepsilon_k\varepsilon_{k_1}\varepsilon_{k_2}\varepsilon_{k_3}}\\
&\times(2\pi)^d\delta\left(\vec{k}+\vec{k}_1-\vec{k}_2-\vec{k}_3\right)2\pi\delta\left(\varepsilon_k+\varepsilon_{k_1}-\varepsilon_{k_2}-\varepsilon_{k_3}\right)\\
&\times\Big\{4\Big\{f_\lambda(\vec{k},t)f_{-\lambda}\left(\vec{k}_1,t\right)\left[1+f_\lambda\left(\vec{k}_2,t\right)\right]\left[1+f_{-\lambda}\left(\vec{k}_3,t\right)\right]\\
&-\left[1+f_\lambda(\vec{k},t)\right]\left[1+f_{-\lambda}\left(\vec{k}_1,t\right)\right]f_\lambda\left(\vec{k}_2,t\right)f_{-\lambda}\left(\vec{k}_3,t\right)\Big\}\\
&+2\Big\{f_\lambda(\vec{k},t)f_\lambda\left(\vec{k}_1,t\right)\left[1+f_\lambda\left(\vec{k}_2,t\right)\right]\left[1+f_\lambda\left(\vec{k}_3,t\right)\right]\\
&-\left[1+f_\lambda(\vec{k},t)\right]\left[1+f_\lambda\left(\vec{k}_1,t\right)\right]f_\lambda\left(\vec{k}_2,t\right)f_\lambda\left(\vec{k}_3,t\right)\Big\}\\
&+(N-2)\Big\{f_\lambda(\vec{k},t)n\left(\varepsilon_{k_1}\right)\left[1+f_\lambda\left(\vec{k}_2,t\right)\right]\left[1+n\left(\varepsilon_{k_3}\right)\right]\\
&-\left[1+f_\lambda(\vec{k},t)\right]\left[1+n\left(\varepsilon_{k_1}\right)\right]f_\lambda\left(\vec{k}_2,t\right)n\left(\varepsilon_{k_3}\right)\Big\}\\
&+\frac{(N-2)}{2}\Big\{f_\lambda(\vec{k},t)f_{-\lambda}\left(\vec{k}_1,t\right)\left[1+n\left(\varepsilon_{k_2}\right)\right]\left[1+n\left(\varepsilon_{k_3}\right)\right]\\
&-\left[1+f_\lambda(\vec{k},t)\right]\left[1+f_{-\lambda}\left(\vec{k}_1,t\right)\right]n\left(\varepsilon_{k_2}\right)n\left(\varepsilon_{k_3}\right)\Big\}\Big\}
\end{aligned}
\tag{15.52}
$$

with $\lambda=\pm1$. Fortunately, interpreting the individual terms is quite simple. The first two pairs of collision terms represent processes within those with polarizations in the $1-2$ plane, while the last two pairs (proportional to $(N-2)$) represent collisions with particles with polarizations with $\alpha>2$; in linear response, the latter have their distribution function given simply by the Bose function, as was noted earlier in (15.43).
In writing down (15.52), we have omitted terms associated with collisions that involve creation or annihilation of particle-hole pairs, as they have a negligible contribution in both the high- and low- T limits in the ϵ expansion (such processes are included in our later discussion of the $1/N$ expansion). Thus a collision in which, for example, a positively charged particle of momentum $\vec{k}$ turns into two positively charged particles and a negatively charged hole with momenta $\vec{k}_1,\vec{k}_2$, and $\vec{k}_3$, respectively, is permitted by the symmetries of the problem. However, it remains to evaluate the phase space over which such collisions conserve total energy and momentum. In the low- T quantum paramagnetic region, we need a particle with energy of at least $3\Delta_+$to have sufficient energy to emit a particlehole pair, and such particles are exponentially rare. In the opposite high- T region, note that the "mass" m of the particles/holes is of order $\sqrt{\epsilon}T$ (below (15.23)), whereas their momentum is of order T. Consequently, to leading order in ϵ we may just replace the energy momentum relation (13.64) by $\varepsilon_k=ck$ (see also the discussion below (15.28)). The particle-hole pair-creation collision requires that $\vec{k}=\vec{k}_1+\vec{k}_2+\vec{k}_3$ and $k=k_1+k_2+k_3$. This is only possible if all three momenta are collinear, and this process therefore has vanishing phase space in the high- T limit. More generally, for a nonzero m, the phase space vanishes as $\epsilon\to0$.
We analyze the solutions of (15.52) separately in the high- T and low- T paramagnetic regions of Figs. 11.2, 11.3, and 14.1.

High $T, T\gg\Delta_+$

To obtain the $T\gg\Delta_+$limit of the scaling results for conductivity as encapsulated in (15.17), it is sufficient to replace the interaction strength u on the right-hand side of (15.52) by the fixed point value discussed in Chapter 14 and in (14.11). For the result to leading order in ϵ, we can set

$$u = \frac{48\pi^2 c^3}{(N+8)} \epsilon \mu^\epsilon \tag{15.53}$$

The prefactor of c^3 has been deduced by dimensional analysis; it did not appear in Chapter 14 because we used units with $c = 1$ there. We expect that in the high- T limit, $\mu \sim T/c$, as that is the only natural scale in the problem; in any case, to leading order in ϵ, the precise value of μ is not needed.

The next step is to linearize the transport equation (15.52) by using the ansatz (15.48) and to examine the structure of its solution in the limit of small ϵ. First, we find that the λ dependencies in (15.48) and (15.52) are completely compatible, in that the linearized equation for the unknown function $\psi(k, \omega)$ is independent of λ. Then we perform a simple dimensional analysis of the linear integral equation satisfied by ψ. The dependencies on ϵ (for small ϵ), T, and c, can all be scaled out, and it is not difficult to show that the solution of the linear integral equation can be written in the form

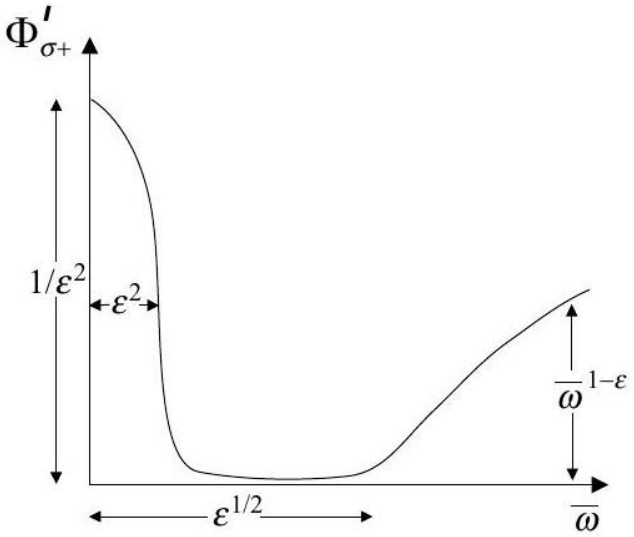


Fig. 15.4 Structure of the real part, $\Phi'_{\sigma+}(\bar{\omega}, 0) = \Phi_{\sigma-}(\bar{\omega}, 0)$, of the universal scaling functions $\Phi_{\sigma\pm}$ in (15.17) in the high- T region, $T \gg \Delta_\pm$, as a function of $\bar{\omega} = \omega/T$ in the limit of small ϵ. The peak at small $\bar{\omega}$ has a width of order ϵ^2 and a height of order $1/\epsilon^2$; this feature of the conductivity is denoted by σ_l. The collisionless contribution (denoted $\sigma_{\rm II}$) begins at $\bar{\omega}$ of order $\epsilon^{1/2}$; as $\bar{\omega} \to \infty$, this contribution is a number of order unity times $\bar{\omega}^{1-\epsilon}$.

$$\psi(k, \omega) = \frac{c^2}{\epsilon^2 T^3} \Psi\left(\frac{\omega}{\epsilon^2 T}, \frac{ck}{T}\right) \tag{15.54}$$

where the dimensionless complex function Ψ satisfies a parameter-free and universal linear integral equation. This equation has to be solved numerically [106], and we will not discuss the details of the numerical analysis here. Finally, computing the current by using (15.45) and (15.48) we see that the conductivity σ_I can be written in the form

$$\sigma_I(\omega) = \frac{(T/c)^{d-2}}{\epsilon^2} \Phi_{\sigma I}\left(\frac{\omega}{\epsilon^2 T}\right) \tag{15.55}$$

where the scaling function $\Phi_{\sigma I}$ is simply related to Ψ. This result is clearly compatible with the scaling form (15.17) for the total conductivity. Note that the natural frequency scale in (15.54) and (15.55) is of order $\epsilon^2 T$: this is the scale over which the delta function in σ'_I was expected to be broadened. Furthermore, the peak value of the zero frequency conductivity, which diverged at the one-loop level, is seen to be of order $1/\epsilon^2$. (These features are sketched in the schematic of the frequency-dependent conductivity in the high$T$ limit in Fig. 15.4.)

The function $\Phi_{\sigma I}$ therefore defines the smoothing of the delta function in (15.26) and has the same total spectral weight. From (15.28) we see that it satisfies

$$\int_0^\infty d\tilde{\omega}\, \mathrm{Re}\, \Phi_{\sigma I}(\tilde{\omega}) = \frac{\pi}{18} \tag{15.56}$$

in the high- T limit. It should be noted that this sum rule is special to the leading order in ϵ being considered here. For ϵ of order unity, there is no sharp distinction between σ_I and σ_{II} and there is no sum rule. Indeed the integral in (15.56) when carried out over the total σ will be divergent. For any realistic lattice model there is a large microscopic energy scale ($\sim J$) beyond which the universal scaling results do not apply, and the entire spectral weight (including frequencies beyond J) is not divergent; this latter spectral weight satisfies a sum rule related to nonuniversal microscopic quantities and is unrelated to the universal result (15.56).

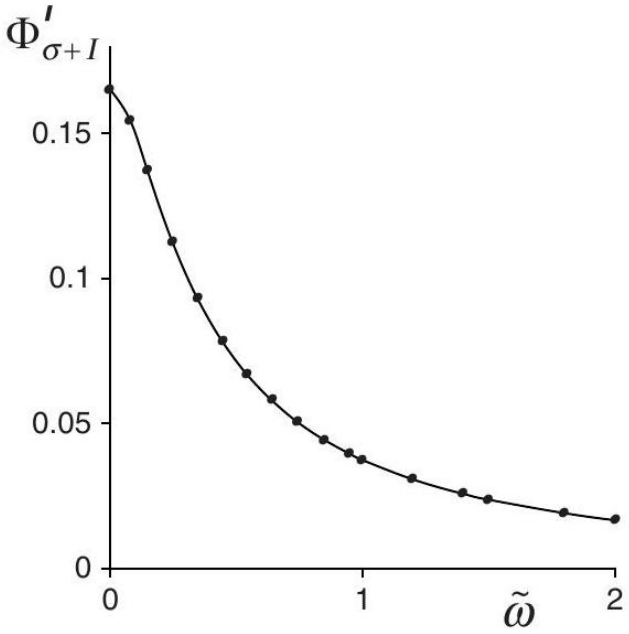


Fig. 15.5 The real part of the universal function $\Phi_{\sigma/}$ as a function of $\tilde{\omega} = \omega/\epsilon^2 T$, defined in (15.55) in the high- T limit $\Delta_+/T = 0$. This function describes the inelastic collision-induced broadening of the $\omega = 0$ delta function in Fig. 15.2 at a frequency scale of order $\epsilon^2 T$. The conductivity has an additional continuum contribution $\big(\sigma_{\|}(\omega)\big)$ at frequencies larger than $\omega \sim \epsilon^{1/2} T$, which is not shown above (see Fig. 15.4).

A complete numerical solution for the function $\Phi'_{\sigma I}$ has been carried out in the high- T limit in [106] for the case $N = 2$, and the solution is sketched in Fig. 15.5. Most important is the value of $\Phi'_{\sigma I}(0)$, which gives the value of the d.c. conductivity [106]

$$\sigma(0) = \frac{Q^2}{\hbar} \left(\frac{T}{c}\right)^{d-2} \frac{0.1650}{\epsilon^2}, \quad N = 2, T \gg \Delta_{\pm} \tag{15.57}$$

As noted earlier, the result is a pure number times $Q^2/\hbar$ for $d = 2$ (recall that Q is the charge of the carriers, which we usually absorb into the definition of H). These are among the main results for low-frequency transport in this chapter.

Low $T, T \ll \Delta_+$

First, we have to determine the value of u that must be used in the transport equation (15.52). Now $\Delta_+$is the largest scale in the problem, and so the generalization of the result (15.53) suggests that

$$u \sim \epsilon c^3 (\Delta/c)^{\epsilon} \tag{15.58}$$

However, this result is not adequate, as we now argue that the limits $T \to 0$ and $\epsilon \to 0$ do not commute. For $T \ll \Delta_+$, as in Sections 10.4.2 and 12.2, all the thermally excited particles are at energies just above the gap, and so we can approximate their dispersion by

$$\varepsilon_k = \Delta_+ + \frac{c^2 k^2}{2\Delta_+} \tag{15.59}$$

The typical value of the particle momentum is $k \sim \sqrt{\Delta_+ T}/c$. The coupling (15.58) would imply that these quadratically dispersing, slowly moving particles scatter with a T matrix

that is independent of momentum at low momentum. However, we know from elementtary quantum mechanics [502] that this Born approximation result is incorrect; the full T matrix scales as $\sim k^{d-2}$ as the momentum transfer $k \to 0$, and so we should really use a momentum-dependent coupling u of order

$$u \sim k^{d-2} \Delta_+^{5-2d} c^{2d-2} \tag{15.60}$$

where the powers of $\Delta_+$and c were deduced by a dimensional comparison with (15.58). (Note that (15.60) diverges as $k \to 0$ in $d = 1$, where the present perturbative transport equation cannot be applied; there, we should instead use the exact S matrix in (12.13), along with the exact transport analysis developed in Section 12.2.) We do not attempt a complete solution of (15.52) with a momentum-dependent u here but will be satisfied with a dimensional analysis that exposes the T dependence of physical observables. By an analysis similar to that leading to (15.54), it is not difficult to show that in the limit $T \ll \Delta_+$, the solution of the linearized integral equation satisfied by ψ takes the form

$$\psi(k, \omega) = \frac{c^2 \tau_\varphi e^{-\Delta_+/T}}{\Delta_+ T} \Psi \left(\omega \tau_\varphi, \frac{ck}{\sqrt{\Delta_+ T}} \right) \tag{15.61}$$

where the particle scattering time, τ_φ, is deduced by a dimensional analysis of the collision term in (15.52) with the momentum-dependent coupling u in (15.60):

$$\frac{1}{\tau_\varphi} \sim T \left(\frac{T}{\Delta_+} \right)^{2(d-2)} e^{-\Delta_+/T} \tag{15.62}$$

Note that this result for τ_φ is consistent with the $d = 2$ result in (13.68). Now we can compute the current by inserting (15.61) into (15.45) and (15.48), and the result for σ_I takes the form

$$\sigma_I(\omega) = T \tau_\varphi \left(\frac{\Delta_+ T}{2\pi c^2} \right)^{(d-2)/2} e^{-\Delta_+/T} \Phi_{\sigma+I} \left(\omega \tau_\varphi \right) \tag{15.63}$$

This is consistent with (15.30) in the collisionless limit $\tau_\varphi \to \infty$. The scaling function $\Phi_{\sigma+I}$ is expected to be a constant when its argument vanishes, and so the d.c. conductivity can be obtained from (15.62) and (15.63):

$$\sigma_I(0) \sim \left(\frac{T}{\Delta_+} \right)^{-3(d-2)/2} \left(\frac{\Delta_+}{c} \right)^{(d-2)} \tag{15.64}$$

This result is valid for $d > 2$, where we see that the d.c. conductivity actually diverges as $T \to 0$. The total spectral weight in the "Drude" peak of the d.c. conductivity, σ_I, is exponentially small, $\sim e^{-\Delta_+/T}$, but the weak inelastic scattering between the thermally excited particles is also exponentially rare; the two exponential factors cancel each other out, and we get a power-law divergent conductivity. For $d = 2$, because of the logarithmic factors obtained in (13.68), we expect $\sigma_I(0)$ to diverge as $(\ln(\Delta_+/T))^2$; recall that this logarithmic divergence was absent in the high- T limit ($T \gg \Delta_+$), where the d.c. conductivity was a completely universal constant in $d = 2$. Finally, as we have already noted, these methods do not apply for $d = 1$, but it is interesting to note that the Einstein relation (15.11), when combined with our earlier results (12.12) and (12.27), gives us a d.c. conductivity, $\sigma \sim T^{-1/2}$, which also diverges as $T \to 0$.

15.3.2 Large-N limit

A closely related analysis of collisions can also be carried out in the large- N limit. It has the advantage of working directly for $d = 2$ at all stages, and so we briefly discuss its formulation here [425].

The central simplification of the large- N limit is apparent by a glance at the right-hand side of (15.52): the $\vec{E}$ field changes the distribution of particles only with polarization $\alpha = 1, 2$, but their scattering is dominated completely by collisions with particles with polarization $\alpha > 2$ (note the prefactor of ($N - 2$) in some of the collision terms). The collisions with these

particles actually appear in the form of interactions with the fluctuations of the λ field, which were considered in Section 13.2. The propagator, Π, of this λ field was given in (13.42), and the upshot of the result (15.43) is that this propagator remains unchanged in the presence of the $\vec{E}$ field. To leading order in $1/N$ we can then simply consider the Gaussian fluctuations of the λ field as an infinite set of harmonic oscillators with density of modes given by the imaginary part of $1/\Pi$. These harmonic oscillators are coupled to the normal modes of the order parameter $\mathbf{n}$ by the $\lambda\mathbf{n}^2$ vertex in (11.6). The collision terms arise entirely from this vertex, and their form can be deduced from Fermi's Golden Rule as discussed earlier. The resulting generalization of (15.47) is then

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial}{\partial t}+\lambda\vec{E}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{k}}\right)f_\lambda(\vec{k},t)\\
&\quad=-\frac{2}{N}\int_0^\infty\frac{d\Omega}{\pi}\int\frac{d^2q}{(2\pi)^2}\,\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\Pi(\vec{q},\Omega)}\right)\\
&\qquad\times\left\{\frac{(2\pi)\delta(\varepsilon_k-\varepsilon_{|\vec{k}+\vec{q}|}-\Omega)}{4\varepsilon_k\varepsilon_{|\vec{k}+\vec{q}|}}\Big[f_\lambda(\vec{k},t)\left(1+f_\lambda(\vec{k}+\vec{q},t)\right)(1+n(\Omega))\right.\\
&\qquad-f_\lambda(\vec{k}+\vec{q},t)\left(1+f_\lambda(\vec{k},t)\right)n(\Omega)\Big]\\
&\qquad+\frac{(2\pi)\delta\left(\varepsilon_k-\varepsilon_{|\vec{k}+\vec{q}|}+\Omega\right)}{4\varepsilon_k\varepsilon_{|\vec{k}+\vec{q}|}}\Big[f_\lambda(\vec{k},t)\left(1+f_\lambda(\vec{k}+\vec{q},t)\right)n(\Omega)\\
&\qquad-f_\lambda(\vec{k}+\vec{q},t)\left(1+f_\lambda(\vec{k},t)\right)(1+n(\Omega))\Big]\\
&\qquad+\frac{(2\pi)\delta\left(\varepsilon_k+\varepsilon_{|-\vec{k}+\vec{q}|}-\Omega\right)}{4\varepsilon_k\varepsilon_{|-\vec{k}+\vec{q}|}}\Big[f_\lambda(\vec{k},t)f_{-\lambda}(-\vec{k}+\vec{q},t)(1+n(\Omega))\\
&\qquad\left.-\left(1+f_{-\lambda}(-\vec{k}+\vec{q},t)\right)\left(1+f_\lambda(\vec{k},t)\right)n(\Omega)\Big]\right\}
\end{aligned}\tag{15.65}$$

where the function Π is defined by analytic continuation from (13.42). Note that this equation is formulated directly in $d=2$ and is entirely free of parameters, other than the energy scales T and Δ_+(through the value of ε_k in (13.64)). Hence it is already in the scaling limit, and its solution leads to a σ consistent with the scaling form (15.17).

Equation (15.65) can of course also be formulated for arbitrary d, and it is reassuring to verify that in their overlapping regions of validity (N large and ϵ small) the results (15.52) and (15.65) are in precise agreement with each other. However, there are important differences between the $d=2$, large- N analysis of (15.65) and the small- ϵ analysis of (15.52) discussed earlier. Now we have to use the full dispersion $\varepsilon_k=(c^2k^2+m^2)^{1/2}$ in (13.64), and in no regime is it possible to approximate it by $\varepsilon_k=ck$. Also, unlike (15.52), (15.65) does contain terms corresponding to collisions that cause production of new particle-hole pairs.

As in the case of the ϵ expansion, it is useful to scale out the small parameter $1/N$ from the transport equation (15.65). Using the ansatz (15.48), and obtaining the linear integral equation for ψ, it can be shown that its solution can be written in the form

$$\psi(k,\omega)=\frac{Nc^2}{T^3}\Psi\left(\frac{N\omega}{T},\frac{ck}{T},\frac{\Delta_+}{T}\right)\tag{15.66}$$

where again the dimensionless complex function Ψ satisfies a parameter-free and universal linear integral equation. If we compute the current by using (15.45) and (15.48), it follows that the analog of (15.55) and (15.63) is in $d=2$

$$\sigma_I(\omega)=N\Phi_{\sigma+I}\left(\frac{N\omega}{T},\frac{\Delta_+}{T}\right)\tag{15.67}$$

The natural frequency scale in (15.66) and (15.67) is of order $T/N-$ this is the scale, from

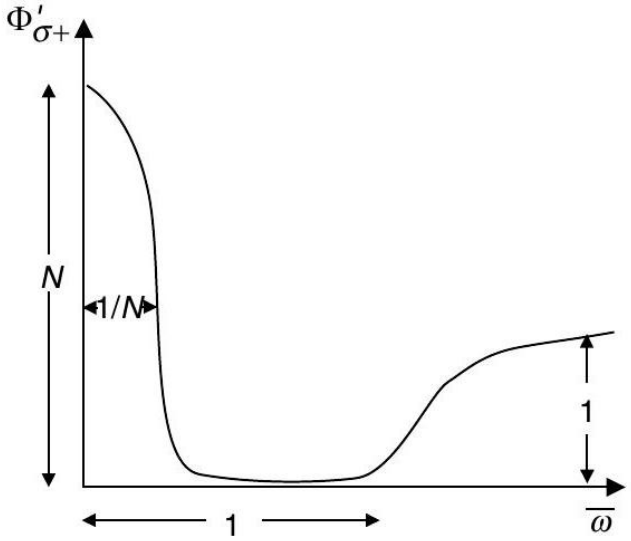
(13.71), over which the delta function in σ_I' was expected to be broadened. A schematic of the large- N frequency-dependent conductivity in the high- T limit is shown in Fig. 15.6.

The sum rule on $\Phi'_{\sigma+I}$ corresponding to (15.56) is specified by (15.29).
A complete numerical solution for the function $\Phi'_{\sigma+I}$ has been carried out in the high- T limit in $d = 2$ and the solution is shown in Fig. 15.7.

The large- N value of $\Phi'_{\sigma+I}(0, 0)$, which gives the value of the d.c. conductivity, was obtained as

$$\sigma(0) = \frac{Q^2}{\hbar} 0.1077N, \quad d = 2, T \gg \Delta_{\pm} \tag{15.68}$$

These results complement similar results discussed earlier in the ϵ expansion.



The analog of Fig. 15.4 for the large- N limit in $d = 2$.

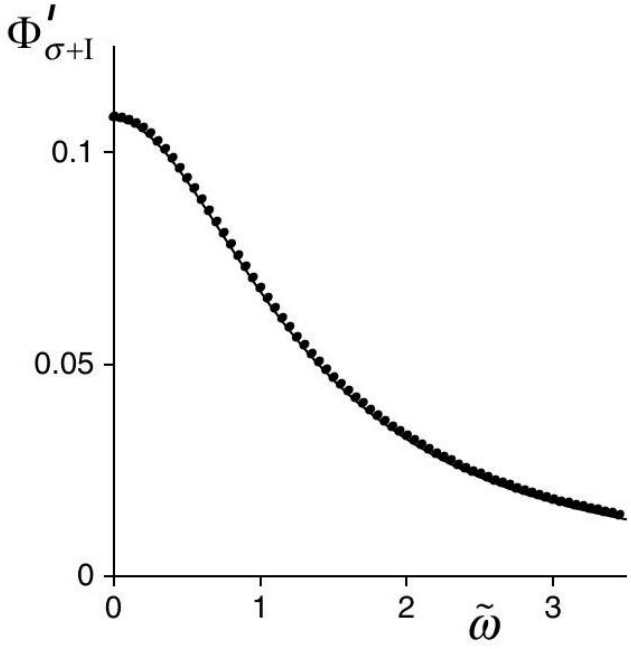


Fig. 15.7 The real part of the large- N universal function $\Phi_{\sigma+/}$ as a function of $\tilde{\omega} = N\omega/T$, defined in (15.67) in the high- T limit $\Delta_+/T = 0$. This function describes the inelastic collision-induced broadening of the $\omega = 0$ delta function in Fig. 15.2 at a frequency scale of order T/N. The conductivity has an additional continuum contribution $\big(\sigma_{\|}(\omega)\big)$ at frequencies larger than $\omega \sim T$, which is not shown above (see Fig. 15.6).

20.6.4 15.4 Physical interpretation

This is a convenient point to emphasize some interesting physical features of the above computations of the universal behavior of the conductivity near a quantum critical point in $d = 2$. The central property is the basic scaling form (15.17) and the above computations have all been aimed at describing the structure in the scaling function $\Phi_{\sigma+}$. A remarkable property of the result emerges in the high- T region of Fig. 14.1. Here the dynamical conductivity in $d = 2$ depends upon no material parameters at all and is given by the pure universal function $\Phi_{\sigma+}(0, \omega/T)$.

We focus on two limiting regions of this result in the high- T region.
First, consider the high-frequency regime, $\omega \gg T$. Here we found that the perturbative analysis considered in Section 15.1 gave an adequate description of the physics. The main result is contained in (15.31) and has a simple physical interpretation. The system is in its ground state, and the oscillating external field creates a particle-hole pair. The conductivity is then determined by the subsequent motion of this particle-hole pair. As we are effectively at the critical coupling, there is a gapless spectrum, and this particle-hole pair will also create a cascade of lower energy particle-hole pairs. Such processes lead to corrections to (15.31) that are higher order in ϵ (computed in [134]) or $1/N$ (computed in [70]). It is clear, however, that all these processes are essentially coherent. The system was originally in its phase-coherent ground state, and the particle-hole pairs created move coherently in response to the external field. This coherent transport is characterized by the universal number $\Phi_{\sigma+}(\infty, 0)$.

Now, consider the low-frequency regime, $\omega \ll T$, which also includes the d.c. case. Here, the interpretation is completely different. The system is initially at finite temperature, with an incoherent density of pre-existing particle-hole pairs already present. The external field accelerates the particles and holes in opposing directions, but their repeated collisions cause them to relax to local equilibrium. The transport is therefore due to a collision-dominated drift of these excitations and is controlled entirely by inelastic processes. Now, clearly, the low-frequency transport is entirely incoherent. However, because the collision cross-section between the excitations has a universal form near a quantum critical point, the remarkable fact is that the d.c. conductivity remains universal: it is given by the number $\Phi_{\sigma+}(0, 0)$. Results for this number appear in (15.57) in the ϵ expansion, and in (15.68) in the $1/N$ expansion.

The distinct physical interpretations of $\Phi_{\sigma+}(\infty, 0)$ and $\Phi_{\sigma+}(0, 0)$ make it clear that, in general, there is no reason for them to have equal values. This difference leads to an unusual structure in the $T \to 0$ limit of the conductivity for $d = 2$. In Fig. 15.8 we show the universal value of $\sigma(\omega, T \to 0)$. For all $\omega > 0$ we have a frequency-independent conductivity given by the number $\Phi_{\sigma+}(\infty, 0)$ describing coherent transport; however, only the single point $\omega = 0$ is given by the value $\Phi_{\sigma+}(0, 0)$, which characterizes incoherent transport. For laboratory measurements, we note that a degree Kelvin in temperature converts approximately to 20 GHz frequency by the factor k_B/h; so even a radio frequency measurement is usually comfortably in the regime $\hbar\omega \ll k_B T$, and will therefore measure $\Phi_{\sigma+}(0, 0)$, given by the isolated $\omega = 0$ point in Fig. 15.8.

In the first edition of this book it was noted that we could not rule out the existence of exotic models or symmetries that may cause the collision-dominated and collisionless limits (specified by $\Phi_{\sigma+}(0, 0)$ and $\Phi_{\sigma+}(\infty, 0)$, respectively) to be equal. Remarkably, since then, precisely such an "exotic" model has been found [219]: it is the $N \to \infty$ limit of a SU(N) gauge theory with maximal possible supersymmetry in $2 + 1$ dimensions (this is one of the phases of M theory). The transport properties of this model are obtained via the AdS/CFT correspondence. We briefly review these recent developments in Section 15.5 below.

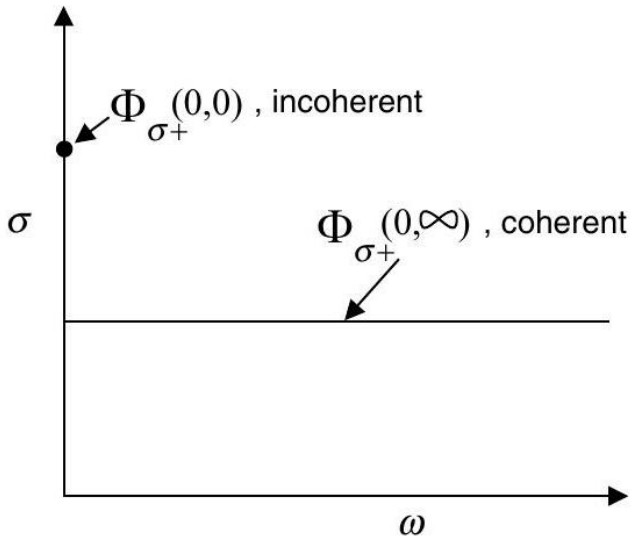


Fig. 15.8 The value of $\sigma(\omega, T \to 0)$ in $d = 2$ at the quantum critical coupling $s = 0$ (in the notation of Chapter 14) or $g = g_c$ (in the notation of Chapter 11). The value $\Phi_{\sigma+}(0, 0)$ characterizes the single point $\omega = 0$.

In physical applications of the $N = 2$ transport analysis of this chapter (discussed a bit more explicitly in Section 15.6), we interpret σ as the electrical conductivity of carriers of charge Q ($Q = 2e$ for the superconductor-insulator transition); then, in laboratory units, the conductivity is the quantum unit of conductance, $Q^2/\hbar$, times the scaling functions computed here. So, when $d = 2$, the high- T region has a d.c. conductivity that is $Q^2/\hbar$ times a universal number. The reader may be familiar with other physical situations in which universal conductances of order e^2/h have been discussed previously. These include Landauer transport in one-dimensional microstructures [19], universal conductance fluctuations [18,291], or critical points in noninteracting electron models of transitions between quantum Hall plateaus [78, 227, 229]. However, in all these cases, the transport is phase coherent and the phase-breaking length is assumed to be larger than the sample size. In contrast, the conductivity studied here near an interacting quantum critical point is dominated entirely by inelastic processes; it is therefore quite remarkable that the d.c. conductivity is universal despite being entirely incoherent.

20.6.5 15.5 The AdS/CFT correspondence

All our explicit computations so far of quantum critical transport have begun from a quasiparticle picture. Then we have included interactions to destroy the quasiparticles, and moved towards a generic quantum critical description. One consequence of this weakcoupling approach was the parametrically strong frequency dependence of the conductivity, as illustrated in Fig. 15.6.

It would clearly be valuable to have a complementary description which avoids any reference to quasiparticle excitations: of the quantum-critical region of a strongly-coupled theory, these are not well-defined excitations at any scale. Remarkably, just such a description has emerged [219] from what is known as the AdS/CFT correspondence in string theory.

Before describing these results, we rephrase the general discussion of transport presented at the beginning of this chapter. First, let us generalize the uniform susceptibility χ_u appearing in (15.10) to $\chi_u(k, \omega)$, describing the response to a space- and time-dependent magnetic field. Using the Kubo formula for the dynamic conductivity in (8.32) or (15.21), and relating correlations of the current to those of the conserved density via the equation of motion (15.6), we conclude that $\sigma(\omega)$, is given by

$$\sigma(\omega) = \lim_{k \to 0} \frac{-i\omega}{k^2} \chi_u(k, \omega) \tag{15.69}$$

The correlation function $\chi_u(k, \omega)$ allows us to concisely describe the essence of the crossover from "phase-coherent" or "collisionless" dynamics at high frequencies $\omega \gg T$, to "phase-incoherent" or "collision-dominated" dynamics at low frequencies, $\omega \ll T$. The ω and k dependence takes distinct forms in the two limits, as we now describe.

First, consider the collisionless regime, $\omega \gg T$. Here, we may as well set $T = 0$, and the form of $\chi_u(k,\omega)$ is then strongly restricted by scale and relativistic invariance. Here it pays to use a fully relativistic notation, and use spacetime indices ($\mu, v = t, x, y$), and consider the general form of $\chi_{u,\mu\nu}(p_\mu)$, where $p_\mu = (\omega, ck)$ is a spacetime momentum; note that $\chi_u \equiv \chi_{u,tt}$. The two essential constraints on χ_u are (i) its scaling dimension $\dim[\chi_u] = d - z$ which follows from (15.16) and (15.11), and (ii) the conservation equation (15.6), which implies $p^\mu \chi_{u,\mu\nu} = 0$. There is a unique relativistically covariant function which satisfies these constraints (we restrict our attention to $d = 2$):

$$\chi_{u,\mu\nu} = \frac{Q^2}{\hbar c^2} K \sqrt{p^2} \left(\eta_{\mu\nu} - \frac{p_\mu p_\nu}{p^2} \right), \tag{15.70}$$

where $p^2 = \eta^{\mu\nu} p_\mu p_\nu$ with $\eta_{\mu\nu} = \mathrm{diag}(-1, 1, 1)$, and only the universal dimensionless constant K is undetermined. For $\chi_u \equiv \chi_{u,tt}$, we can write this as

$$\chi_u(k,\omega) = \frac{Q^2}{\hbar} K \frac{k^2}{\sqrt{c^2 k^2 - (\omega + i\eta)^2}} \tag{15.71}$$

Thus collisionless transport at relativistic quantum critical points in $d = 2$ is described completely by the single number K. Combining (15.69) with (15.71), we obtain the conductivity

$$\sigma(\omega) = \frac{Q^2}{\hbar} K; \quad \hbar\omega \gg k_B T \tag{15.72}$$

and so the number K is that determined in (15.31) to leading order in the ϵ expansion [70]. Now let us turn to the collision-dominated regime, $\omega \ll T$. Here we may no longer use relativistic invariance, because thermal fluctuations have strongly broken the relativistic invariance of the ground state. Instead, the form of χ_u is now dictated by the constraints of "hydrodynamics": this is the idea that perturbations relax back to thermal equilibrium under the transport equation (15.8). We may now use (15.6) and (15.8) to directly compute the linear response in the density L^a to an applied field H^a : we assume that the field is oriented along a single direction in spin space, and so drop the index a and the structure constants f_{abc}. In this manner, we obtain the response function

$$\chi_u(k,\omega) = \chi_u \frac{D_s k^2}{D_s k^2 - i\omega} \tag{15.73}$$

where χ_u is the static susceptibility, and D_s is the diffusion constant in (15.9). Note the strong contrast in the functional forms in (15.71) and (15.73) between the collisionless and collision-dominated behaviors. Applying (15.69) to (15.73), we can verify the Einstein relation in (15.11) for the conductivity at zero frequency:

$$\sigma(\omega) = \chi_u D_s, \quad \hbar\omega \ll k_B T \tag{15.74}$$

We have already presented the scaling form for χ_u in (15.12); that for D_s follows similarly

$$D_s = \frac{c^2}{T} \Phi_{s\pm} \left(\frac{\Delta_\pm}{T} \right) \tag{15.75}$$

and then (15.74) implies (15.17). Note that the resulting value of $\sigma(0)$ has nothing to do with the constant K in the collisionless dynamics in (15.71).

15.5.1 Exact results for quantum critical transport

Now we are ready to describe the solvable model obtained from the AdS/CFT correspondence, which fully confirms the structure of $\chi_u(k,\omega)$ obtained in (15.71) and (15.73).

The solvable model may be viewed as a generalization of the gauge theory we consider in (19.80) when we discuss the criticality of antiferromagnets on the square lattice in Section 19.3.5. We take the same basic structure of critical matter fields coupled to a gauge field, and generalize it to a relativistically invariant model with a non-Abelian SU(N) gauge group and the maximal possible supersymmetry. The resulting supersymmetric Yang-Mills (SYM) theory

has only one independent coupling constant g, which is the analog of the couplings g_μ in (19.80). The matter content is naturally more complicated than the complex scalar w_a in (19.80), and also involves relativistic Dirac fermions as in Chapter 17. However, all the terms in the action for the matter fields are also uniquely related by supersymmetry to the single coupling constant g. Under the renormalization group, it is believed that g flows to an attractive fixed point at a nonzero coupling $g = g^*$; the fixed point then defines a supersymmetric conformal field theory in $2 + 1$ dimensions (a SCFT3). We are interested here in computing the transport properties of the SCFT, as a paradigm of quantum critical transport at a strongly interacting quantum critical point.

A remarkable recent advance has been the exact solution of this SCFT3 in the $N \to \infty$ limit using the AdS/CFT correspondence [243]. The solution proceeds by a dual formulation as a four-dimensional supergravity theory on a spacetime with uniform negative curvature: anti-de Sitter space, or AdS_4. The solution is also easily extended to nonzero temperatures, and allows direct computation of the correlators of conserved charges in real time. At $T > 0$ a black hole appears in the gravity theory, resulting in an AdS-Schwarzschild spacetime, and T is the Hawking temperature of the black hole; the real-time solutions also extend to $T > 0$.

A description of the derivation of the results is beyond the scope of the present treatment, and the reader is referred to the original paper [219] and reviews cited therein. The results of a full computation of the density correlation function, $\chi_u(k, \omega)$ are shown in Fig. 15.9 and 15.10. The most important feature of these results is that the expected limiting forms in the collisionless (15.71) and collision-dominated (15.73) are obeyed. Thus the results do display the collisionless to collision-dominated crossover at a frequency of order $k_B T/\hbar$, as we expected from the physical discussion in Section 15.4.

At this point, we describe some technical aspects of the results which turn out to have important physical implications. For this, let us generalize the arguments leading to $\chi_{u,\mu\nu}$ in (15.70) to $T > 0$. At $T > 0$, we do not expect $\chi_{\mu\nu}$ to be relativistically covariant, and so can only constrain it by spatial isotropy and density conservation. Setting the velocity $c = 1$ for the remainder of this subsection, these two constraints lead to the most general form

$$\chi_{u,\mu\nu}(\vec{k}, \omega) = \frac{Q^2}{\hbar} \sqrt{p^2} \left(P^T_{\mu\nu} K^T(k, \omega) + P^L_{\mu\nu} K^L(k, \omega) \right), \tag{15.76}$$

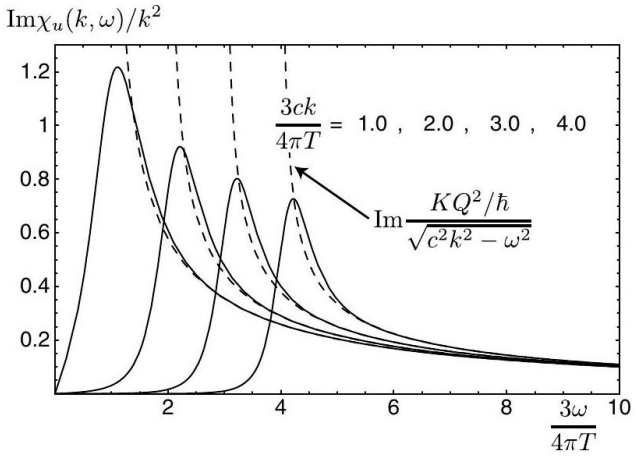


Fig. 15.9 Spectral weight of the density correlation function of the SCFT3 with $\mathcal{N} = 8$ supersymmetry in the collisionless regime.

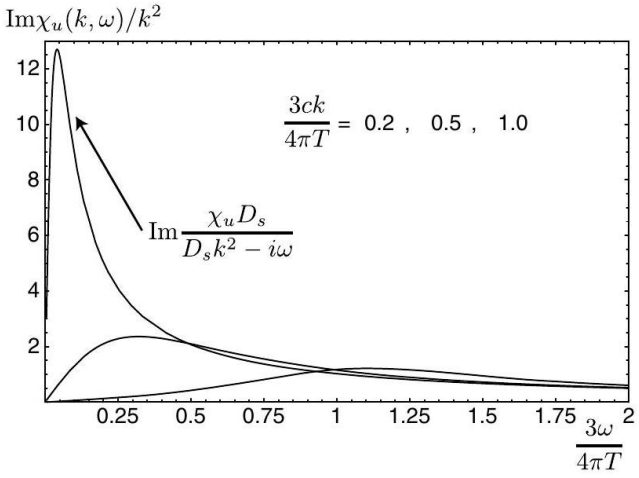


Fig. 15.10
As in Fig. 15.9, but for the collision-dominated regime.

where $P^T_{\mu\nu}$ and $P^L_{\mu\nu}$ are orthogonal projectors defined by

$$P^T_{00} = P^T_{0i} = P^T_{i0} = 0, \quad P^T_{ij} = \delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}, \quad P^L_{\mu\nu} = \left(\eta_{\mu\nu} - \frac{p_\mu p_\nu}{p^2}\right) - P^T_{\mu\nu} \tag{15.77}$$

with the indices i, j running over the two spatial components. Thus, in the general case at $T > 0$, the full density and current response functions as a function of k and ω are described in terms of two functions $K^{L,T}(k,\omega)$, representing current fluctuations longitudinal and transverse to the momentum. The results in (15.73) and (15.71) are obtained by taking suitable limits of these functions. These two functions are not entirely independent. At $T > 0$, we expect all correlations to be smooth functions at $k = 0$: this is because all
correlations are expected to decay exponentially to zero as a function of spatial separation. However, this is only possible from (15.76) if we have the additional relation

$$K^T(0,\omega) = K^L(0,\omega) \tag{15.78}$$

The relations of the previous paragraph are completely general and apply to any theory. Specializing to the AdS-Schwarzschild solution of SYM3, the results were found to obey a simple and remarkable identity [219]:

$$K^L(k,\omega)K^T(k,\omega) = \mathcal{K}^2 \tag{15.79}$$

where $\mathcal{K}$ is a known pure number, independent of ω and k. Let us give some more details on the origin of (15.79). In the AdS/CFT correspondence, every globally conserved quantity in the CFT gets mapped onto a gauge field in AdS. Moreover, in the leading classical gravity theory on AdS, different global charges commute with each other, and so can be considered separately. In the end, we have a U(1) gauge field on AdS for every global conservation law of the CFT. The low-energy effective field theory on AdS_4 has the standard EinsteinMaxwell action for gravity+electromagnetism. The Maxwell action is in $3 + 1$ dimensions, and this is well-known to have a self-dual structure corresponding to the exchange of electric and magnetic fields. Thus we have the important and key result that every global charge in a CFT3 maps onto a self-dual theory in the leading gravity approximation on AdS_4. The identity in (15.79) is a consequence of this emergent self-duality of CFT3s.

The combination of (15.79) and (15.78) now fully determines the response functions at zero momenta: $K^L(0,\omega) = K^T(0,\omega) = \mathcal{K}$. Then, from (15.69) we have for the conductivity

$$\sigma(\omega) = \frac{Q^2}{\hbar}\mathcal{K} \tag{15.80}$$

This result is an important surprise: the conductivity of the classical gravity theory on AdS_4 is frequency-independent. Furthermore, its value is fixed by self-duality to be the constant $\mathcal{K}$ appearing in the self-duality relation (15.79). All these remarkable results are a direct consequence of the self-duality of the U(1) Maxwell theory on AdS_4.

It is also possible to go beyond the simplest Einstein-Maxwell theory on AdS4, which corresponds to the $N \to \infty$ limit of SYM3. In [354], Myers et al. argued that the leading corrections

away from $N \to \infty$ could be incorporated into corrections to the EinsteinMaxwell action for the U(1) gauge field. They showed that such corrections did induce a universal frequency dependence in $\sigma(\omega)$, so that for a wide parameter regime the results acquired features bearing some similarity to Fig. 15.4.

It is also natural to ask whether anything like the self-duality relation (15.79) applies to the O(N) rotor model considered in the rest of this chapter. For $N = 2$, there have been extensive discussions in the literature of a "particle-vortex" duality [109]. Under this duality, the theory of particles given by (2.11) for the $N = 2$ rotor model maps onto a relativistic theory of vortices. However this is not a self-duality: the theory of vortices has an emergent U(1) gauge field, and is described by the theory of quantum electrodynamics in the presence of a complex scalar field representing the vortex excitations. Reference [219]
considered the action of this particle-vortex duality on the correlation functions in (15.76), and found the following interesting relations:

$$K^L(k,\omega)\widetilde{K}^T(k,\omega) = (2\pi)^2, \quad K^T(k,\omega)\widetilde{K}^L(k,\omega) = (2\pi)^2 \tag{15.81}$$

where $\widetilde{K}^{L,T}$ determine the correlators of the vortex current as in (15.76), as opposed to the particle current determined by $K^{L,T}$. Because of the lack of self-duality the vortex current correlators do not equal the particle current correlators. Unlike (15.79), (15.81) does not fully determine the correlation functions at $\mathbf{k} = 0$: it only serves to reduce the four unknown functions $K^{L,T}, \widetilde{K}^{L,T}$ to two unknown functions. Thus, in general, there is no exact selfduality, and we expect $\sigma(\omega)$ to be frequency dependent. We believe that the self-duality arises only in the classical gravity approximation of the dual theory on AdS_4.

15.5.2 Implications

Let us summarize the lessons we have learnt from the AdS theory of quantum critical transport in strongly interacting systems in $2+1$ dimensions. This theory should be viewed as complementary to the quasiparticle-based theory, whose implications were discussed in Section 15.4.

The lessons are:

- There is a large class of strongly interacting $2+1$ dimensional "nearly perfect" fluids which are able to relax back to thermal equilibrium in a time of order $\hbar/(k_B T)$, as we indicated in (1.5). They are "nearly perfect" because this relaxation time is the shortest possible, as noted in (2.13).

- The quasiparticle transport theory of Sections 15.2 and 15.3 starts from the free theory with an infinite thermal equilibration time, and includes the effect of weak interactions using the Boltzmann equation. Complementary to this is the quantum-critical transport theory applicable for the shortest possible equilibration time of order $\hbar/(k_B T)$, which is the classical Einstein-Maxwell theory on AdS_4.

- The Einstein-Maxwell theory exhibits collisionless dynamics for $\omega \gg T$, and collision-dominated dynamics for $\omega \ll T$, as shown in Figs. 15.9 and 15.10.

- All continuous global symmetries are represented by a self-dual Einstein-Maxwell theory.

- This emergent self-duality implies that $\sigma(\omega)$ is frequency-independent in the Einstein-Maxwell theory and equal to the self-dual value.

- A frequency-dependent conductivity is obtained [354] upon considering corrections to the effective Einstein-Maxwell theory.

- Such "nearly perfect" fluids also have universal momentum transport. By extending the scaling arguments to momentum transport we conclude that the ratio of the shear viscosity to the entropy density η/s should equal a universal number characterizing the collision-dominated regime. This number was computed in the Einstein-Maxwell theory by Kovtun, Son, and Starinets [281] and found to equal $\hbar/(4\pi k_B)$.

It is a remarkable fact that many experiments on the superfluid-insulator transition [490] do exhibit a critical conductivity very close to the self-dual value obtained by setting $K^{L,T} = \widetilde{K}^{L,T}$ in (15.81): i.e. $\sigma(\omega) = Q^2/h$. We suggest that this indicates a reasonable description of the low-energy physics by the Einstein-Maxwell theory.

20.6.6 15.6 Applications and extensions

An important application of the transport results of this chapter is for the $N = 2$ case, which describes a superfluid to insulator transition in lattice models of bosons. This connection is clearer from the discussion in Chapter 9. An intuitive understanding can be gained by returning to the lattice Hamiltonian representation in (11.1) and interpreting it as an effective Hamiltonian for a regular two-dimensional array of mesoscopic superconducting quantum dots [20, 76, 83, 121, 125, 252, 450]. For $N = 2$, there is only one component of the angular momentum operator, $\hat{L}_i$ (see (6.33)). We interpret $\hat{L}_i$ as the number operator for bosonic Cooper pairs on a superconducting quantum dot at site i, minus a fixed integer that equals the number of Cooper pairs on an isolated island (the role of this integer should be clear from Chapter 9). The term proportional to gJ in (11.1) is a caricature of the additional Coulomb energy required for deviation in the number of Cooper pairs on a dot from its optimum value. The angle, θ, defining the orientation of $\hat{\mathbf{n}}$ (as in (6.15)), is taken as the phase of the superconducting order parameter. Then the term proportional to J represents Josephson tunneling of Cooper pairs between neighboring dots. The phase of the rotor model with long-range order in $\mathbf{n}$ represents the superfluid, while the quantum paramagnet is the Mott insulator of Cooper pairs.

A large number of experiments have measured d.c. transport on granular films, Josephson junction arrays, and homogeneously disordered superconductors undergoing a zero-temperature transition from a superconductor to an insulator; one of the earliest such experiments was carried out by Strongin et al. [495] and there are reviews of more recent works in [211] and [301]. However, these experiments cannot be quantitatively modeled by the simple models we have considered here because all experimental systems have an appreciable amount of randomness, and this is surely a relevant perturbation on the simple, clean, quantum critical point we have studied here. (A $d = 1 + \epsilon$ expansion for finite-temperature transport in a disordinal system has been described recently by Herbut [215, 216].) Further, we have entirely ignored fermionic excitations [447, 508], and these could be important near the critical point, although there are indications in recent simulations [166] that neglect of fermionic excitations is justified. In some interesting experiments [405], a disordered superconducting film was coupled to a tunable, dissipative metallic bath, and some initial theoretical attempts to explain the result have also appeared [450, 534]. (We briefly consider the general consequences of fermionic excitations in Chapter 18.) Finally, the long-range part of the Coulomb interaction is probably also relevant at the superfluid-insulator transition. This issue has been addressed in [146], [547], and [546]. Nevertheless, the scaling forms for the conductivity, and our general discussion on the crossover between coherent and incoherent transport at a frequency scale of order $k_B T/\hbar$, is expected to apply to these more complex systems as well.

Dynamical measurements of the conductivity at frequencies of order $k_B T/\hbar$ in systems near a superfluid-insulator transition are not yet available. However, such measurements have been made for a system near a metal-insulator transition by Lee et al. [290], and they nicely exhibit scaling as a function of ω/T. Related measurements [132] have also been made near quantum Hall transitions in $d = 2$, and these are again consistent with scaling as a function of ω/T. As we discussed at the conclusion of Section 14.2.2, universal time scales of order $\hbar/k_B T$ require that the quantum critical theory have nonvanishing interactions between its thermal excitations, for otherwise the interactions are "dangerously irrelevant" and the characteristic times are higher powers of $1/T$. These quantum Hall measurements therefore indicate that the noninteracting electron models for these transitions [227,481] have to be extended to include interactions.

Recently, exciting prospects have emerged for measuring the dynamic conductivity near the superfluid-insulator transition in ultracold atom systems [164, 175].

For these ultracold atom systems, and more generally, it is essential for the theory to move beyond the strict relativistic theories considered in the present chapter. We need to allow for generic chemical potentials, where, as we showed in Chapter 9, the theory acquires deviations from the $z = 1$ critical theory. It would also be useful to allow for weak applied magnetic fields, as well as scattering off impurities. A general theory for such perturbations in the quantum critical region was presented by Hartnoll et al. [203]: a number of universal results were

obtained in the collision-dominated regime, and verified by exact solutions using the AdS/CFT correspondence.

21 IV Other Models by Sachdev

21.1 Dilute Fermi and Bose gases

We consider a number of different models in this chapter, but they share some important unifying characteristics. They all have a global U(1) symmetry. We are particularly interested in the behavior of the conserved density, generically denoted as Q, associated with this symmetry. All the models exhibit a quantum phase transition between two phases with a specific $T = 0$ behavior in the expectation value of Q. In one of the phases, $\langle Q \rangle$ is pinned precisely at a quantized value and does not vary as microscopic parameters are varied. This quantization ends at the quantum critical point with a discontinuity in the derivative of $\langle Q \rangle$ with respect to the tuning parameter, and $\langle Q \rangle$ varies smoothly in the other phase; there is no discontinuity in the value of $\langle Q \rangle$, however.

We have already met a transition of the above type in Chapter 9: the Mott insulator to superfluid transition at points excluding the tips of the lobes in Fig. 9.1, where the coupling K_1 in (9.34) did not vanish. In this case Q was just the boson density $\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i / a^d$. We will find it convenient to shift the definition of Q by a constant so that the quantized value is zero: in this case, Q equals $\left(\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i - n_0(\mu/U) \right) / a^d$. In this chapter, we study the universal properties of the continuum theory of this transition, which, following (9.34), we write in the following form:

$$\mathcal{Z}_B = \int \mathcal{D}\Psi_B(x,\tau) \exp\left(- \int_0^{1/T} d\tau \int d^d x \mathcal{L}_B \right)$$
$$\mathcal{L}_B = \Psi_B^* \frac{\partial \Psi_B}{\partial \tau} + \frac{1}{2m} |\nabla \Psi_B|^2 - \mu |\Psi_B|^2 + \frac{u_0}{2} |\Psi_B|^4 \tag{16.1}$$

We have dropped the second-order time derivative (proportional to K_2) from (9.34) and have not included any nonlinearity beyond the quartic, as these will all be shown to be irrelevant near the transition. We have rescaled Ψ_B by a factor of the square root of K_1 so that the first-order time derivative has coefficient unity. This sets the normalization of the continuum field Ψ_B, which is always consistently maintained in this chapter. This timederivative term is the same as that arising in the coherent state path integral for canonical bosons, where it is the "Berry phase" associated with the adiabatic evolution of the coherent states, which were described in Section 9.2.1. Physically, the Berry phase term here accounts for the Josephson precession in the phase of a condensate of the bosons in the presence of an external chemical potential. So the normalization of Ψ_B is determined by its Berry phase, a feature we see in other models. With the above rescaling of Ψ_B it is easy to see from (9.37) and (9.34) that, close to the quantum critical point, the coefficient of $|\Psi_B|^2$ is the negative of the chemical potential, μ, up to an additive constant. We absorb this unimportant additive constant into a redefinition of μ, and this leads to the $|\Psi_B|^2$ term
shown in (16.1). We can also identify the charge Q with $\Psi_B^* \Psi_B$ as

$$\langle Q \rangle = -\frac{\partial \mathcal{F}_B}{\partial \mu} = \left\langle |\Psi_B|^2 \right\rangle, \tag{16.2}$$

with $\mathcal{F}_B = -(T/V) \ln \mathcal{Z}_B$. With the form of the quadratic term in (16.1), we also see from the mean-field results in Chapter 9 that the quantum critical point is precisely at $\mu = 0$ and $T = 0$. We see in this chapter that there are no fluctuation corrections to this location from the terms in $\mathcal{L}_B$ (the K_2 term in (9.34) does lead to shifts in the position of the quantum critical point, but we have already set it to zero here as it is not important for the critical theory). So at $T = 0, \langle Q \rangle$ takes the quantized value $\langle Q \rangle = 0$ for $\mu < 0$, and $\langle Q \rangle > 0$ for $\mu > 0$; we are particularly interested in the nature of the onset at $\mu = 0$ and finite- T crossovers in its vicinity. We have also assumed here that $K_1 > 0$, and so, from (9.37) and (9.40), $\langle Q \rangle$ increases from its

quantized value away from the quantum critical point. The opposite case of decreasing Q can be treated after a particle-hole transformation and has essentially identical properties.

After our study of $\mathcal{Z}_B$, we find it useful to introduce a closely related model that also displays a quantum phase transition with the same behavior in a conserved U(1) density $\langle Q \rangle$ and has many similarities in its physical properties. The model is exactly solvable and is expressed in terms of a continuum canonical spinless fermion field Ψ_F; its partition function is

$$\mathcal{Z}_F = \int \mathcal{D}\Psi_F(x,\tau) \exp\left(- \int_0^{1/T} d\tau \int d^d x \mathcal{L}_F \right)$$
$$\mathcal{L}_F = \Psi_F^* \frac{\partial \Psi_F}{\partial \tau} + \frac{1}{2m} |\nabla \Psi_F|^2 - \mu |\Psi_F|^2 \tag{16.3}$$

The functional integral is over fluctuations of an anticommuting Grassman field $\Psi_F(x,\tau)$ (see the discussion in [357] for an introduction to Grassman numbers and their functional integrals). Note that the terms in $\mathcal{L}_F$ are in one-to-one correspondence with those in $\mathcal{L}_B$ in (16.1), except that there is no quartic $|\Psi_F|^4$ term. Such a term vanishes because the square of a Grassman number is zero, which is just a mathematical representation of the Pauli exclusion principle. As a result, $\mathcal{L}_F$ is just a free-field theory. Like $\mathcal{Z}_B, \mathcal{Z}_F$ has a quantum critical point at $\mu = 0, T = 0$ and we discuss its properties in this chapter; in particular, we show that all possible fermionic nonlinearities are irrelevant near it. The reader should not be misled by the apparently trivial nature of the model in (16.3); using the theory of quantum phase transitions to understand free fermions might seem like technological overkill. We will see that $\mathcal{Z}_F$ exhibits crossovers that are quite similar to those near far more complicated quantum critical points, and observing them in this simple context leads to considerable insight.

In a general spatial dimension, d, the continuum theories $\mathcal{Z}_B$ and $\mathcal{Z}_F$ have different, though closely related, universal properties. However, we argue here that the quantum critical points of these theories are exactly equivalent in $d = 1$. This is one of the important results of this chapter. We will see that the bosonic theory $\mathcal{Z}_B$ is very strongly coupled in $d = 1$, and we present compelling evidence that the solvable fermionic theory $\mathcal{Z}_F$ is its
exactly universal solution in the vicinity of the $\mu = 0, T = 0$ quantum critical point. We are also able to make a correspondence between the operators of the two theories, and this allows us to obtain certain exact results for experimentally measurable bosonic correlation functions of $\mathcal{Z}_B$, including some for the nonzero-temperature dynamical properties that are an important focus of this book. Of course, all fermionic correlators of $\mathcal{Z}_F$ are exactly known in arbitrary d, but these are not of significant practical interest.

The last major topic of this section is a discussion of the dilute spinful Fermi gas in Section 16.4. This generalizes $\mathcal{Z}_F$ to a spin $S = 1/2$ fermion $\Psi_{F\sigma}$, with $\sigma = \uparrow, \downarrow$. Now Fermi statistics do allow a contact quartic interaction, and so we have

$$\mathcal{Z}_{Fs} = \int \mathcal{D}\Psi_{F\uparrow}(x,\tau) \mathcal{D}\Psi_{F\downarrow}(x,\tau) \exp\left(- \int_0^{1/T} d\tau \int d^d x \mathcal{L}_{Fs} \right)$$
$$\mathcal{L}_{Fs} = \Psi_{F\sigma}^* \frac{\partial \Psi_{F\sigma}}{\partial \tau} + \frac{1}{2m} |\nabla \Psi_{F\sigma}|^2 - \mu |\Psi_{F\sigma}|^2 + u_0 \Psi_{F\uparrow}^* \Psi_{F\downarrow}^* \Psi_{F\downarrow} \Psi_{F\uparrow} \tag{16.4}$$

This theory conserves fermion number, and has a phase transition as a function of increasing μ from a state with fermion number 0 to a state with nonzero fermion density. However, unlike the above two cases of $\mathcal{Z}_B$ and $\mathcal{Z}_F$, the transition is not always at $\mu = 0$. The problem defined in (16.4) has recently found remarkable experimental applications in the study of ultracold gases of fermionic atoms. These experiments are also able to tune the value of the interaction u_0 over a wide range of values, extended from repulsive to attractive. For the attractive case, the two-particle scattering amplitude has a Feshbach resonance where the scattering length diverges, and we obtain the unitarity limit. This Feshbach resonance plays a crucial role in the phase transition obtained by changing μ, and leads to a rich phase diagram of the so-called "unitary Fermi gas."

Our treatment of $\mathcal{Z}_{Fs}$ in the important experimental case of $d = 3$ shows that it defines a strongly coupled field theory in the vicinity of the Feshbach resonance for attractive interactions.

It therefore pays to find alternative formulations of this regime of the unitary Fermi gas. One powerful approach is to promote the two-fermion bound state to a separate canonical Bose field. This yields a model, $\mathcal{Z}_{FB}$, with both elementary fermions and bosons; i.e. it is a combination of $\mathcal{Z}_B$ and $\mathcal{Z}_{Fs}$ with interactions between the fermions and bosons. We define $\mathcal{Z}_{FB}$ in Section 16.4, and use it to obtain a number of experimentally relevant results for the unitary Fermi gas.

We begin in Section 16.1 by discussing a simple solvable model in $d = 1$: the spin- $1/2$ quantum XX chain. This allows us to motivate the physical origin of the fermionic theory $\mathcal{Z}_F$ and indicate the relationship between $\mathcal{Z}_B$ and $\mathcal{Z}_F$ in the context of a lattice model. Then Section 16.2 presents a thorough discussion of the universal properties of $\mathcal{Z}_F$. This is followed by an analysis of $\mathcal{Z}_B$ in Section 16.3, where we use renormalization group methods to obtain perturbative predictions for universal properties. The perturbation theory for $\mathcal{Z}_B$ becomes strongly coupled in $d = 1$, but we are able to obtain exact results for this case by the $d = 1$ mapping between $\mathcal{Z}_B$ and $\mathcal{Z}_F$. This is discussed in Section 16.3.3. This section also contains further discussion of the properties of the XX chain of Section 16.1. The spinful Fermi gas is discussed in Section 16.4.

21.1.1 16.1 The quantum XX model

This model is obtained by taking the $U \to \infty$ limit of the boson Hubbard model H_B in (9.4). This is then a model of "hard-core" bosons with an infinite on-site repulsion energy. The only states with a finite energy are those with $\hat{n}_{bi} = 0$ or 1 on every site of the lattice. The Mott insulating states in Fig. 9.1 with $n_0 > 1$ have therefore been expelled, and only the two Mott insulators with $n_0 = 0$ or $n_0 = 1$ are permitted. Precisely at $w = 0$, we have the $n_0 = 1$ Mott insulator for $\mu > 0$, while for $\mu < 0$ we have the $n_0 = 0$ Mott insulator, which is a fanciful term for a bare vacuum with no particles.

This model of hard-core bosons can also be written as a magnet of $S = 1/2$ spins with nearest-neighbor exchange interactions. The idea is to associate the two states on each site with the up and down states of an $S = 1/2$ spin degree of freedom. In operator language, we can identify

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_j^x &= \hat{b}_j + \hat{b}_j^\dagger \\ \hat{\sigma}_j^y &= -i\left(\hat{b}_j - \hat{b}_j^\dagger\right) \\ \hat{\sigma}_j^z &= 1 - 2\hat{b}_j^\dagger \hat{b}_j\end{aligned} \tag{16.5}$$

Then the boson commutation relations (9.1) and the hard-core restriction imply that the $\hat{\sigma}_j^{x,y,z}$ obey the commutation relations of the Pauli matrices and satisfy $\hat{\sigma}_j^{\alpha 2} = 1$ (no sum over α). We may therefore consider them to be the Pauli matrices. With this mapping, the fully polarized state with all spins up is the $n_0 = 0$ Mott insulator, while that with all spins down is the $n_0 = 1$ Mott insulator. Inverting (16.5), we see that the Hamiltonian H_B in (9.4) becomes (up to an uninteresting additive constant)

$$H_{XX} = -\frac{w}{2}\sum_{\langle ij\rangle}\left(\hat{\sigma}_i^x\hat{\sigma}_j^x + \hat{\sigma}_i^y\hat{\sigma}_j^y\right) + \frac{\mu}{2}\sum_i \hat{\sigma}_i^z \tag{16.6}$$

This is the so-called XX model; it describes spin- $1/2$ degrees of freedom on the lattice sites with a nearest-neighbor ferromagnetic exchange $w/2 > 0$ confined to the $x - y$ plane in spin space, and in a magnetic field $\mu/2$ in the $-z$ direction in spin space. We argue later that additional exchange in the z direction in spin space (this corresponds to nearest-neighbor interactions in the boson Hubbard model) does not modify the universal properties of the Mott insulator to superfluid transitions. Note also that both the simple fully polarized $n_0 = 0$ and $n_0 = 1$ Mott insulators are exact eigenstates of H_{XX} for arbitrary w. For the $n_0 = 1$ state this is a consequence of having sent $U \to \infty$, which eliminates virtual particle-hole pair fluctuations.

Now we specialize to the one-dimensional case, $d = 1$. In this case exact expressions for the thermodynamic properties of H_{XX} can be easily obtained. The basic tool is the JordanWigner transformation introduced in Section 10.1 for the solution of the Ising chain in

$d = 1$. This transforms the spin- 1/2 model into a model of spinless fermions. Inserting (10.8) and (10.9) into (16.6), we get

$$H_{XX} = -\sum_i \left(w \left(c_{i+1}^\dagger c_i + c_i^\dagger c_{i+1} \right) + \mu c_i^\dagger c_i \right). \tag{16.7}$$

Note that H_{XX} is simply a free spinless fermion Hamiltonian and its spectrum can therefore be easily determined. Adding non-on-site interactions to the original H_B would lead to fermion interactions in H_{XX}, which are shown below to be irrelevant. Fourier transforming as in (10.15) we get the simple diagonal form

$$H_{XX} = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k, \tag{16.8}$$

with the free fermion dispersion $\varepsilon_k = -2w\cos(ka) - \mu$. So for $\mu < -2w$, the energy of all the fermions is positive and the ground state has no fermions present: this is clearly the Mott insulator with $n_0 = 0$. For $\mu > 2w$ all the fermions have negative energy and every fermion state is occupied, leading to the Mott insulator with $n_0 = 1$. At intermediate values of μ there is partial occupation, which can be easily computed at $T = 0$:

$$\left\langle \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i \right\rangle = \frac{1}{2}\left(1 - \langle \hat{\sigma}_i^z \rangle\right) = \left\langle c_i^\dagger c_i \right\rangle = \begin{cases} 0, & \mu \le -2w \\ 1 - (1/\pi)\cos^{-1}(\mu/2w), & |\mu| \le 2w \\ 1, & \mu \ge 2w \end{cases} \tag{16.9}$$

We show a plot of the boson number as a function of μ in Fig. 16.1. The state with intermediate occupation number has a nonzero superfluid stiffness but only "quasi-longrange order" in the superfluid order parameter in $d = 1$, as discussed in Section 16.3.3. We continue to refer to it as a superfluid, however. Hence the result (16.9) displays two superfluid-Mott insulator transitions: one at $\mu = -2w$ and the other at $\mu = 2w$. We focus

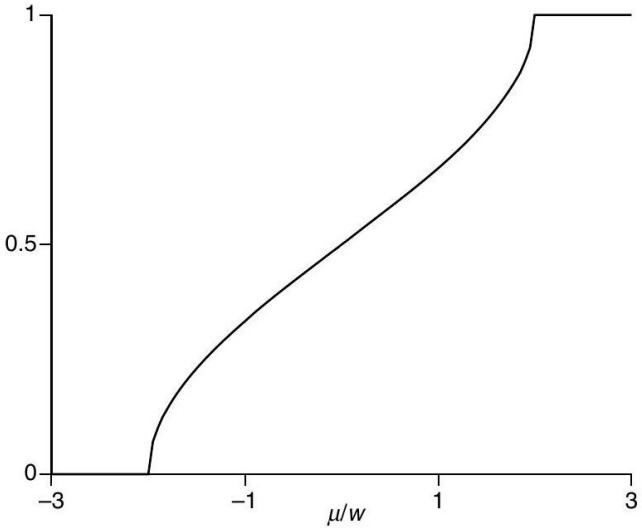


Fig. 16.1 The boson number per site as a function of the chemical potential μ for the $U \to \infty$ limit of the boson Hubbard model H_B in (9.4) in dimension $d = 1$. There are Mott insulator to superfluid transitions at $\mu = \pm 2w$.

on the one at $\mu = -2w$, where the transition is from a simple vacuum state with no particles (a Mott insulator with $n_0 = 0$) to a low-density superfluid.

For μ close to $2w$, the density of bosons is seen to vanish from (16.9) as $\sim (1 + \mu/2w)^{1/2}$. We may identify the power of 1/2 as an exact critical exponent of the quantum critical point at $\mu = -2w$. Compare this with the mean-field result (9.40), which has the value 1 for this critical exponent. We see that the mean-field result applies for $d > 2$.

We can derive a continuum theory for the quantum critical point at $\mu = -2w, T = 0$ using an analysis very similar to that in Section 10.2. The low-energy fermionic states that are occupied across the transition are near $k = 0$. Therefore we may take the continuum limit simply by taking spatial gradients of the fields. We define the continuum field Ψ_F as in (10.23), and we expand H_{XX} in spatial gradients. This leads to the Hamiltonian

$$H_F = \int dx \left(-\frac{1}{2m} \Psi_F^\dagger(x) \nabla^2 \Psi_F(x) - \mu \Psi_F^\dagger(x) \Psi_F(x) \right) \tag{16.10}$$

where the fermion mass $m = 1/(2wa^2)$. The coherent state path integral of H_F is, of course, the fermionic theory $\mathcal{Z}_F$(16.3).

We have thus presented evidence that the critical theory of the transition in the XX model in $d = 1$ is given by $\mathcal{Z}_F$. A complete demonstration requires that there are no further relevant perturbations that can appear in H_F, and this is taken up in the following section. Recall also that H_{XX} was derived from the boson Hubbard model (9.4), which was shown to be related to $\mathcal{Z}_B$ in (16.1) in Chapter 9. These mappings therefore equate the universal critical properties of $\mathcal{Z}_B, H_{XX}$, and $\mathcal{Z}_F$ in $d = 1$. These universal correlators are described explicitly in the subsequent sections.

For dimensions $d > 1$ the analysis of this section and the arguments of Chapter 9 have established that H_{XX} has Mott insulator-superfluid transitions (or transitions between fully polarized and partially polarized spin states) that are described by $\mathcal{Z}_B$. These models are, however, not equivalent to $\mathcal{Z}_F$ in this case.

21.1.2 16.2 The dilute spinless Fermi gas

This section studies the properties of $\mathcal{Z}_F$ in the vicinity of its $\mu = 0, T = 0$ quantum critical point. As $\mathcal{Z}_F$ is a simple free-field theory, all results can be obtained exactly and are not particularly profound in themselves. Our main purpose is to show how the results are interpreted in a scaling perspective and to obtain general lessons on the nature of crossovers at $T > 0$. Some of the analysis is quite similar to that for a different free fermion theory in Section 10.2, and so we can be relatively brief.

First, let us review the basic nature of the quantum critical point at $T = 0$. A useful diagnostic for this is the conserved density Q, which in the present model we identify as $\Psi_F^\dagger \Psi_F$. As a function of the tuning parameter μ, this quantity has a critical singularity at $\mu = 0$:

$$\left\langle \Psi_F^\dagger \Psi_F \right\rangle = \begin{cases} (S_d/d)\,(2m\mu)^{d/2}, & \mu > 0 \\ 0, & \mu < 0 \end{cases} \tag{16.11}$$

where the phase space factor S_d was defined below (14.9). When $d = 1$, this result is clearly the universal continuum limit of (16.9).

We now proceed to a scaling analysis. Note that at the quantum critical point $\mu = 0, T = 0$, the theory $\mathcal{L}_F$ is invariant under the scaling transformations closely related to those in (10.30):

$$\begin{aligned} x' &= x e^{-\ell} \\ \tau' &= \tau e^{-z\ell} \\ \Psi_F' &= \Psi_F e^{d\ell/2} \end{aligned} \tag{16.12}$$

provided that we make the choice of the dynamic exponent

$$z = 2 \tag{16.13}$$

The parameter m is assumed to remain invariant under the rescaling, and its role is simply to ensure that the relative physical dimensions of space and time are compatible (a role rather analogous to that of the velocity c in Section 10.2). The transformation (16.12) also identifies the scaling dimension

$$\dim\left[\Psi_F\right] = d/2 \tag{16.14}$$

Now turning on a nonzero μ, it is easy to see that μ is a relevant perturbation with

$$\dim[\mu] = 2. \tag{16.15}$$

There are no other relevant perturbations at this quantum critical point, and so by the definition of v above (10.33) we have

$$v = 1/2. \tag{16.16}$$

We can now examine the consequences of adding interactions to $\mathcal{L}_F$. A contact interaction such as $\int dx \left(\Psi_F^\dagger(x)\Psi_F(x)\right)^2$ vanishes because of the fermion anticommutation relation. (A contact interaction is however permitted for a spin-1/2 Fermi gas and is discussed in Section 16.4.) The simplest allowed term for the spinless Fermi gas is

$$\mathcal{L}_1 = \lambda \left(\Psi_F^\dagger(x,\tau)\nabla\Psi_F^\dagger(x,\tau)\Psi_F(x,\tau)\nabla\Psi_F(x,\tau)\right), \tag{16.17}$$

where λ is a coupling constant measuring the strength of the interaction. However, a simple analysis shows that

$$\dim[\lambda] = -d \tag{16.18}$$

This is negative and so λ is irrelevant and can be neglected in the computation of universal crossovers near the point $\mu = T = 0$. In particular, it modifies the result (16.11) only by contributions that are higher order in μ. The arguments show the sense in which the fermionic theory $\mathcal{L}_F$ is the universal critical theory describing the phase transition in H_{XX} in $d = 1$. Additional exchange couplings in the z direction, or further neighbor interactions, can only lead to terms like that in (16.17), and all of these are irrelevant.

Turning to nonzero temperatures, we can write down scaling forms by the same arguments that led to (10.39). Let us define the fermion Green's function

$$G_F(x,t) = \left\langle \Psi_F(x,t)\Psi_F^\dagger(0,0)\right\rangle; \tag{16.19}$$

then the scaling dimensions above imply that it satisfies

$$G_F(x,t) = (2mT)^{d/2}\Phi_{G_F}\left((2mT)^{1/2}x, Tt, \frac{\mu}{T}\right) \tag{16.20}$$

where Φ_{G_F} is a fully universal scaling function. For this particularly simple theory $\mathcal{L}_F$ we can of course obtain the result for G_F in closed form:

$$G_F(x,t) = \int \frac{d^dk}{(2\pi)^d} \frac{e^{ikx - i\left(k^2/(2m)-\mu\right)t}}{1 + e^{-(k^2/(2m)-\mu)/T}} \tag{16.21}$$

and it is easy to verify that this obeys the scaling form (16.20). Similarly the free energy $\mathcal{F}_F$ obeys the scaling dimension (10.37), and we have

$$\mathcal{F}_F = T^{d/2+1}\Phi_{\mathcal{F}_F}\left(\frac{\mu}{T}\right) \tag{16.22}$$

with $\Phi_{\mathcal{F}_F}$ a universal scaling function; the explicit result is, of course,

$$\mathcal{F}_F = -T\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d} \ln\left(1 + e^{\left(\mu - k^2/(2m)\right)/T}\right) \tag{16.23}$$

which clearly obeys (16.22). The crossover behavior of the fermion density

$$\langle Q\rangle = \left\langle \Psi_F^\dagger\Psi_F\right\rangle = -\frac{\partial\mathcal{F}_F}{\partial\mu} \tag{16.24}$$

follows by taking the appropriate derivative of the free energy. Examination of these results leads to the now familiar crossover phase diagram of Fig. 16.2. We examine each of the regions of the phase diagram in turn, beginning with the two low-temperature regions.

16.2.1 Dilute classical gas, $k_BT \ll |\mu|, \mu < 0$

The ground state for $\mu < 0$ is the vacuum with no particles. Turning on a nonzero temperature produces particles with a small nonzero density $\sim e^{-|\mu|/T}$. The de Broglie wavelength of the particles is of order $T^{-1/2}$, which is significantly smaller than the mean spacing between the particles, which diverges as $e^{|\mu|/dT}$ as $T \to 0$. This implies that the particles behave semiclassically. These properties are quite similar to those of the low- T region on the quantum paramagnetic side of the Ising chain in Section 10.4.2. To leading order from (16.21), the fermion Green's function is simply the Feynman propagator of a single particle

$$G_F(x,t) = \left(\frac{m}{2\pi i t}\right)^{d/2} \exp\left(-\frac{imx^2}{2t}\right) \tag{16.25}$$

and the exclusion of states from the other particles has only an exponentially small effect. Note that G_F is independent of μ and T and (16.25) is the exact result for $\mu = T = 0$. The free energy, from (16.22) and (16.23), is that of a classical Boltzmann gas

$$\mathcal{F}_F = -T\left(\frac{mT}{2\pi}\right)^{d/2} e^{-|\mu|/T} \tag{16.26}$$

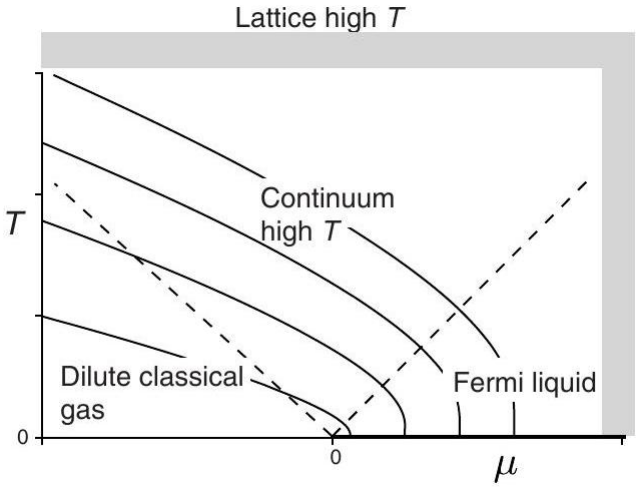


Fig. 16.2 Phase diagram of the dilute Fermi gas $\mathcal{Z}_F$(16.3), as a function of the chemical potential μ and the temperature T. The regions are separated by crossovers denoted by dashed lines, and their physical properties are discussed in the text. The full lines are contours of equal density, with higher densities above lower densities; the zero density line is $\mu < 0, T = 0$. The line $\mu > 0, T = 0$ is a line of $z = 1$ critical points that controls the longest scale properties of the low- T Fermi liquid region. The critical end point $\mu = 0, T = 0$ has $z = 2$ and controls the global structure of the phase diagram. In $d = 1$, the Fermi liquid is more appropriately labeled a Tomonaga-Luttinger liquid. The hatched region marks the boundary of applicability of the continuum theory and occurs at $\mu, T \sim w$.

16.2.2 Fermiliquid, $k_BT \ll \mu, \mu > 0$

The behavior in this regime is quite complex and rich. As we see, and as noted in Fig. 16.2, the line $\mu > 0, T = 0$ is itself a line of quantum critical points. The interplay between these critical points and those of the $\mu = 0, T = 0$ critical end point is displayed quite instructively in the exact results for G_F and is worth examining in detail. It must be noted that the scaling dimensions and critical exponents of these two sets of critical points need not be (and indeed are not) the same. The concept of a reduced scaling function, used earlier (e.g. in Section 10.4.1 for the quantum Ising chain) to describe the emergence of effective classical models now comes in useful to obtain the critical behavior of the $\mu > 0$, $T = 0$ critical line out of the global scaling functions of the $\mu = 0, T = 0$ critical end point. Precisely the same structure is also present in the physically measurable bosonic correlators of $\mathcal{Z}_B$ in $d = 1$ (discussed in Section 16.3.3) but there the results are far more complicated and only available in restricted regimes.

In this case the closed form results (16.21) and (16.23) contain all the structure, and so these are worth examining explicitly.

First it can be argued, for example, by studying asymptotics of the integral in (16.21), that for very short times or distances, the correlators do not notice the consequences of other particles present because of a nonzero T or μ and are therefore given by the singleparticle propagator, which is the $T = \mu = 0$ result in (16.25). More precisely we have

$$G(x,t) \text{ is given by (16.25) for } |x| \ll (2m\mu)^{-1/2}, \quad |t| \ll \frac{1}{\mu}. \tag{16.27}$$

With increasing x or t, the restrictions in (16.27) are eventually violated and the consequences of the presence of other particles, resulting from a nonzero μ, become apparent.

Note that because μ is much larger than T, it is the first energy scale to be noticed, and as a first approximation to understand the behavior at larger x we may ignore the effects of T.

Let us therefore discuss the ground state for $\mu > 0$. It consists of a filled Fermi sea of particles (a Fermi liquid) with momenta $k < k_F = (2m\mu)^{1/2}$. An important property of this state is that it permits excitations at arbitrarily low energies (i.e. it is gapless). These low-energy excitations correspond to changes in occupation number of fermions arbitrarily close to k_F. As a consequence of these gapless excitations, the points $\mu > 0(T = 0)$ form a line of quantum critical points, as claimed earlier. We now derive the continuum field theory associated with this line of critical points. We are interested here only in x and t values that violate the constraints in (16.27), and so in the occupation of states with momenta near $\pm k_F$. So let us parameterize, in $d = 1$,

$$\Psi(x,\tau) = e^{ik_F x}\Psi_R(x,\tau) + e^{-ik_F x}\Psi_L(x,\tau), \tag{16.28}$$

where $\Psi_{R,L}$ describe right- and left-moving fermions and are fields that vary slowly on spatial scales $\sim 1/k_F = (1/2m\mu)^{1/2}$ and temporal scales $\sim 1/\mu$. A similar parameterization can be used for $d > 1$, and we discuss it in Section 18.1; most of the results discussed below hold, with small modifications, in all d. Inserting the above parameterization in $\mathcal{L}_F$, and keeping only terms of lowest order in spatial gradients, we obtain the "effective" Lagrangean for the Fermi liquid region, $\mathcal{L}_{FL}$ in $d = 1$:

$$\mathcal{L}_{FL} = \Psi_R^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial\tau} - iv_F \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi_R + \Psi_L^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial\tau} + iv_F \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi_L \tag{16.29}$$

where $v_F = k_F/m = (2\mu/m)^{1/2}$ is the Fermi velocity. The Lagrangean $\mathcal{L}_{FL}$ also describes a massless Dirac field in one spatial dimension and (like (10.28) for $\Delta = 0$) is invariant under relativistic and conformal transformations of spacetime. (These facts are of some use to us later.) Now note that $\mathcal{L}_{FL}$ is invariant under a scaling transformation, which is rather different from (16.12) for the $\mu = 0, T = 0$ quantum critical point:

$$\begin{aligned} x' &= xe^{-\ell} \\ \tau' &= \tau e^{-\ell} \\ \Psi'_{R,L}(x',\tau') &= \Psi_{R,L}(x,\tau)e^{\ell/2} \\ v'_F &= v_F \end{aligned} \tag{16.30}$$

The above results imply

$$z = 1 \tag{16.31}$$

unlike $z = 2$ (16.13) at the $\mu = 0$ critical point, and

$$\dim[\Psi_{R,L}] = 1/2, \tag{16.32}$$

which actually holds for all d and therefore differs from (16.14). Further note that v_F, and therefore μ, are invariant under rescaling, unlike (16.15) at the $\mu = 0$ critical point. Thus v_F plays a role rather analogous to that of m at the $\mu = 0$ critical point: it is simply the physical units of spatial and length scales. The transformations (16.30) show that $\mathcal{L}_{LF}$ is
scale invariant for each value of μ, and we therefore have a line of quantum critical points as

claimed earlier. It should also be emphasized that the scaling dimension of interactions such as λ will also change; in particular not all interactions are irrelevant about the $\mu \neq 0$ critical points. These new interactions are, however, small in magnitude provided μ is small (i.e. provided we are within the domain of validity of the global scaling forms (16.20) and (16.22)), and so we neglect them here. Their main consequence is to change the scaling dimension of certain operators, but they preserve the relativistic and conformal invariance of $\mathcal{L}_{FL}$. This more general theory of $d = 1$ fermions is known as a Tomonaga-Luttinger liquid, and we discuss it in Chapter 20.

The action (16.29) and the scaling transformations (16.30) can be considered as defining scaling forms on their own, independent of any derivation from the original $\mathcal{L}_F$. By complete analogy with the arguments presented earlier, we may deduce that

$$\begin{aligned} G_{R,L}(x,t) &= \left\langle \Psi_{R,L}(x,t)\Psi^\dagger_{R,L}(0,0)\right\rangle \\ &= \left(\frac{T}{v_F}\right)\phi_{R,L}\left(\frac{Tx}{v_F}, Tt\right) \end{aligned} \tag{16.33}$$

where the powers of T follow from the scaling dimensions of G, x, and t; the factors of v_F merely keep track of physical units; and $\phi_{R,L}$ are universal scaling functions. The result is a reduced scaling form of (16.20) in the sense of the discussion in Section 10.4.1; the former has three arguments, and in the limit $\mu/T \to \infty$ it collapses into (16.33), which is itself described by the quantum critical theory (16.29).

Explicit expressions for $G_{R,L}$ can of course easily be obtained from the definition (16.33) and the theory $\mathcal{L}_{FL}$ in (16.29); however, let us proceed from an instructive derivation from the globally valid expression (16.21). For $|x| \gg (1/2m\mu)^{1/2}, |t| \gg 1/\mu$, and $T \ll \mu$, the integral in (16.21) is dominated by contributions near the Fermi points $k = \pm\, k_F$. So, near k_F let us parameterize $k = k_F + p$, expand terms in the integrand to linear order in p, and to leading order let the integral extend over all real p; a similar procedure can be carried out near $-k_F$. In this manner the expression (16.21) for G_F reduces to

$$G(x,\tau) = e^{ik_F x}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dp}{2\pi}\frac{e^{p(ix-v_F\tau)}}{1+e^{-v_F p/T}} + e^{-ik_F x}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dp}{2\pi}\frac{e^{p(-ix-v_F\tau)}}{1+e^{-v_F p/T}} \tag{16.34}$$

The integrals over p can be evaluated exactly, and we obtain

$$G_F(x,t) = e^{ik_F x}G_R(x,t) + e^{-ik_F x}G_L(x,t), \tag{16.35}$$

with

$$G_{R,L}(x,\tau) = \left(\frac{T}{v_F}\right)\frac{1}{2\sin\left(\pi T\left(\tau \mp ix/v_F\right)\right)} \tag{16.36}$$

This result is clearly consistent with the scaling form (16.33). For $T > 0$, the equal-time $G_{R,L}$ decay exponentially with a correlation length $\xi = v_F/\pi T$, and the power of T is consistent with the $z = 1$ dynamic exponent of $\mathcal{L}_{FL}$. At $T = 0$, these fermionic

Green's functions take the scale-invariant power-law decay characteristic of the $\mu > 0$ critical ground state,

$$G_{R,L}(x,\tau) = \frac{1}{2\pi v_F\left(\tau \mp ix/v_F\right)} \tag{16.37}$$

note that this is consistent with the scaling transformations (16.30). Note also that the $T > 0$ result (16.36) and the $T = 0$ result (16.37) of $\mathcal{L}_{FL}$ are related by the mapping (10.47) (with the replacement $c \to v_F$) asserted to be a general property of conformally invariant theories with $z = 1$ in $d = 1$.

16.2.3 High- T limit, $k_BT \gg |\mu|$

This is the last, and in many ways the most interesting, region of Fig. 16.2. Now T is the most important energy scale controlling the deviation from the $\mu = 0, T = 0$ quantum critical point, and the properties will therefore have some similarities to the continuum high-T regions discussed in Part II. As always, it should be emphasized that while the value of T is significantly larger than $|\mu|$, it cannot be so large that it exceeds the limits of applicability for the continuum action $\mathcal{L}_F$: this implies that $T \ll w$.

We discuss first the behavior of the fermion density. In the high- T limit of the continuum theory $\mathcal{L}_F, |\mu| \ll T \ll w$, we have from (16.23) and (16.24) the universal result

$$\begin{aligned}\left\langle \Psi_F^\dagger \Psi_F \right\rangle &= (2mT)^{d/2} \int \frac{d^d y}{(2\pi)^d} \frac{1}{e^{y^2+1}} \\ &= (2mT)^{d/2} \zeta(d/2) \frac{\left(1 - 2^{d/2}\right)}{(4\pi)^{d/2}}\end{aligned} \tag{16.38}$$

This density implies an interparticle spacing that is of order the de Broglie wavelength $= (1/2mT)^{1/2}$. Hence, thermal and quantum effects are equally important, and neither dominates, as we found in corresponding regions in Chapters 10, 11, and 13.

For completeness, let us also consider the fermion density for $T \gg w$ (the region above the hatched marks in Fig. 16.2), to illustrate the limitations on the continuum description discussed above. Now the result depends upon the details of the nonuniversal fermion dispersion: on a hypercubic lattice with dispersion $\epsilon_k - \mu$, we obtain

$$\begin{aligned}\left\langle \Psi_F^\dagger \Psi_F \right\rangle &= \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} + 1} \\ &= \frac{1}{2a^d} - \frac{1}{4T} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \left(\varepsilon_k - \mu\right) + \mathcal{O}\left(1/T^2\right)\end{aligned} \tag{16.39}$$

The limits on the integration, which extends from $-\pi/a$ to π/a for each momentum component, had previously been sent to infinity in the continuum limit $a \to 0$. In the presence of lattice cutoff, we are able to make a naive expansion of the integrand in powers of $1/T$, and the result therefore only contains negative integer powers of T. Contrast this with the universal continuum result (16.38), where we had noninteger powers of T dependent upon the scaling dimension of Ψ.

We return to the universal high- T region, $|\mu| \ll T \ll w$, and describe the behavior of the fermionic Green's function G_F, given in (16.21). At the shortest scales we again have the free quantum particle behavior of the $\mu = 0, T = 0$ critical point:

$$G_F(x,t) \text{ is given by (16.25) for } |x| \ll (2mT)^{-1/2}, \quad |t| \ll \frac{1}{T}. \tag{16.40}$$

Note that the limits on x and t in (16.40) are different from those in (16.27), in that they are determined by T and not μ. At larger $|x|$ or t the presence of the other thermally excited particles becomes apparent, and G_F crosses over to a novel behavior characteristic of the high-T region. We illustrate this by looking at the large- x asymptotics of the equal-time G in $d = 1$ (other d are quite similar):

$$G_F(x,0) = \int \frac{dk}{2\pi} \frac{e^{ikx}}{1 + e^{-k^2/2mT}} \tag{16.41}$$

For large x this can be evaluated by a contour integration, which picks up contributions from the poles at which the denominator vanishes in the complex k plane. The dominant contributions come from the poles closest to the real axis, and give the leading result

$$G_F(|x| \to \infty, 0) = -\left(\frac{\pi^2}{2mT}\right)^{1/2} \exp\left(-(1-i)(m\pi T)^{1/2} x\right) \tag{16.42}$$

Thermal effects therefore lead to an exponential decay of equal-time correlations, with a correlation length $\xi = (m\pi T)^{-1/2}$. Note that the T dependence is precisely that expected from the exponent $z = 2$ associated with the $\mu = 0$ quantum critical point and the general scaling relation $\xi \sim T^{-1/z}$. The additional oscillatory term in (16.42) is a reminder that quantum effects are still present at the scale ξ, which is clearly of order the de Broglie wavelength of the particles.

21.1.3 16.3 The dilute Bose gas

This section studies the universal properties of the quantum phase transition of the dilute Bose gas model $\mathcal{Z}_B$ in (16.1) in general dimensions. We begin with a simple scaling analysis that shows that $d = 2$ is the upper-critical dimension. The first subsection analyzes the case $d < 2$ in some more detail, while the next subsection considers the somewhat different properties in $d = 3$. Some of the results of this section were also obtained by Kolomeisky and Straley [273,274].

We begin with the analog of the simple scaling considerations presented at the beginning of Section 16.2. At the coupling $u = 0$, the $\mu = 0$ quantum critical point of $\mathcal{L}_B$ is invariant under the transformations (16.12), after the replacement $\Psi_F \to \Psi_B$, and we have as before $z = 2$ and

$$\dim[\Psi_B] = d/2, \quad \dim[\mu] = 2; \tag{16.43}$$

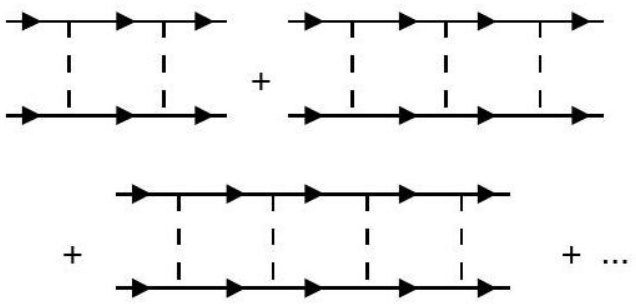


Fig. 16.3 The ladder series of diagrams that contribute to the renormalization of the coupling u in $\mathcal{Z}_B$ for $d < 2$.

these results are shortly seen to be exact in all d. We can easily determine the scaling dimension of the quartic coupling u at the $u = 0, \mu = 0$ fixed point under the bosonic analog of the transformations (16.12); we find

$$\dim[u_0] = 2 - d \tag{16.44}$$

Thus the free-field fixed point is stable for $d > 2$, in which case it is suspected that a simple perturbative analysis of the consequences of u will be adequate. However, for $d < 2$, a more careful renormalization group-based resummation of the consequences of u is required, for reasons similar to those presented in Section 3.3.2 for the case of the quantum Ising/rotor models. This identifies $d = 2$ as the upper-critical dimension of the present quantum critical point.

Our analysis of the case $d < 2$ for the dilute Bose gas quantum critical point is very similar to that in Section 14.1.2. However, we find, somewhat surprisingly, that all the renormalizations, and the associated flow equations, can be determined exactly in closed form. We begin by considering the one-loop renormalization of the quartic coupling u_0 at the $\mu = 0, T = 0$ quantum critical point. It turns out that only the ladder series of Feynman diagrams shown in Fig. 16.3 need be considered (the T matrix). Evaluating the first term of the series in Fig. 16.3 for the case of zero external frequency and momenta, we obtain the contribution

$$-u_0^2 \int \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{1}{(-i\omega + k^2/(2m))} \frac{1}{(i\omega + k^2/(2m))} = -u_0^2 \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{m}{k^2} \tag{16.45}$$

(the remaining ladder diagrams are powers of (16.45) and form a simple geometric series). Note the infrared singularity for $d < 2$, which is cured, as in Section 3.3.2, by moving away from the quantum critical point, or by external momenta.

We can proceed further by a simple application of the momentum shell RG of Chapter 4, but extended here to a quantum problem. Note that we apply cutoff Λ only in momentum space. The RG then proceeds by integrating all frequencies, and momentum modes in the shell between $\Lambda e^{-\ell}$ and Λ. The renormalization of the coupling u_0 is then given by the first diagram in Fig. 16.3 (see also the second diagram in Fig. 4.1), and leads here to the analog of the flow equation in (4.24). First, it is useful to absorb some phase space factors by a redefinition of interaction coupling:

$$u_0 = \frac{\Lambda^{2-d}}{2mS_d} u \tag{16.46}$$

and then we obtain [139, 148]

$$\frac{du}{d\ell} = \epsilon u - \frac{u^2}{2} \tag{16.47}$$

Here $S_d = 2/\left(\Gamma(d/2)(4\pi)^{d/2}\right)$ is the usual phase space factor, and

$$\epsilon = 2 - d \tag{16.48}$$

Note that for $\epsilon > 0$, there is a stable fixed point at

$$u^* = 2\epsilon \tag{16.49}$$

which controls all the universal properties of $\mathcal{Z}_B$.
We now state a very important and surprising feature of the above results, which is not shared by the corresponding calculations in Chapter 14. The flow equation (16.47), and the fixed-point value (16.49) are exact to all orders in u or ϵ, and it is not necessary to consider u-dependent renormalizations to the field scale of Ψ_B or any of the other couplings in $\mathcal{Z}_B$. This result is ultimately a consequence of a very simple fact: the ground state of $\mathcal{Z}_B$ at the quantum critical point $\mu = 0$ is simply the empty vacuum with no particles. So any interactions that appear are entirely due to particles that have been created by the external fields. In particular, if we introduce the bosonic Green's function (the analog of (16.21))

$$G_B(x,t) = \left\langle \Psi_B(x,t)\Psi_B^\dagger(0,0) \right\rangle, \tag{16.50}$$

then for $\mu \leq 0$ and $T = 0$, its Fourier transform $G(k,\omega)$ is given exactly by the free-field expression

$$G_B(k,\omega) = \frac{1}{-\omega + k^2/(2m) - \mu} \tag{16.51}$$

The field $\Psi_B^\dagger$ creates a particle that travels freely until its annihilation at $(\ x,t\ )$ by the field Ψ_B; there are no other particles present at $T = 0, \mu \leq 0$, and so the propagator is just the free-field one. The simple result (16.51) implies that the scaling dimensions in (16.43) are exact. Turning to the renormalization of u, it is clear from the diagram in Fig. 16.3 that we are considering the interactions of just two particles. For these, the only nonzero diagrams are the ones shown in Fig. 16.3, which involve repeated scattering of just these particles. Formally, it is possible to write down many other diagrams that could contribute to the renormalization of u; however, all of these vanish upon performing the integral over internal frequencies for there is always one integral that can be closed in one half of the frequency plane where the integrand has no poles. This absence of poles is of course just a more mathematical way of stating that there are no other particles around.

We consider application of these renormalization group results separately for the cases below and above the upper-critical dimension of $d = 2$.

16.3.1 $d < 2$

The approach and analysis here are very similar to those carried out in Chapter 14 below the upper-critical dimension ($d < 3$) for the quantum rotor/Ising models.

First, let us note some important general implications of the theory controlled by the fixed-point interaction (16.49). As we have already noted, the scaling dimensions of Ψ_B and μ are

given precisely by their free-field values in (16.43), and the dynamic exponent z also retains the tree-level value $z = 2$. All these scaling dimensions are identical to those obtained for the case of the spinless Fermi gas in Section 16.2. Further, the presence of a nonzero and universal interaction strength u^* in (16.49) implies that the bosonic system is stable for the case $\mu > 0$ because the repulsive interactions prevent condensation of an infinite density of bosons (no such interaction was necessary for the fermion case, as the Pauli exclusion was already sufficient to stabilize the system). These two facts imply that the formal scaling structure of the bosonic fixed point being considered here is identical to that of the fermionic one considered in Section 16.2, and that the scaling forms of the two theories are identical. In particular, G_B obeys a scaling form identical to that for G_F in (16.20) (with a corresponding scaling function Φ_{G_B}), while the free energy, and associated derivatives, obey (16.22) (with a scaling function $\Phi_{\mathcal{F}_B}$). The universal functions Φ_{G_B} and $\Phi_{\mathcal{F}_B}$ can be determined order by order in the present $\epsilon = 2-d$ expansion, and this will be illustrated shortly.

Although the fermionic and bosonic fixed points share the same scaling dimensions, they are distinct fixed points for general $d < 2$. However, the arguments already presented in Section 16.1 suggest that these two fixed points are identical precisely in $d = 1$ [438]. Further evidence for this identity was presented in [105], where the anomalous dimension of the composite operator Ψ_B^2 was computed exactly in the ϵ expansion and was found to be identical to that of the corresponding fermionic operator. Assuming the identity of the fixed points, we can then make a stronger statement about the universal scaling function: those for the free energy (and all its derivatives) are identical, $\Phi_{\mathcal{F}_B} = \Phi_{\mathcal{F}_F}$ in $d = 1$. In particular, from (16.23) and (16.24) we conclude that the boson density is given by

$$\langle Q \rangle = \left\langle \Psi_B^\dagger \Psi_B \right\rangle = \int \frac{dk}{2\pi} \frac{1}{e^{(k^2/(2m)-\mu)/T} + 1} \tag{16.52}$$

for $d = 1$ only. The operators Ψ_B and Ψ_F are still distinct and so there is no reason for the scaling functions of their correlators to be the same. (We compute numerous exact properties of the scaling function Φ_{G_B} for G_B in the following Section 16.3.3.) The crossover diagram of Fig. 16.2 also applies to $\mathcal{Z}_B$ in $d = 1$. The critical Fermi liquid state for $\mu > 0$, $T = 0$ is expected to become a critical superfluid state. As we show in Section 16.3.3, the bosonic correlation functions decay with a power law in space implying "quasi-long-range" superfluid order at $T = 0$. However, correlations decay exponentially at any nonzero T, implying the absence of any finite- T phase transition. This is again consistent with the $T > 0$ behavior of Fig. 16.2.

As not all observables can be computed exactly in $d = 1$ by the mapping to the free fermions, we now consider the $\epsilon = 2 - d$ expansion. We present a simple ϵ expansion calculation [437] for illustrative purposes. We focus on the density of bosons at $T = 0$. Knowing that the free energy obeys the analog of (16.22), we can conclude that a relationship like (16.11) holds:

$$\left\langle \Psi_B^\dagger \Psi_B \right\rangle = \begin{cases} \mathcal{C}_d (2m\mu)^{d/2}, & \mu > 0 \\ 0, & \mu < 0 \end{cases} \tag{16.53}$$

at $T = 0$, with $\mathcal{C}_d$ a universal number. The identity of the bosonic and fermionic theories in $d = 1$ implies from (16.11) or from (16.52) that $\mathcal{C}_1 = S_1/1 = 1/\pi$. We will show how to compute $\mathcal{C}_d$ in the ϵ expansion; similar techniques can be used for almost any observable.

Even though the position of the fixed point is known exactly in (16.49), not all observables can be computed exactly because they have contributions to arbitrary order in u. However, universal results can be obtained order-by-order in u, which then become a power series in $\epsilon = 2 - d$. As an example, let us examine the low-order contributions to the boson density. To compute the boson density for $\mu > 0$, we anticipate that there is a condensate of the boson field Ψ_B, and so we write

$$\Psi_B(x, \tau) = \Psi_0 + \Psi_1(x, t) \tag{16.54}$$

where Ψ_1 has no zero wavevector and frequency component. Inserting this into $\mathcal{L}_B$ in (16.1), and expanding to second order in Ψ_1, we get

$$\mathcal{L}_1 = -\mu\left|\Psi_0\right|^2 + \frac{u_0}{2}\left|\Psi_0\right|^4 - \Psi_1^*\frac{\partial\Psi_1}{\partial\tau} + \frac{1}{2m}\left|\nabla\Psi_1\right|^2 - \mu\left|\Psi_1\right|^2 + \frac{u_0}{2}\left(4\left|\Psi_0\right|^2\left|\Psi_1\right|^2 + \Psi_0^2\Psi_1^{*2} + \Psi_0^{*2}\Psi_1^2\right). \tag{16.55}$$

This is a simple quadratic theory in the canonical Bose field Ψ_1, and its spectrum and ground state energy can be determined by the familiar Bogoliubov transformation. Carrying out this step, we obtain the following formal expression for the free-energy density $\mathcal{F}$ as a function of the condensate Ψ_0 at $T = 0$:

$$\mathcal{F}\left(\Psi_0\right) = -\mu\left|\Psi_0\right|^2 + \frac{u_0}{2}\left|\Psi_0\right|^4 + \frac{1}{2}\int\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\left[\left\{\left(\frac{k^2}{2m} - \mu + 2u_0\left|\Psi_0\right|^2\right)^2 - u_0^2\left|\Psi_0\right|^4\right\}^{1/2} - \left(\frac{k^2}{2m} - \mu + 2u_0\left|\Psi_0\right|^2\right)\right]. \tag{16.56}$$

To obtain the physical free-energy density, we have to minimize $\mathcal{F}$ with respect to variations in Ψ_0 and to substitute the result back into (16.56). Finally, we can take the derivative of the resulting expression with respect to μ and obtain the required expression for the boson density, correct to the first two orders in u_0 :

$$\left\langle\Psi_B^\dagger\Psi_B\right\rangle = \frac{\mu}{u_0} + \frac{1}{2}\int\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\left[1 - \frac{k^2}{\sqrt{k^2\left(k^2 + 4m\mu\right)}}\right]. \tag{16.57}$$

To convert (16.57) into a universal result, we need to evaluate it at the coupling appropriate to the fixed point (16.49). This is most easily done by the field-theoretic RG employed in Chapter 14. So let us translate the RG equation (16.47) into this language. As in (14.9), we introduce a momentum scale $\tilde{\mu}$ (the tilde is to prevent confusion with the chemical potential) and express u_0 in terms of a dimensionless coupling u_R by

$$u_0 = u_R\frac{(2m)\tilde{\mu}^\epsilon}{S_d}\left(1 + \frac{u_R}{2\epsilon}\right). \tag{16.58}$$

The motivation behind the choice of renormalization factor in (16.58) is the same as that behind (14.9): the renormalized four-point coupling, when expressed in terms of u_R, and evaluated in $d = 2 - \epsilon$, is free of poles in ϵ as can easily be explicitly checked using (16.45) and the associated geometric series. Then, we evaluate (16.57) at the fixed-point value of u_R, following the basic recipe as in Section 14.1.2: compute any physical observable as a formal diagrammatic expansion in u_0, substitute u_0 in favor of u_R using (16.58), and expand the resulting expression in powers of ϵ. All poles in ϵ should cancel, but the resulting expression depends upon the arbitrary momentum scale $\tilde{\mu}$. At the fixed-point value u_R^*, dependence upon $\tilde{\mu}$ then disappears and a universal answer remains. In this manner we obtain from (16.57) a universal expression in the form (16.53) with

$$\mathcal{C}_d = S_d\left[\frac{1}{2\epsilon} + \frac{\ln 2 - 1}{4} + \mathcal{O}(\epsilon)\right] \tag{16.59}$$

16.3.2 $d = 3$

Although we only discuss the case $d = 3$ here, precisely the same manipulations and results hold for all $2 < d < 4$. The same methods can also be used to compute the logarithmic corrections in $d = 2$, along the lines of the discussion in Section 14.4; this was carried out elegantly by Prokof'ev' Ruebenacker, and Svistunov [388]. Related results, obtained through somewhat different methods, are available in the literature [139,386,387,438].

The quantum critical point at $\mu = 0, T = 0$ is above its upper-critical dimension, and we expect mean-field theory to apply. The analog of the mean-field result in the present context is the $T = 0$ relation for the density

$$\left\langle \Psi_B^\dagger \Psi_B \right\rangle = \begin{cases} \mu/u_0 + \cdots, & \mu > 0 \\ 0, & \mu < 0 \end{cases} \tag{16.60}$$

where the ellipsis represents terms that vanish faster as $\mu \to 0$. Note that this expression for the density is not universally dependent upon μ; rather it depends upon the strength of the two-body interaction u_0 (more precisely, it can be related to the s-wave scattering length a by $u_0 = 4\pi a/\mathrm{m}$).

We turn to the crossovers and phase transitions at $T > 0$. These are sketched in Fig. 16.4. These crossovers were computed by Rasolt et al. [394], Weichman et al. [536] and also addressed in earlier work [96, 473, 474]; we do not follow their approach here, however. Instead, we show that the results can be obtained by a direct application of the method used in Section 14.2.2 to study the quantum rotor/Ising models above their upper-critical dimension.

The basic approach is one used several times in this book: integrate out the modes with a nonzero Matsubara frequency to obtain an effective action for the static, time-independent

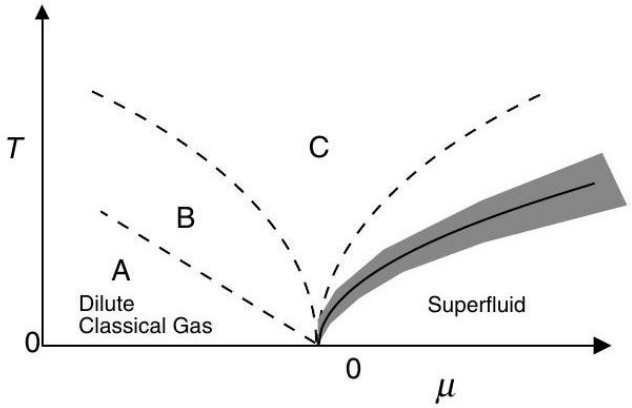


Fig. 16.4 Crossovers of the dilute Bose gas in $d = 3$ as a function of the chemical potential μ and the temperature T. The regimes labeled A, B, C are described in the text. The solid line is the finite-temperature phase transition where the superfluid order disappears; the shaded region is where the classical $D = 3, N = 2$ theory describes thermal fluctuations. The contours of constant density are similar to those in Fig. 16.2 and are not displayed.

modes. In the present situation it is clear that in the nonsuperfluid phase, the effective action again has the form of $\mathcal{S}_{\phi,\,\mathrm{eff}}$ in (14.16) for the case $N = 2$ after the identification

$$\Psi(x) = \sqrt{m}\,(\phi_1(x) + i\phi_2(x)) \tag{16.61}$$

of the static modes. The values of the couplings, R and U, can be obtained by a simple perturbation theory in u. From expressions analogous to (14.17), (14.18), and (14.31) we obtain

$$R = -2m\mu + 4mu_0 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[\frac{1}{e^{(k^2/2m-\mu)/T} - 1} - \frac{2mT}{k^2 - 2m\mu} + \frac{2mT}{k^2} \right], \tag{16.62}$$

and

$$U = 12m^2 u_0 \tag{16.63}$$

Armed with a knowledge of the values of R and U we can then proceed precisely as in Section 14.2.2: we simply insert these values into the form (14.19) involving the tricritical crossover function (the susceptibility χ in the present case is the boson Green's function G_B defined in (16.50)), and we use the results for the tricritical crossovers in Section 14.1.1 for the case $N = 2$. Hence a clear understanding of the functional form of R is useful, and we now discuss this.

Let us first rewrite R in the form analogous to (14.32):

$$R = -2m\mu + 4mu_0(2mT)^{3/2} K\left(\frac{\mu}{T}\right) \tag{16.64}$$

where the universal function $K(y)$ is given by (compare (14.21) and (14.33))

$$K(y) = \frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty k^2 dk \left(\frac{1}{e^{k^2-y}-1} - \frac{1}{k^2-y} + \frac{1}{k^2}\right) \tag{16.65}$$

Note that the result for R depends explicitly on the bare value of the coupling u, as is expected for a system above its upper-critical dimension, and as we also found in Section 14.2.2. A crucial property of $K(y)$ (as was the case for (14.21) and (14.33)) is that it is analytic as a function of y at $y = 0$. This is clear from the fact that the only possible singularity of the integrand is the pole at $k^2 = y$, but its residue vanishes because of cancellation between the first two terms in (16.65). We quote some limiting forms for $K(y)$ analogous to (14.23):

$$K(y) = \begin{cases} \zeta(3/2)/(4\pi)^{3/2} - 0.0327826y, & |y| \ll 1 \\ \sqrt{|y|}/(4\pi) + e^{-|y|}/(4\pi)^{3/2}, & y \ll -1 \end{cases} \tag{16.66}$$

We have not presented the limiting form for $y = \mu/T \gg 1$ as that is not needed. This limit puts the system within the superfluid phase (see Fig. 16.4) and the present results are valid only for the normal phase.

Inserting the above results into (14.19) and performing some straightforward analysis allows one to construct the phase diagram in Fig. 16.4. We can characterize the nonsuperfluid regions of Fig. 16.4 by the behavior of the zero-frequency limit of the boson Green's function G_B; following (14.34) we parameterize this as

$$G_B\left(k, i\omega_n = 0\right) = \frac{2m}{k^2 + \xi^{-2}} \tag{16.67}$$

where ξ can be identified as the correlation length of the superfluid order parameter. An expression for ξ follows from (14.19) and (14.5) at $N = 2$:

$$\xi^{-2} = R - \frac{TU\sqrt{R}}{6\pi} \tag{16.68}$$

As in Section 14.2 the condition for the boundary to the ordered superfluid phase is simply $R = 0$. Using (16.64)-(16.66) we therefore obtain, to leading order in u, the critical temperature

$$T_c = \frac{2\pi}{m}\left(\frac{\mu}{2u_0\zeta(3/2)}\right)^{2/3} \tag{16.69}$$

which describes the phase boundary shown in Fig. 16.4; note that $\mu/T_c \sim \mu^{1/3}u_0^{2/3}m \ll 1$, and so the $\mu/T_c \gg 1$ case of (16.66) was not necessary. Before discussing the various normal state regimes in Fig. 16.4, however, we also obtain an expression for the free-energy density, $\mathcal{F}$; the boson density then follows immediately from the identity $\left\langle \Psi_B^\dagger \Psi_B \right\rangle = -\partial\mathcal{F}/\partial\mu$. The free energy is computed by adding the contribution of the $\omega_n \neq 0$ modes to that of the $\omega_n = 0$ modes as described by $\mathcal{S}_{\phi,\,\mathrm{eff}}$ in (14.16). In this manner we obtain

$$\mathcal{F} = T\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \ln\left(1 - e^{-\left(k^2/(2m)-\mu\right)/T}\right) + T\int_0^\Lambda \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \ln\left(\frac{k^2+\xi^{-2}}{k^2-2m\mu}\right) \tag{16.70}$$

The integral over the $\omega_n \neq 0$ terms yields the first logarithm and the denominator in the argument of the second logarithm. Note that this combination is well defined even for $\mu > 0$, and the singularity at $k^2 = 2m\mu$ is illusory; the expression (16.70) is analytic at $\mu = 0$ and can be straightforwardly numerically evaluated in the present form for all real values of μ. The integral over the ϕ_α modes in $\mathcal{S}_{\phi,\,\mathrm{eff}}$ gives the numerator of the second logarithm. Note also that the second integral requires a large momentum cutoff Λ. It is natural to take this cutoff of order the de-Broglie wavelength $\sqrt{2mT}$, because the zero frequency theory (14.16) is valid only at such scales. However, more precisely, there can be no cutoff dependence because the problem of the dilute Bose gas is ultraviolet finite after the two-body interaction has been expressed in terms of the two-body scattering length, a (this connection is given later in (16.93)). Seeing this cutoff-independence requires a systematic expansion in powers of u_0 or in $1/N$ (for an N-component Bose gas), which we have not

carried out here. From a knowledge of $\mathcal{F}$, and therefore of the boson density $\left\langle \Psi_B^\dagger \Psi_B \right\rangle$, we can, in principle, convert the $\mu - T$ phase diagram in Fig. 16.4 into a density$T$ phase diagram. Such a procedure also yields an expression for T_c in terms of the density: this was studied in [41,42,224], which also give cutoff-independent expressions using the $1/N$ expansion. The constant density contours in Fig. 16.4 have a shape quite similar to those in Fig. 16.2. However, the theoretical analysis and the manner in which the present problem fits into the general theory of crossovers near quantum phase transitions are much more transparent in the $\mu - T$ plane, and this representation continues to be the basis of our remaining discussion. We turn to a separate description of the normal state regions in turn (the discussion parallels that below (14.34)).

(A) $\mu < 0, T \ll |\mu|$, Dilute classical gas: We use the $y \ll -1$ limit of (16.66) in (16.64) and (16.68) to obtain

$$\xi^{-2} = 2m|\mu| + \frac{mu_0}{2}\left(\frac{2mT}{\pi}\right)^{3/2} e^{-|\mu|/T} \tag{16.71}$$

So the correlation length is given by its $T = 0$ value and all T-dependent corrections are exponentially small. The density of bosons follows from the μ derivative of (16.70) and we obtain

$$\left\langle \Psi_B^\dagger \Psi_B \right\rangle = \left(\frac{mT}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-|\mu|/T} + \cdots \tag{16.72}$$

The ellipsis represents small corrections that depend upon the strength of the weak interaction u_0, and we invite the reader to work them out from (16.70). This density is very small and, as in Section 16.2.1, the spacing between the particles is much larger than their thermal de Broglie wavelength. We therefore expect an effective classical Boltzmann gas description to apply. Although (16.67) and (16.71) give an adequate description of the static correlations, dynamic properties require further analysis following that presented in Chapters 13 and 15 for the quantum rotor models.

(B) $\mu < 0, |\mu| \ll T \ll (|\mu|/u_0)^{2/3}/m$: As in (A), the correlation length is dominated by its $T = 0$ value of $(2m|\mu|)^{-1/2}$ but the form of the T-dependent corrections differs from the exponentially small corrections in (A); we have instead, power-law corrections that follow from the $|y| \ll 1$ limit of (16.66) inserted in (16.64) and (16.68):

$$\xi^{-2} = 2m|\mu| + \frac{mu_0}{2}\left(\frac{2mT}{\pi}\right)^{3/2} \zeta(3/2). \tag{16.73}$$

The density is no longer exponentially small, and (16.70) gives

$$\left\langle \Psi_B^\dagger \Psi_B \right\rangle = \left(\frac{mT}{2\pi}\right)^{3/2} \zeta(3/2) + \cdots \tag{16.74}$$

where again the ellipsis represents u_0-dependent corrections, which are somewhat messy but easy to compute from the expressions provided above. For this density the spacing between the particles is of order their thermal de Broglie wavelength, and in this respect this regime is similar to the high- T limit of the Fermi gas discussed in Section 16.2.3. Of course, there are nonuniversal u-dependent corrections here, which were absent for the Bose gas for $d < 2$ and for the spinless Fermi gas in all d. Again, a description of dynamics in this region (B) requires extension of the computations of Chapters 13 and 15.

(C) $T \gg (|\mu|/u_0)^{2/3}/m$, High T : This is of course the true high- T limit of the continuum theory $\mathcal{Z}_B$. Its physical properties are similar to those of (B) but with some significant differences. The expression (16.73) for the correlation length still applies, but it is clear that the second T-dependent term is the larger one. Thus the correlation length $\xi \sim T^{-3/4}$, which does not agree with the naive scaling estimate $\xi \sim T^{-1/z}$; as we discussed in Section 14.2.2, this is because the interaction u is dangerously irrelevant, and its bare value appears in the high- T limit of (16.73). The leading term in the density is also as in (16.74), but the omitted u-dependent corrections have a rather different structure.

16.3.3 Correlators of $\mathcal{Z}_B$ in $d = 1$

Readers not interested in the details of correlations in $d = 1$, may skip ahead to the next section.

The study of the bosonic correlators of $\mathcal{Z}_B$ is of some interest because they can be measured directly in neutron scattering or NMR experiments on spin systems that undergo a quantum phase transition of the type studied here. Explicit realizations include the XX chain of Section 16.1 or gapped antiferromagnets in a strong field (discussed in Chapter 19). In all of these cases, the bosonic field Ψ_B has a simple, local relationship to the spin operators (as in (16.5)), allowing its correlators to be simply related to measurable quantities. In contrast, the fermionic correlators of Ψ_F (discussed in Section 16.2) have no physical interpretation in such applications.

We have argued in Sections 16.1, 16.2, and 16.3.1 that the theories $\mathcal{Z}_B$ and $\mathcal{Z}_F$ are equivalent for small μ. The universal expression for the boson density was given in (16.52). Here we discuss how to map the two theories at the operator level. For the case of the transition from a Mott insulator with $n_0 = 0$, there are no background particles to account for, and we can derive the theory $\mathcal{Z}_B$ simply by the naive continuum limit of the lattice boson coherent state path integral (9.31). Such a procedure leads to the exact operator correspondence $\Psi_B = \hat{b}_i/a$. We know from Section 16.1 that $\hat{b}_i = \left(\hat{\sigma}_i^x + i\hat{\sigma}_i^y\right)/2$ and, further, that the Pauli matrices are related to the lattice fermion field by (10.9) and thence to the continuum Fermi field Ψ_F via (10.23). Combining these transformations, and taking the naive continuum limit, we obtain the formal operator correspondence

$$\Psi_B(x,t) = \exp\left(i\pi \int_{-\infty}^{x} dy \Psi_F^\dagger(y,t)\Psi_F(y,t)\right)\Psi_F(x,t) \tag{16.75}$$

So our task is, in principle, well defined: all correlators of Ψ_F under $\mathcal{L}_F$ are known use these to compute those of Ψ_B using the mapping (16.75). In practice, this evaluation cannot be carried out in the continuum as severe short-distance divergences appear. We have to return to the underlying lattice degrees of freedom, evaluate the expectation values under the lattice Hamiltonian, and then return to the continuum limit. A calculation such as this was discussed in Section 10.3 for equal-time correlators of the quantum Ising model. A very similar analysis can also be performed for the present XX model. We refer the reader to the literature for details [420] and present the main results.

We are interested here in the two-point bosonic correlation function G_B in (16.50). As discussed in Section 16.3.1, we know that this satisfies a scaling form identical to (16.20), but the bosonic scaling function Φ_{G_B} will be quite different from Φ_{G_F}. The large-distance limit of the equal-time case can be obtained by the methods of Section 10.3. We use the mapping

$$G_B(x,0) = \frac{1}{2a}\left\langle \hat{\sigma}_i^x \hat{\sigma}_0^x \right\rangle, \tag{16.76}$$

where $x = ia$ and the latter expectation value is evaluated under H_{XX} at a temperature T. This can be performed using essentially the same analysis as in Section 10.3, and we obtain for $T > 0$ that [420]

$$\lim_{|x|\to\infty} G_B(x,0) = \left(\frac{mT}{2}\right)^{1/2} G_X(\mu/T)\exp\left(-F_X(\mu/T)(2mT)^{1/2}|x|\right), \tag{16.77}$$

where the universal crossover functions $F_X(y)$ and $G_X(y)$ are given by

$$F_X(y) = \int_0^\infty \frac{ds}{\pi} \ln\coth\frac{|s^2 - y|}{2} + \theta(-y)\sqrt{-y} \tag{16.78}$$

$$\ln G_X(y) = 2\int_{-\infty}^{-1} ds \left[\left(\frac{dF_X(s)}{ds}\right)^2 + \frac{1}{4s}\right] + 2\int_{-1}^{y} ds \left(\frac{dF_X(s)}{ds}\right)^2 \tag{16.79}$$

Note the similarity of these results to (10.50) and (10.51) for the Ising chain. As in the Ising case, both functions F_X and G_X are analytic (despite appearances) for all real values of y, as must be the case owing to the absence of thermodynamic singularities at nonzero T. We show a plot of these functions in Fig. 16.5. These results for F_X and G_X have also been obtained

in [294], [279], [240], and [278] by the rather different, and far more sophisticated, quantum inverse scattering method.

Let us look at the physical implications of the above results for G_B in the different regimes of Fig. 16.2.

Dilute classical gas, $k_BT \ll |\mu|, \mu < 0$

We need the $y \to -\infty$ limits of the F_X and G_X scaling functions. From (16.78) and (16.79) we get $F_X(y \to -\infty) = \sqrt{-y}$ and $G_X(y \to -\infty) = 1/\sqrt{-y}$, and so we have for the equal-time correlator

$$G_B(x,0) = \frac{T}{2}\left(\frac{2m}{|\mu|}\right)^{1/2} \exp\left(-(2m|\mu|)^{1/2}|x|\right) \text{ as } |x| \to \infty. \tag{16.80}$$

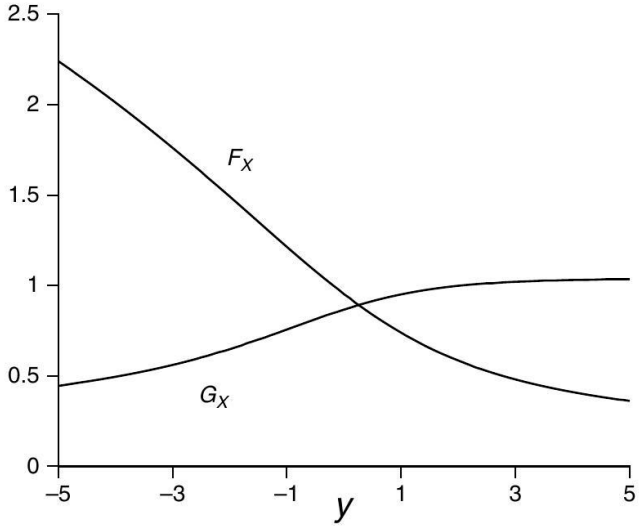


Fig. 16.5 The universal scaling functions $F_X(y)$ for the inverse correlation length and the amplitude $G_X(y)$ (defined in (16.77)), as a function of $y = \mu/T$.

This equal-time result has a very simple interpretation. It is precisely the Fourier transform of $TG_B(k, \omega_n = 0)$ with the G_B given in (16.67), the prefactor of T coming from the classical limit of the fluctuation-dissipation theorem as in (10.76), and with the leading low-temperature value for ξ from (16.71), $\xi^{-2} = 2m|\mu|$. Classical behavior is of course expected, because, as in Section 16.2.1, the spacing between the particles is much larger than their thermal de Broglie wavelength.

Long-time correlators can be obtained by a simple physical argument that relies on the similarity of this regime to the low- T regime on the paramagnetic side of the quantum Ising chain, discussed in Section 10.4.2. In that case, and here, we have an exponentially dilute concentration of particles and are interested in the single-particle boson Green's function. Semiclassical arguments to compute these were advanced in Section 10.4.2, and those led to the main result in (10.88). Its analog in the present case is

$$G_B(x,t) = G_F(x,t)R(x,t) \tag{16.81}$$

Here G_F is the result given in (16.25) with $d = 1$ (this result is also the Fourier transform of (16.51)) and is the Feynman propagator for a single particle moving quantum mechanically from $(0,0)$ to (x,t). The factor R represents the consequence of collisions with the exponentially dilute background of thermally excited particles. As argued in Section 10.4.2, G_B picks up a (-1) from the S matrix of each collision, and the result of averaging over such collisions leads to $R(x,t)$ given in (10.69); the only change here is in the dispersion spectrum of the particles, $\varepsilon_k = k^2/(2m) + |\mu|$:

$$R(x,t) = \exp\left(-\int \frac{dk}{\pi} e^{-\varepsilon_k/T} \left| x - \frac{d\varepsilon_k}{dk} t \right| \right) \tag{16.82}$$

The explicit structure of the function R was described in Section 10.4.1: equal-time correlations decay exponentially in space with the length ξ_c, whereas equal-space correlations decay exponentially in time with the time τ_φ (see (10.70)), and the general function obeys the scaling from (10.73) with the scaling function given in (10.74). The only change is in the specific values of the characteristic scales ξ_c and τ_φ, which are given by

$$\xi_c = \left(\frac{\pi}{2mT}\right)^{1/2} e^{|\mu|/T},$$
$$\tau_\varphi = \frac{\pi}{2T} e^{|\mu|/T}.$$

Note that both scales are exponentially large at low T.
The dynamic structure factor can be obtained by a Fourier transform of (16.81). Its physical properties are very similar to those in Section 10.4.2, with a well-defined quasiparticle pole at $\omega = \varepsilon_k$, which is broadened by collisions with other particles on the spatial and temporal scales given in (16.83).

The results (16.81) and (16.82) have also been obtained in [242] and [278] and by a more rigorous and much lengthier method. The precise agreement gives us confidence that the simple semiclassical arguments used above are essentially exact.

Tomonaga-Luttinger liquid, $k_B T \ll \mu, \mu > 0$

This is the region labeled a Fermi liquid in Fig. 16.2. In $d = 1$ the generic state with interaction among the fermions away from the critical point is a Tomonaga-Luttinger liquid (as we discuss in Chapter 20), and we use this more general and standard terminology.
In our discussion of the correlators of Ψ_F in this region (Section 16.2.2) we showed that the long-distance properties were described by a line of $z = 1$ critical points at $\mu > 0$, $T = 0$ and that this manifested itself in a collapse of the fermion scaling functions into a reduced scaling form. A similar collapse must also occur for the G_B correlator, and indeed for all other observables. To describe this, we need the scaling dimension of Ψ_B under the continuum critical theory of this line of critical points, which was $\mathcal{L}_{FL}$ in (16.29).

This dimension can be easily obtained from the equal-time results above. Using, from (16.78) and (16.79), $F_X(y \to \infty) = \pi/4\sqrt{y}$ and $G_X(y \to \infty) = 1.042828...$ we get for $T \ll \mu$

$$G_B(x, 0) = G_X(\infty) \left(\frac{mT}{2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\pi}{2}\frac{T}{v_F}|x|\right) \text{ as } |x| \to \infty. \tag{16.83}$$

The prefactor $\sim T^{1/2}$, along with quantities invariant under the scaling transformation (16.30) and the exponent $z = 1$, fixes

$$\dim[\Psi_B] = 1/4 \tag{16.84}$$

along the $\mu > 0$ critical line; recall that $\dim[\Psi_B] = 1/2$ at the $\mu = 0$ critical end point.
The results (16.83) and (16.84) are key, for they allow us to deduce the entire space and time dependence of G_B in this regime using a simple argument. The main point is that the long-distance and time correlators are controlled by the theory $\mathcal{L}_{FL}$, which is conformally invariant. Then we may use arguments essentially identical to those in Section 10.4.3 where we considered the high- T limit of the quantum Ising chain. The latter was controlled by
the conformally invariant, $z = 1$, theory $\mathcal{L}_I$ in (10.28) at $\Delta = 0$. As we showed in Section 10.4.2, the $T > 0$ equal-time long-distance decay in (10.94) allowed us to deduce the complete spacetime-dependent correlation function in (10.95) and also the exact $T = 0$ correlator at the critical point in (10.91). Proceeding in precisely the same manner here, we may conclude that the $T = 0$ bosonic correlator obeys, for $\mu > 0$,

$$G_B(x, \tau) \sim \frac{1}{(x^2 + v_F^2 \tau^2)^{1/4}} \tag{16.85}$$

where the normalization constant will be fixed shortly. Indeed (16.85) follows simply from (16.84) and the relativistic invariance of $\mathcal{L}_{FL}$. Therefore, as noted earlier, the bosonic superfluid correlations decay with a power law in the $\mu > 0$ ground state. At finite T, the analog of (10.95) is

$$G_B(x,\tau) = \left(\frac{mT}{2}\right)^{1/2} \frac{2^{-1/2} G_X(\infty)}{[\sin(\pi T(\tau + ix/v_F))\sin(\pi(\tau - ix/v_F))]^{1/4}} \tag{16.86}$$

Note that this result obeys the reduced scaling form characteristic of the scaling dimensions of the theory $\mathcal{L}_{FL}$ in (16.30):

$$G_B(x,t) = \left(\frac{mT}{2}\right)^{1/2} \phi_X\left(\frac{Tx}{v_F}, Tt\right) \tag{16.87}$$

From this expression we can also explicitly relate the reduced scaling function ϕ_X to the global scaling function Φ_{G_B} (this is the scaling function of G_B defined as the bosonic analog of (16.20)) by the $\mu/T \to \infty$ of the latter:

$$\phi_X(\bar{x},\bar{t}) = \lim_{y\to\infty} \Phi_{G_B}(2\sqrt{y}\bar{x}, \bar{t}, y) \tag{16.88}$$

The physical properties of these dynamical correlations are essentially identical in form to the dynamic responses discussed in Section 10.4.3, and particularly in Figs. 10.7 and 10.8, and so need not be described here. Correlations decay exponentially with a length $\xi \sim v_F/T$ and on a phase coherence time $\tau_\varphi \sim 1/T$. Both these scales are those expected in the "high- T " limit of a critical theory with $z = 1$. In the present case this is the theory $\mathcal{L}_{FL}$ characterizing the line of $\mu > 0$ critical points. Remember, though, that the present region is a low- T region of the global theory $\mathcal{L}_B$.

High- T limit, $k_B T \gg |\mu|$

Now we have from (16.78) and (16.79)

$$G_B(x,0) = G_X(0)\left(\frac{mT}{2}\right)^{1/2} \exp\left(-F_X(0)(2mT)^{1/2}|x|\right) \text{ as } |x| \to \infty \tag{16.89}$$

where $F_X(0) = \zeta(3/2)(1 - 1/\sqrt{8})/\sqrt{\pi} = 0.952781471\ldots$ and $G_X(0) = 0.86757\ldots$ are pure numbers. All scales are set by T, and the correlation length $\sim T^{-1/2}$, as expected from the $z = 2$ value at the $\mu = 0$ critical point. Notice also the similarity of this correlation length to that of the fermionic correlator in (16.42); only the numerical factors are different.

Asymptotics of dynamic correlation functions in this regime have been obtained by Korepin and collaborators [242,278] by the quantum inverse scattering method. However, this is the one limiting regime where their approach appears indispensable, and an alternative derivation using the simpler physical arguments employed here does not exist; finding such a derivation remains an important open problem. (Korepin and collaborators [242,278] also give the dynamic analogs of (16.77) containing the crossovers between the different finite- T regimes; the methods discussed here cannot give these either.) Their results are quite lengthy and are not reproduced here. We will just be satisfied by noting that, as expected by scaling arguments in the high- T regime of a continuum theory, time-dependent correlations decay exponentially on a phase coherence time of order $1/T$.

Summary

We summarize all of the structure in the dynamic correlations of $\mathcal{Z}_B$ in Fig. 16.6; note the similarity to (and some differences from) the corresponding figure for the Ising chain in Fig. 10.12. First, in all the three universal regions of Fig. 16.2, the short-time properties are essentially the same: a free nonrelativistic particle propagating quantum mechanically, without yet having felt the influence of any other particle. The interactions with other particles appear at longer times, and their consequences are rather different in the various regimes.

In the low- T regime for $\mu < 0 (T \ll |\mu|)$, the concentration of other particles is exponentially small, and so the decoherence and spectral line broadening due to collisions are not felt until the very long time $\tau_\varphi \sim (1/T)e^{|\mu|/T}$.

In the opposing low- T regime for $\mu > 0 (T \ll \mu)$ the behavior is rather different. Now the particles are dense and degenerate, and at times longer than $1/\mu$, the Pauli exclusion principle

leads to the quantum coherence of a Fermi liquid ground state (more generally for large μ, a Tomonaga-Luttinger liquid; see Chapter 20). This state is described by the separate $z = 1$ theory $\mathcal{L}_{FL}$ in (16.29), and for a while the systems appear to be in the ground state of $\mathcal{L}_{FL}$. However, eventually thermal effects cause decoherence and relaxation

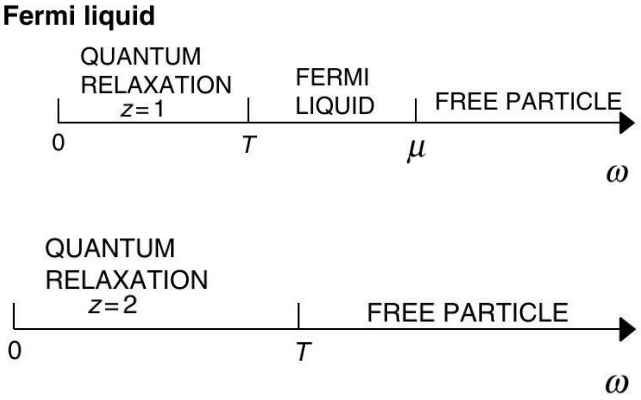


Fig. 16.6 Crossovers as a function of frequency for the boson model $\mathcal{Z}_B$ (in (16.1)) in $d = 1$ in the regimes of Fig. 16.2; this model is equivalent to $\mathcal{Z}_F$ (in (16.3)) in $d = 1$.

at a time $\tau_\varphi \sim 1/T$ and a length scale $\xi \sim 1/T$. This last crossover is entirely a property of $\mathcal{L}_{FL}$ and is characterized by its $z = 1$ critical exponents.

Finally, in the high- T regime, we have a completely different behavior. Now the value of μ is unimportant, and we may as well set $\mu = 0$. The crossover from the free particle behavior to relaxational dynamics happens at a time $\tau_\varphi \sim 1/T$ and a length scale $\xi \sim 1/\sqrt{T}$, which are characteristic of the $z = 2$ critical point at $\mu = 0$. The mean spacing between the particles is of order their de Broglie wavelength, and thermal and quantum effects are equally important.

21.1.4 16.4 The dilute spinful Fermi gas: the Feshbach resonance

This section turns to the case of the spinful Fermi gas with short-range interactions; as we noted in the introduction, this is a problem which has acquired renewed importance because of new experiments on ultracold fermionic atoms.

The partition function of the theory examined in this section was displayed in (16.4). The renormalization group properties of this theory in the zero density limit are identical to those of the dilute Bose gas considered in Section 16.3. The scaling dimensions of the couplings are the same, the scaling dimension of $\Psi_{F\sigma}$ is $d/2$ as for Ψ_B in (16.43), and the flow of the u is given by (16.47). Thus for $d < 2$, a spinful Fermi gas with repulsive interactions is described by the stable fixed point in (16.49).

However, for the case of a spinful Fermi gas, we can consider another regime of parameters which is of great experimental importance. We can also allow u to be attractive: unlike the Bose gas case, the $u < 0$ case is not immediately unstable, because the Pauli exclusion principle can stabilize a Fermi gas even with attractive interactions. Furthermore, at the same time we should also consider the physically important case with $d > 2$, when $\epsilon < 0$. The distinct nature of the RG flows predicted by (16.47) for the two signs of ϵ are shown in Fig. 16.7.

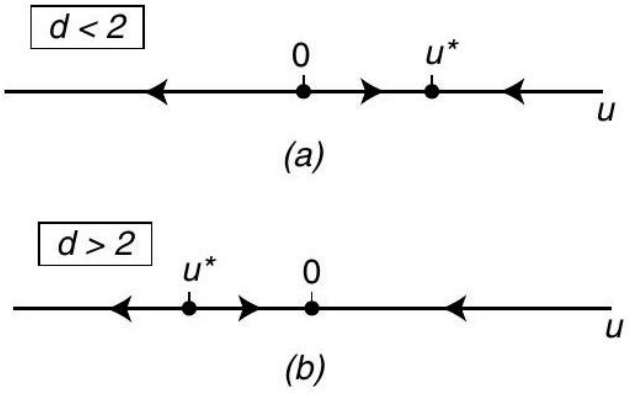


Fig. 16.7 The exact RG flow of (16.47). (a) For $d < 2(\epsilon > 0)$, the infrared stable fixed point at $u = u^* > 0$ describes quantum liquids of either bosons or fermions with repulsive interactions which are generically universal in the low-density limit. In $d = 1$ this fixed point is described by

the spinless free Fermi gas ("Tonks" gas), for all statistics and spin of the constituent particles. (b) For $d > 2(\epsilon < 0)$ the infrared unstable fixed point at $u = u^* < 0$ describes the Feshbach resonance which obtains for the case of attractive interactions. The relevant perturbation ($u - u^*$) corresponds to detuning from the resonant interaction.

Note the unstable fixed point present for $d > 2$ and $u < 0$. Thus accessing the fixed point requires fine-tuning of the microscopic couplings. As discussed in [362,363], this fixed point describes a Fermi gas at a Feshbach resonance, where the interaction between the fermions is universal. For $u < u^*$, the flow is to $u \to -\infty$: this corresponds to a strong attractive interaction between the fermions, which then bind into tightly bound pairs of bosons, which then Bose condense; this corresponds to the so-called "BEC" regime. On the other hand, for $u > u^*$, the flow is to $u \nearrow 0$, and the weakly interacting fermions then form the Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) superconducting state.

Note that the fixed point at $u = u^*$ for $\mathcal{Z}_{Fs}$ has two relevant directions for $d > 2$. As in the other problems considered in this chapter, one corresponds to the chemical potential μ. The other corresponds to the deviation from the critical point $u - u^*$, and this (from (16.47)) has RG eigenvalue $-\epsilon = d-2 > 0$. This perturbation corresponds to "detuning" from the Feshbach resonance, ν (not to be confused with the symbol for the correlation length exponent); we have $v \propto u - u^*$. Thus we have

$$\dim[\mu] = 2, \quad \dim[\nu] = d - 2 \tag{16.90}$$

These two relevant perturbations have important consequences for the phase diagram, as we see shortly.

For now, let us understand the physics of the Feshbach resonance better. For this, it is useful to compute the two-body T matrix exactly by summing the graphs in Fig. 16.3, along with a direct interaction first order in u_0. The second-order term has already been evaluated for the bosonic case in (16.45) for zero external momentum and frequency, and has an identical value for the present fermionic case. Here, however, we want the off-shell T-matrix, for the case in which the incoming particles have momenta $k_{1,2}$, and frequencies $\omega_{1,2}$. Actually for the simple momentum-independent interaction u_0, the T matrix depends only upon the sums $k = k_1 + k_2$ and $\omega = \omega_1 + \omega_2$, and is independent of the final state of the particles, and the diagrams in Fig. 16.3 form a geometric series. In this manner we obtain

$$\begin{aligned}\frac{1}{T(k,i\omega)} =& \frac{1}{u_0} \\ &+ \int \frac{d\Omega}{2\pi} \int \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \frac{1}{(-i(\Omega+\omega) + (p+k)^2/(2m))} \frac{1}{(i\Omega + p^2/(2m))} \\ =& \frac{1}{u_0} + \int_0^\Lambda \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \frac{m}{p^2} + \frac{\Gamma(1-d/2)}{(4\pi)^{d/2}} m^{d/2} \left[-i\omega + \frac{k^2}{4m} \right]^{d/2-1}\end{aligned} \tag{16.91}$$

In $d = 3$, the s-wave scattering amplitude of the two particles, f_0, is related to the T matrix at zero center of mass momentum and frequency k^2/m by $f_0(k) = -mT\left(0, k^2/m\right)/(4\pi)$, and so we obtain

$$f_0(k) = \frac{1}{-1/a - ik} \tag{16.92}$$

where the scattering length, a, is given by

$$\frac{1}{a} = \frac{4\pi}{m u_0} + \int_0^\Lambda \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{p^2} \tag{16.93}$$

For $u_0 < 0$, we see from (16.93) that there is a critical value of u_0 where the scattering length diverges and changes sign: this is the Feshbach resonance. We identify this critical value with the fixed point $u = u^*$ of the RG flow (16.47). It is conventional to identify the deviation from the Feshbach resonance by the detuning v

$$v \equiv -\frac{1}{a} \tag{16.94}$$

Note that $v \propto u - u^*$, as claimed earlier. For $v > 0$, we have weak attractive interactions, and the scattering length is negative. For $v < 0$, we have strong attractive interactions, and a positive scattering length. Importantly, for $v < 0$, there is a two-particle bound state, whose energy can be deduced from the pole of the scattering amplitude; recalling that the reduced mass in the center of mass frame is $m/2$, we obtain the bound state energy, E_b,

$$E_b = -\frac{v^2}{m} \tag{16.95}$$

We can now draw the zero temperature phase diagram [362] of $\mathcal{Z}_{Fs}$ as a function of μ and v, and the result is shown in Fig. 16.8.

For $v > 0$, there is no bound state, and so no fermions are present for $\mu < 0$. At $\mu = 0$, we have an onset of nonzero fermion density, just as in the other sections of this chapter. These fermions experience a weak attractive interaction, and so experience the Cooper instability once there is a finite density of fermions for $\mu > 0$. So the ground state for $\mu > 0$ is a paired Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) superfluid, as indicated in Fig. 16.8. For small negative scattering lengths, the BCS state modifies the fermion state only near

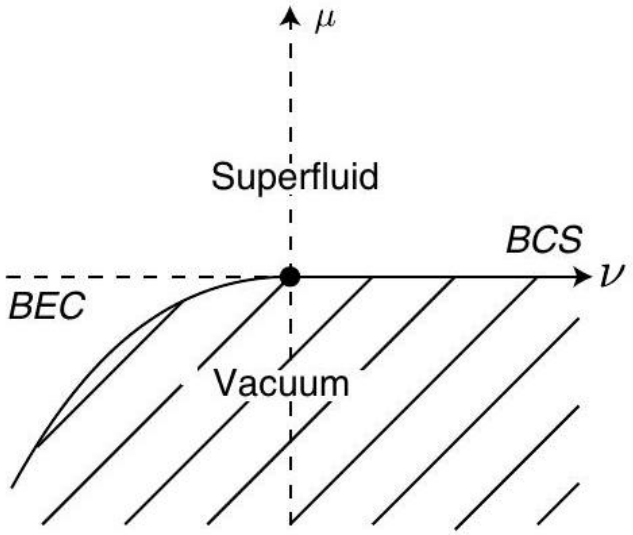


Fig. 16.8 Universal phase diagram at zero temperature for the spinful Fermi gas in $d = 3$ as a function of the chemical potential μ and the detuning ν. The vacuum state (shown hatched) has no particles. The position of the $v < 0$ phase boundary is determined by the energy of the two-fermion bound state in (16.95): $\mu = -\nu^2/(2m)$. The density of particles vanishes continuously at the second-order quantum phase transition boundary of the superfluid phase, which is indicated by the thin continuous line. The quantum multicritical point at $\mu = \nu = 0$ (denoted by the filled circle) controls all the universal physics of the dilute spinful Fermi gas near a Feshbach resonance. The universal properties of the critical line $\mu = 0, v > 0$ map onto the theory of Section 16.2, while those of the critical line $\mu = -v^2/(2m), v < 0$ map onto the theory of Section 16.3. This implies that the $T > 0$ crossovers in Fig. 16.2 apply for $v > 0$ (the "Fermi liquid" region of Fig. 16.2 now has BCS superconductivity at an exponentially small T), while those of Fig. 16.4 apply for $v < 0$.

the Fermi level. Consequently as $\mu \searrow 0$ (specifically for $\mu < v^2/m$), we can neglect the pairing in computing the fermion density. We therefore conclude that the universal critical properties of the line $\mu = 0, \nu > 0$ map precisely on to two copies (for the spin degeneracy) of the noninteracting fermion model $\mathcal{Z}_F$ studied in Section 16.2. In particular the $T > 0$ properties for $v > 0$ map onto the crossovers in Fig. 16.2. The only change is that the BCS pairing instability appears below an exponentially small T in the "Fermi liquid" regime. However, the scaling functions for the density as a function of μ/T remain unchanged.

For $v < 0$, the situation changes dramatically. Because of the presence of the bound state (16.95), it pays to introduce fermions even for $\mu < 0$. The chemical potential for a fermion pair is 2μ, and so the threshold for having a nonzero density of paired fermions is $\mu = E_b/2$. This leads to the phase boundary shown in Fig. 16.8 at $\mu = -v^2/(2m)$. Just above the phase boundary, the density of fermion pairs is small, and so these can be treated as canonical bosons. Computations of the interactions between these bosons [362] show that they are repulsive. Therefore we map their dynamics onto those of the dilute Bose gas studied in Section 16.3. Thus the universal properties of the critical line $\mu = -v^2/(2m)$ are equivalent to those of $\mathcal{Z}_B$.

Specifically, this means that the $T > 0$ properties across this critical line map onto those of Fig. 16.4.

Thus we reach the interesting conclusion that the Feshbach resonance at $\mu = \nu = 0$ is a multicritical point separating the density onset transitions of $\mathcal{Z}_F$ (Section 16.2) and $\mathcal{Z}_B$ (Section 16.3). This conclusion can be used to sketch the $T > 0$ extension of Fig. 16.8, on either side of the $v = 0$ line.

We now need a practical method of computing universal properties of $\mathcal{Z}_{Fs}$ near the $\mu = \nu = 0$ fixed point, including its crossovers into the regimes described by $\mathcal{Z}_F$ and $\mathcal{Z}_B$. The fixed point (16.47) of $\mathcal{Z}_{Fs}$ provides an expansion of the critical theory in the powers of $\epsilon = 2 - d$. However, observe from Fig. 16.7, the flow for $u < u^*$ is to $u \to -\infty$. The latter flow describes the crossover into the dilute Bose gas theory, $\mathcal{Z}_B$, and so this cannot be controlled by the $2 - d$ expansion. The following subsections propose two alternative analyses of the Feshbach resonant fixed point which address this difficulty.

16.4.1 The Fermi-Bose model

One successful approach is to promote the two-fermion bound state in (16.95) to a canonical boson field Ψ_B. This boson should also be able to mix with the scattering states of two fermions. We are therefore led to consider the following model

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}_{FB} &= \int \mathcal{D}\Psi_{F\uparrow}(x,\tau)\mathcal{D}\Psi_{F\downarrow}(x,\tau)\mathcal{D}\Psi_B(x,\tau)\exp\left(-\int d\tau d^d x \mathcal{L}_{FB}\right) \\
\mathcal{L}_{FB} &= \Psi^*_{F\sigma}\frac{\partial\Psi_{F\sigma}}{\partial\tau} + \frac{1}{2m}\left|\nabla\Psi_{F\sigma}\right|^2 - \mu\left|\Psi_{F\sigma}\right|^2 \\
&\quad + \Psi^*_B\frac{\partial\Psi_B}{\partial\tau} + \frac{1}{4m}\left|\nabla\Psi_{F\sigma}\right|^2 + (\delta - 2\mu)\left|\Psi_B\right|^2 \\
&\quad - \lambda_0\left(\Psi^*_B\Psi_{F\uparrow}\Psi_{F\downarrow} + \Psi_B\Psi^*_{F\downarrow}\Psi^*_{F\uparrow}\right)
\end{aligned} \tag{16.96}$$

Here we have taken the bosons to have mass $2m$, because that is the expected mass of the two-fermion bound state by Galilean invariance. We have omitted numerous possible quartic terms between the bosons and fermions above, and these turn out to be irrelevant in the analysis below.

The conserved U(1) charge for $\mathcal{Z}_{FB}$ is

$$Q = \Psi^*_{F\uparrow}\Psi_{F\uparrow} + \Psi^*_{F\downarrow}\Psi_{F\downarrow} + 2\Psi^*_B\Psi_B \tag{16.97}$$

and so $\mathcal{Z}_{FB}$ is in the class of models being studied in this chapter. The factor of 2 in (16.97) accounts for the 2μ chemical potential for the bosons in (16.96). For μ sufficiently negative it is clear that $\mathcal{Z}_{FB}$ will have neither fermions nor bosons present, and so $\langle Q\rangle = 0$. Conversely for positive μ, we expect $\langle Q\rangle \neq 0$, indicating a transition as a function of increasing μ. Furthermore, for δ large and positive, the Q density will be primarily fermions, while for δ negative the Q density will be mainly bosons; thus we expect a Feshbach resonance at intermediate values of δ, which then plays the role of detuning parameter.

We have thus argued that the phase diagram of $\mathcal{Z}_{FB}$ as a function of μ and δ is qualitatively similar to that in Fig. 16.8, with a Feshbach resonant multicritical point near the center. The main claim of this section is that the universal properties of $\mathcal{Z}_{FB}$ and $\mathcal{Z}_{Fs}$ are identical near this multicritical point [362,363]. Thus, in a strong sense, the theories $\mathcal{Z}_{FB}$ and $\mathcal{Z}_{Fs}$ are equivalent. Unlike the equivalence between $\mathcal{Z}_B$ and $\mathcal{Z}_F$, which held only in $d = 1$, the present equivalence applies for $d > 2$.

We establish the equivalence by an exact RG analysis of the zero density critical theory. We scale the spacetime coordinates and the fermion field as in (16.12), but allow an anomalous dimension η_b for the boson field relative to (16.43):

$$
\begin{aligned}
x' &= xe^{-\ell} \\
\tau' &= \tau e^{-z\ell} \\
\Psi'_{F\sigma} &= \Psi_{F\sigma} e^{d\ell/2} \\
\Psi'_B &= \Psi_B e^{(d+\eta_b)\ell/2} \\
\lambda'_0 &= \lambda_0 e^{(4-d-\eta_b)\ell/2}
\end{aligned}
\tag{16.98}
$$

where, as before, we have $z = 2$. At tree level, the theory $\mathcal{Z}_{FB}$ with $\mu = \delta = 0$ is invariant under the transformations in (16.98) with $\eta_b = 0$. At this level, we see that the coupling λ_0 is relevant for $d < 4$, and so we have to consider the influence of λ_0. This also suggests, as in Chapter 4, that we may be able to obtain a controlled expansion in powers of $(4 - d)$.

Upon considering corrections in powers of λ_0 in the critical theory, it is not difficult to show that there is a non-trivial contribution from only a single Feynman diagram: this is the self-energy diagram for Ψ_B which is shown in Fig. 16.9. All other diagrams vanish in the zero-density theory, for reasons similar to those discussed for $\mathcal{Z}_B$ below (16.49). This diagram is closely related to the integrals in the T-matrix computation in (16.91), and leads to the following contribution to the boson self-energy Σ_B :

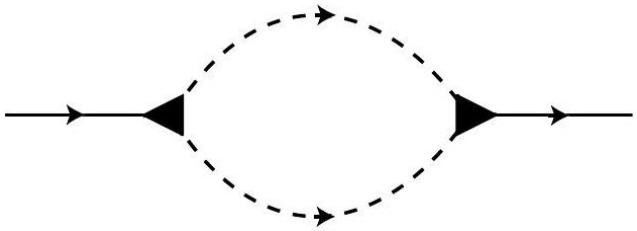


Fig. 16.9 Feynman diagram contributing to the RG. The dark triangle is the λ_0 vertex, the full line is the Ψ_B propagator, and the dashed line is the Ψ_F propagator.

$$
\begin{aligned}
&\Sigma_B(k, i\omega) \\
&\quad = \lambda_0^2 \int \frac{d\Omega}{2\pi} \int_{\Lambda e^{-\ell}}^{\Lambda} \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \frac{1}{(-i(\Omega+\omega) + (p+k)^2/(2m))} \frac{1}{(i\Omega + p^2/(2m))} \\
&\quad = \lambda_0^2 \int_{\Lambda e^{-\ell}}^{\Lambda} \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \frac{1}{(-i\omega + (p+k)^2/(2m) + p^2/(2m))} \\
&\quad = \lambda_0^2 \int_{\Lambda e^{-\ell}}^{\Lambda} \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \frac{m}{p^2} - \lambda_0^2 \left(-i\omega + \frac{k^2}{4m} \left(2 - \frac{4}{d} \right) \right) \int_{\Lambda e^{-\ell}}^{\Lambda} \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \frac{m^2}{p^4}
\end{aligned}
\tag{16.99}
$$

The first term is a constant that can be absorbed into a redefinition of δ. For the first time, we see above a special role for the spatial dimension $d = 4$, where the momentum integral is logarithmic. Our computations below turn out to be an expansion in powers of (4-d), and so we evaluate the numerical prefactors in (16.99) with $d = 4$. The result turns out to be correct to all orders in $(4 - d)$, but to see this explicitly we need to use a proper Galilean-invariant cutoff in a field-theoretic approach [362]. The simple momentum shell method being used here preserves Galilean invariance only in $d = 4$.

With the above reasoning, we see that the second term in the boson self-energy in (16.99) can be absorbed into a rescaling of the boson field under the RG. We therefore find a nonzero anomalous dimension

$$
\eta_b = \lambda^2, \tag{16.100}
$$

where we have absorbed phase space factors into the coupling λ by

$$
\lambda_0 = \frac{\Lambda^{2-d/2}}{m\sqrt{S_d}} \lambda \tag{16.101}
$$

With this anomalous dimension, we use (16.98) to obtain the exact RG equation for λ :

$$\frac{d\lambda}{d\ell} = \frac{(4-d)}{2}\lambda - \frac{\lambda^3}{2}. \tag{16.102}$$

For $d < 4$, this flow has a stable fixed point at $\lambda = \lambda^* = \sqrt{(4-d)}$. The central claim of this subsection is that the theory $\mathcal{Z}_{FB}$ at this fixed point is identical to the theory $\mathcal{Z}_{Fs}$ at the fixed point $u = u^*$ for $2 < d < 4$.

Before we establish this claim, note that at the fixed point, we obtain the exact result for the anomalous dimension of the boson field

$$\eta_b = 4 - d. \tag{16.103}$$

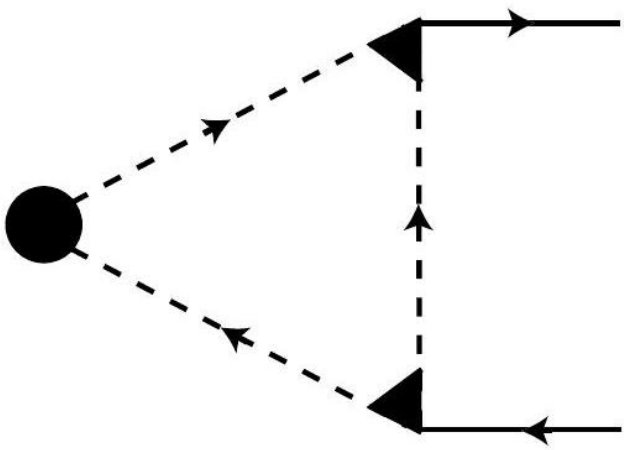


Fig. 16.10 Feynman diagram for the mixing between the renormalization of the $\Psi_F^\dagger \Psi_F$ and $\Psi_B^\dagger \Psi_B$ operators. The filled circle is the $\Psi_F^\dagger \Psi_F$ source. Other notation is as in Fig. 16.9.

Let us now consider the spectrum of relevant perturbations to the $\lambda = \lambda^*$ fixed point. As befits a Feshbach resonant fixed point, there are two relevant perturbations in $\mathcal{Z}_{FB}$, the detuning parameter δ and the chemical potential μ. Apart from the tree-level rescalings, at one loop we have the diagram shown in Fig. 16.10. This diagram has a $\Psi_{F\sigma}^\dagger \Psi_{F\sigma}$ source, and it renormalizes the coefficient of $\Phi^\dagger \Phi$: it evaluates to

$$\begin{aligned} &2\lambda_0^2 \int \frac{d\Omega}{2\pi} \int_{\Lambda e^{-\ell}}^{\Lambda} \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \frac{1}{\left(-i\Omega + p^2/(2m)\right)^2 \left(i\Omega + p^2/(2m)\right)} \\ &\quad = 2\lambda_0^2 \int_{\Lambda e^{-\ell}}^{\Lambda} \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \frac{m^2}{p^4} \end{aligned} \tag{16.104}$$

Combining (16.104) with the tree-level rescalings, we obtain the RG flow equations

$$\begin{aligned} \frac{d\mu}{d\ell} &= 2\mu \\ \frac{d}{d\ell}(\delta - 2\mu) &= (2 - \eta_b)(\delta - 2\mu) - 2\lambda^2 \mu \end{aligned} \tag{16.105}$$

where the last term arises from (16.104). With the value of η_b in (16.100), the second equation simplifies to

$$\frac{d\delta}{d\ell} = \left(2 - \lambda^2\right)\delta \tag{16.106}$$

Thus we see that μ and δ are actually eigen-perturbations of the fixed point at $\lambda = \lambda^*$, and their scaling dimensions are

$$\dim[\mu] = 2, \quad \dim[\delta] = d - 2 \tag{16.107}$$

Note that these eigenvalues coincide with those of $\mathcal{Z}_{Fs}$ in (16.90), with δ identified as proportional to the detuning ν. This, along with the symmetries of Q conservation and Galilean invariance, establishes the equivalence of the fixed points of $\mathcal{Z}_{FB}$ and $\mathcal{Z}_{Fs}$.

The utility of the present $\mathcal{Z}_{FB}$ formulation is that it can provide a description of universal properties of the unitary Fermi gas in $d = 3$ via an expansion in ($4 - d$). Further details of explicit computations can be found in [363].

16.4.2 Large-N expansion

We now return to the model $\mathcal{Z}_{Fs}$ in (16.4), and examine it in the limit of a large number of spin components [362,525]. We also use the structure of the large- N perturbation theory to obtain exact results relating different experimental observables of the unitary Fermi gas.

The mechanics of the large- N expansion turn out to be quite similar to those in Chapter 11, although here we are dealing with fermionic fields. The basic idea is to endow the fermion with an additional flavor index $a = 1...N/2$, so that the fermion field is $\Psi_{F\sigma a}$, where we continue to have $\sigma = \uparrow, \downarrow$. Then, we write $\mathcal{Z}_{Fs}$ as

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_{Fs} =& \int \mathcal{D}\Psi_{F\sigma a}(x,\tau) \exp\left(-\int_0^{1/T} d\tau \int d^d x \mathcal{L}_{Fs}\right)\\ \mathcal{L}_{Fs} =& \Psi^*_{F\sigma a}\frac{\partial \Psi_{F\sigma a}}{\partial \tau} + \frac{1}{2m}\left|\nabla \Psi_{F\sigma a}\right|^2 - \mu\left|\Psi_{F\sigma a}\right|^2\\ &+ \frac{2u_0}{N}\Psi^*_{F\uparrow a}\Psi^*_{F\downarrow a}\Psi_{F\downarrow b}\Psi_{F\uparrow b}\end{aligned} \tag{16.108}$$

where there is an implied sum over $a, b = 1...N/2$. The case of interest has $N = 2$, but we consider the limit of large even N, where the problem becomes tractable.

As written, there is an evident O($N/2$) symmetry in $\mathcal{Z}_{Fs}$ corresponding to rotations in flavor space. In addition, there is U(1) symmetry associated with Q conservation, and an SU(2) spin rotation symmetry. Actually, the spin and flavor symmetry combine to make the global symmetry U(1) $\times$ Sp(N), but we do not make much use of this interesting observation.

The large- N expansion proceeds by decoupling the quartic term in (16.108) by a Hubbard-Stratanovich transformation (last seen in (9.32)). For this we introduce a complex bosonic field $\Psi_B(x,\tau)$ and write

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_{Fs} =& \int \mathcal{D}\Psi_{F\sigma a}(x,\tau)\mathcal{D}\Psi_B(x,\tau) \exp\left(-\int_0^{1/T} d\tau \int d^d x \tilde{\mathcal{L}}_{Fs}\right)\\ \tilde{\mathcal{L}}_{Fs} =& \Psi^*_{F\sigma a}\frac{\partial \Psi_{F\sigma a}}{\partial \tau} + \frac{1}{2m}\left|\nabla \Psi_{F\sigma a}\right|^2 - \mu\left|\Psi_{F\sigma a}\right|^2\\ &+ \frac{N}{2\left|u_0\right|}\left|\Psi_B\right|^2 - \Psi_B\Psi^*_{F\uparrow a}\Psi^*_{F\downarrow a} - \Psi^*_B\Psi_{F\downarrow a}\Psi_{F\uparrow a}.\end{aligned} \tag{16.109}$$

Here, and below, we assume $u_0 < 0$, which is necessary for being near the Feshbach resonance. Note that Ψ_B couples to the fermions just like the boson field in the Bose-Fermi model in (16.96), which is the reason for choosing this notation. If we perform the integral over Ψ_B in (16.109), we recover (16.108), as required. For the large- N expansion, we have to integrate over $\Psi_{F\sigma a}$ first and obtain an effective action for Ψ_B; this is the analog of the integration over $\mathbf{n}$ in Chapter 11. Because the action in (16.109) is Gaussian in the $\Psi_{F\sigma a}$, the integration over the fermion field involves evaluation of a functional determinant, and has the schematic form

$$\mathcal{Z}_{Fs} = \int \mathcal{D}\Psi_B(x,\tau) \exp\left(-N\mathcal{S}_{\text{eff}}\left[\Psi_B(x,\tau)\right]\right) \tag{16.110}$$

where $\mathcal{S}_{\text{eff}}$ is the logarithm of the fermion determinant of a single flavor. The key point is that the only N dependence is in the prefactor in (16.110), and so the theory of Ψ_B can controlled in powers of $1/N$, just as in Chapter 11.

We can expand $\mathcal{S}_{\text{eff}}$ in powers of Ψ_B : the p th term has a fermion loop with p external Ψ_B insertions. Details can be found in [362,525]. Here, we note only the expansion to quadratic order at $\mu = \delta = T = 0$, in which case the coefficient is precisely the inverse of the fermion T matrix in (16.91):

$$\mathcal{S}_{\text{eff}}\left[\Psi_B(x,\tau)\right] = -\frac{1}{2}\int \frac{d\omega}{2\pi}\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{1}{T(k,i\omega)}\left|\Psi_B(k,\omega)\right|^2 + ... \tag{16.111}$$

Given S_{eff} , we then have to find its saddle point with respect to Ψ_B. At $T = 0$, we find the optimal saddle point at a $\Psi_B \neq 0$ in the region of Fig. 16.8 with a nonzero density: this means that the ground state is always a superfluid of fermion pairs. The traditional expansion about this saddle point yields the $1/N$ expansion, and many experimental observables have been computed in this manner [362,525,526].

We conclude our discussion of the unitary Fermi gas by deriving an exact relationship between the total energy, E, and the momentum distribution function, $n(k)$, of the fermions [500, 501]. We do this using the structure of the large- N expansion. However, we drop the flavor index a below, and quote results directly for the physical case of $N = 2$. As usual, we define the momentum distribution function by

$$n(k) = \left\langle \Psi^\dagger_{F\sigma}(k,t)\Psi_{F\sigma}(k,t)\right\rangle \tag{16.112}$$

with no implied sum over the spin label σ. The Hamiltonian of the system in (16.108) is the sum of kinetic and interaction energies: the kinetic energy is clearly an integral over $n(k)$ and so we can write

$$\begin{aligned} E &= 2V\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{k^2}{2m}n(k) + u_0 V\left\langle \Psi^\dagger_{F\uparrow}\Psi^\dagger_{F\downarrow}\Psi_{F\downarrow}\Psi_{F\uparrow}\right\rangle \\ &= 2V\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{k^2}{2m}n(k) - u_0\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{Fs}}{\partial u_0} \end{aligned} \tag{16.113}$$

where V is the system volume, and all the Ψ_F fields are at the same x and t. Now let us evaluate the u_0 derivative using the expression for $\mathcal{Z}_{Fs}$ in (16.109); this leads to

$$\frac{E}{V} = 2\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\frac{k^2}{2m}n(k) + \frac{1}{u_0}\left\langle \Psi^*_B(x,t)\Psi_B(x,t)\right\rangle \tag{16.114}$$

Now using the expression (16.93) relating u_0 to the scattering length a in $d = 3$, we can write this expression as

$$\frac{E}{V} = \frac{m}{4\pi a}\left\langle \Psi^*_B\Psi_B\right\rangle + 2\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\frac{k^2}{2m}\left(n(k) - \frac{\left\langle \Psi^*_B\Psi_B\right\rangle m^2}{k^4}\right) \tag{16.115}$$

This is the needed universal expression for the energy, expressed in terms of $n(k)$ and the scattering length, and independent of the short-distance structure of the interactions.

At this point, it is useful to introduce "Tan's constant" C, defined by [500,501]

$$C = \lim_{k\to\infty} k^4 n(k) \tag{16.116}$$

The requirement that the momentum integral in (16.115) is convergent in the ultraviolet implies that the limit in (16.116) exists, and further specifies its value

$$C = m^2\left\langle \Psi^*_B\Psi_B\right\rangle \tag{16.117}$$

We now note that the relationship $n(k) \to m^2\left\langle \Psi^*_B\Psi_B\right\rangle/k^4$ at large k is also as expected from a scaling perspective. We saw in Section 16.4.1 that the fermion field Ψ_F does not acquire any anomalous dimensions, and has scaling dimension $d/2$. Consequently $n(k)$ has scaling dimension zero. Next, note that the operator $\Psi^*_B\Psi_B$ is conjugate to the detuning from the Feshbach critical point; from (16.107) the detuning has scaling dimension $d-2$, and so $\Psi^*_B\Psi_B$

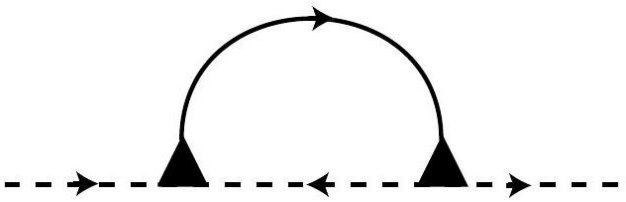
has scaling dimension $d+z-(d-2)=4$. Combining these scaling dimensions, we explain the k^{-4} dependence of $n(k)$.

It now remains to establish the claimed exact relationship in (16.117) as a general property of a spinful Fermi gas near unitarity. As a start, we can examine the large k limit of $n(k)$ in the BCS mean-field theory of the superfluid phase: the reader can easily verify that the textbook BCS expressions for $n(k)$ do indeed satisfy (16.117). However, the claim of [55,479] is that (16.117) is exact beyond mean-field theory, and also holds in the nonsuperfluid states at nonzero temperatures. A general proof was given in [479], and relied on the operator product expansion (OPE) applied to the field theory (16.109). The OPE is a general method for describing the short-distance and time (or large momentum and frequency) behavior of field theories. Typically, in the Feynman graph expansion of a correlator, the large momentum behavior is dominated by terms in which the external momenta flow in only a few propagators, and the internal momentum integrals can be evaluated after factoring out these favored propagators. For the present situation, let us consider the $1/N$ correction to the fermion Green's function given by the diagram in Fig. 16.11. Representing the bare fermion and boson Green's functions by G_F and G_B, respectively, Fig. 16.11 evaluates to

$$G_F^2(k,\omega)\int \frac{d^dp}{(2\pi)^d}\frac{d\Omega}{2\pi}G_B(p,\Omega)G_F(-k+p,-\omega+\Omega) \tag{16.118}$$

Here G_B is the propagator of the boson action $\mathcal{S}_{\rm eff}$ specified by (16.111). In the limit of large k and ω, the internal p and Ω integrals are dominated by p and Ω much smaller than k and ω; so we can approximate (16.118) by

$$\begin{aligned} &G_F^2(k,\omega)G_F(-k,-\omega)\int \frac{d^dp}{(2\pi)^d}\frac{d\Omega}{2\pi}G_B(p,\Omega) \\ &\qquad = G_F^2(k,\omega)G_F(-k,-\omega)\,\langle \Psi_B^*\Psi_B\rangle \end{aligned} \tag{16.119}$$



This analysis can now be extended to all orders in $1/N$. Among these higher order contributions are terms which contribute self-energy corrections to the boson propagator G_B in (16.119): it is clear that these can be summed to replace the bare G_B in (16.119) by the exact G_B. Then the value of $\langle|\Psi_B|^2\rangle$ in (16.119) also becomes the exact value. All remaining contributions can be shown [479] to fall off faster at large k and ω than the terms in (16.119). So (16.119) is the exact leading contribution to the fermion Green's function in the limit of large k and ω after replacing $\langle|\Psi_B|^2\rangle$ by its exact value. We can now integrate (16.119) over ω to obtain $n(k)$ at large k. Actually the ω integral is precisely that in (16.104), which immediately yields the needed relation (16.117).

Similar analyses can be applied to determine the spectral functions of other observables [56, 92, 209, 448, 449, 479, 526].

Determination of the specific value of Tan's constant requires numerical computations in the $1/N$ expansion of (16.110). From the scaling properties of the Feshbach resonant fixed point in $d=3$, we can deduce that the result obeys a scaling form similar to (16.20):

$$C = (2mT)^2\Phi_C\left(\frac{\mu}{T},\frac{v}{\sqrt{2mT}}\right) \tag{16.120}$$

where Φ_C is a dimensionless universal function of its dimensionless arguments; note that the arguments represent the axes of Fig. 16.8. The methods of [362,525] can now be applied to (16.117) to obtain numerical results for Φ_C in the $1/N$ expansion. We illustrate this method here by determining C to leading order in the $1/N$ expansion at $\mu=\nu=0$. For this, we need

to generalize the action (16.111) for Ψ_B to $T > 0$ and general N. Using (16.91) we can modify (16.111) to

$$\mathcal{S}_{\text{eff}} = NT \sum_{\omega_n} \int \frac{d^3k}{8\pi^3} \left[D_0\left(k, \omega_n\right) + D_1\left(k, \omega_n\right) \right] \left| \Psi_B\left(k, \omega_n\right) \right|^2 \tag{16.121}$$

where D_0 is the $T = 0$ contribution, and D_1 is the correction at $T > 0$:

$$\begin{aligned} D_0\left(k, \omega_n\right) &= \frac{m^{3/2}}{16\pi} \sqrt{-i\omega_n + \frac{k^2}{4m}} \\ D_1\left(k, \omega_n\right) &= \frac{1}{2} \int \frac{d^3p}{8\pi^3} \frac{1}{\left(e^{p^2/(2mT)} + 1\right)} \frac{1}{\left(-i\omega + p^2/(2m) + (p+k)^2/(2m)\right)} \end{aligned} \tag{16.122}$$

We now have to evaluate $\left\langle \Psi_B^* \Psi_B \right\rangle$ using the Gaussian action in (16.121). It is useful to do this by separating the D_0 contribution, which allows us to properly deal with the large frequency behavior. So we can write

$$\left\langle \Psi_B^* \Psi_B \right\rangle = \frac{1}{N} T \sum_{\omega_n} \int \frac{d^3k}{8\pi^3} \left[\frac{1}{D_0\left(k, \omega_n\right) + D_1\left(k, \omega_n\right)} - \frac{1}{D_0\left(k, \omega_n\right)} \right] + D_{00} \tag{16.123}$$

In evaluating D_{00} we have to use the usual time-splitting method to ensure that the bosons are normal-ordered, and evaluate the frequency summation by analytically continuing to the real axis:

$$\begin{aligned} D_{00} &= \frac{1}{N} \int \frac{d^3k}{8\pi^3} \lim_{\eta \to 0} T \sum_{\omega_n} \frac{e^{i\omega_n \eta}}{D_0\left(k, \omega_n\right)} \\ &= \frac{16\pi}{N m^{3/2}} \int \frac{d^3k}{8\pi^3} \int_{\frac{k^2}{4m}}^{\infty} \frac{d\Omega}{\pi} \frac{1}{\left(e^{\Omega/T} - 1\right)} \frac{1}{\sqrt{\Omega - k^2/(4m)}} \\ &= \frac{8.37758}{N} T^2 \end{aligned} \tag{16.124}$$

The frequency summation in (16.123) can be evaluated directly on the imaginary frequency axis: the series is convergent at large ω_n, and is easily evaluated by a direct numerical summation. Numerical evaulation of (16.123) now yields

$$C = (2mT)^2 \left(\frac{0.67987}{N} + \mathcal{O}\left(1/N^2\right) \right) \tag{16.125}$$

at $\mu = v = 0$.

21.1.5 16.5 Applications and extensions

Experiments on the loss of superfluidity of ^{4}He adsorbed in aerogel [98,99,402] provide a realization of the dilute Bose gas theory in the presence of a random external potential [148]. There are few analytic results on this random problem, although some detailed numerical studies have been undertaken [484,535]; however, a reconciliation between theory and experiments has not yet occurred. The experiments have been carried out both in bulk ($d = 3$) and in films ($d = 2$).

Quantum antiferromagnets in the presence of an external magnetic field provide some of the best experimental realizations of the dilute Bose gas quantum critical point. We defer discussion of experiments on this case until Chapter 19 where the connection is explicitly discussed.

Corrections to the T_c of a dilute Bose gas in $d = 3$ beyond the result (16.69) have been studied numerically [183] and by a renormalization group method somewhat different from our analysis here [47]. It would be interesting to compare these results with those obtained here, after accounting for the fact that the critical point is at a nonzero $R_c \sim (TU)^{1/2}$ (see the discussion below (14.19)); this has not yet been done.

21.2 Phase transitions of Dirac fermions

Parts II and III focus on quantum phase transitions in which the primary degrees of freedom are bosonic. However, many of the experimentally most interesting transitions involve fermions in a crucial way. We met the examples of the dilute Fermi gases in Chapter 16, where the quantum critical point itself was at zero fermion density. Consequently, the singularities in the fermion Green's function are at momentum $\vec{k} = 0$, the point at which the single-particle energy vanishes quadratically. This and the following chapter explore fermion systems at nonzero density; the systems have different types of singularity in momentum space. The present chapter explores fermion systems with fermionic excitations with a relativistic Dirac spectrum with an energy which vanishes linearly at isolated points in the Brillouin zone. We find that this leads to field theories which can be studied by methods similar to those developed earlier for bosonic systems. Chapter 18 turns to Fermi liquids, whose zero energy excitations lie along an extended Fermi surface in the Brillouin zone, and their transitions have numerous qualitative new features. The methods developed in the present chapter for Dirac fermions prove useful in our analysis of Fermi surfaces in Chapter 18.

Further motivation for the study of Dirac fermions is provided by numerous new experimental realizations. These include d-wave superconductors, graphene, and topological insulators. Here we present the theory in the context of d-wave superconductors, but the methods are easily extended to the other situations [217,254].

We begin in Section 17.1 with a discussion of the origin of d-wave superconductivity in correlated electron systems, and the appearance of Dirac fermions in their spectrum. Then we consider two quantum phase transitions, both involving a simple Ising order parameter. The first in Section 17.2, with time-reversal symmetry breaking, leads to a relativistic quantum field theory closely related to the so-called Gross-Neveu model. The second model of Section 17.4 involves breaking of a lattice rotation symmetry, leading to "Ising-nematic" order. The theory for this model is not relativistically invariant: it is strongly coupled, but can be controlled by a $1/N$ expansion.

21.2.1 17.1 d-wave superconductivity and Dirac fermions

We begin with a review of the origin of d-wave superconductivity in correlated electron models with antiferromagnetic exchange interactions on the square lattice [344, 446]. We then show that the theory of low-energy electronic excitations can be expressed in terms of a continuum theory of Dirac fermions.

We apply the standard Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) mean-field theory of superconductivity to the following Hamiltonian for electrons hopping between the sites of the square lattice

$$H_{tJ} = \sum_k \varepsilon_k c^\dagger_{ka} c_{ka} + J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j, \tag{17.1}$$

where c_{ja} is the annihilation operator for an electron on site j with spin $a = \uparrow\downarrow$, c_{ka} is its Fourier transform to momentum space, and ε_k is the dispersion of the electrons; we can include first- and second-neighbor hopping to obtain $\varepsilon_k = -2t_1 (\cos(k_x) + \cos(k_y)) - 2t_2 (\cos(k_x + k_y) + \cos(k_x - k_y)) - \mu$, with μ the chemical potential (the Fermi surface associated with this dispersion appears in Fig. 18.1). The J_1 term is the nearest-neighbor antiferromagnetic exchange interaction with

$$\hat{S}_{j\alpha} = \frac{1}{2} c^\dagger_{ja} \sigma^\alpha_{ab} c_{jb} \tag{17.2}$$

and σ^α the Pauli matrices. We consider the consequences of the further neighbor exchange interactions for the superconductor in Section 17.2 below.

It is now useful to re-express the exchange interaction in (17.1) in a different form, using simple mathematical identities obeyed by the Pauli matrices:

$$\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j = -\frac{1}{2} \left(\epsilon_{\alpha\gamma} c^\dagger_{i\alpha} c^\dagger_{j\gamma} \right) \left(\epsilon_{\beta\delta} c_{j\delta} c_{i\beta} \right) + \frac{1}{4} \left(c^\dagger_{i\alpha} c_{i\alpha} \right) \left(c^\dagger_{j\beta} c_{j\beta} \right), \tag{17.3}$$

where $\epsilon_{\alpha\beta}$ is the unit antisymmetric tensor. Note that the first term on the right-hand side is of the form of an attractive interaction between singlet pairs of electrons: it is this attraction which leads to superconductivity. The second term is a nearest-neighbor repulsion which, in mean-field theory, only renormalizes the chemical potential: we therefore neglect it below. Inserting (17.3) into (17.1), and performing a BCS mean-field factorization of the attractive interaction leads to the Bogoliubov Hamiltonian

$$H_{BCS} = \sum_k \varepsilon_k c^\dagger_{ka} c_{ka} - \frac{J_1}{2} \sum_{j,\mu=x,y} \Delta_\mu \left(c^\dagger_{j\uparrow} c^\dagger_{j+\hat{\mu},\downarrow} - c^\dagger_{j\downarrow} c^\dagger_{j+\hat{\mu},\uparrow} \right) + \text{ H.c.} \tag{17.4}$$

Here Δ_x and Δ_y are mean-field variational parameters which have to be determined by solution of the self-consistency equations

$$\Delta_\mu = - \left\langle c_{j\uparrow} c_{j+\hat{\mu},\downarrow} - c_{j\downarrow} c_{j+\hat{\mu},\uparrow} \right\rangle . \tag{17.5}$$

We can diagonalize H_{BCS} by a Bogoliubov transformation similar to that applied to (10.16), and so obtain the ground state energy, and the spectrum of Bogoliubov fermion excitations γ_{ka}. The ground state energy is

$$E_{BCS} = \frac{J_1}{2} \left(|\Delta_x|^2 + |\Delta_y|^2 \right) - \int \frac{d^2k}{4\pi^2} \left[E_k - \varepsilon_k \right] \tag{17.6}$$

and this is expressed in terms of the excitation energy of the fermionic quasiparticles, γ_{ka},

$$E_k = \left[\varepsilon_k^2 + |J_1 \left(\Delta_x \cos k_x + \Delta_y \cos k_y \right)|^2 \right]^{1/2} . \tag{17.7}$$

It now remains to determine the parameters Δ_x and Δ_y. These are determined either by solving (17.5), or by minimizing (17.7); when generalized to $T > 0$, both yield the equation

$$\Delta_\mu = \int \frac{d^2k}{4\pi^2} \frac{\left(\Delta_x \cos k_x + \Delta_y \cos k_y \right)}{E_k} \tanh \left(\frac{E_k}{2T} \right) \cos k_\mu . \tag{17.8}$$

For the band structure ε_k appropriate to the cuprates (specified below (17.1)), numerical analysis shows that the optimum choice is always $\Delta_x = -\Delta_y$. This is the $d_{x^2-y^2}$ pairing solution. Qualitatively, we can understand this by noting [463] that the energy in (17.6) is efficiently minimized if we can choose the gap function $\Delta_k \equiv \Delta_x \cos k_x + \Delta_y \cos k_y$ to be as large as possible near the region of the Brillouin zone where $|\varepsilon_k|$ is small, i.e. near the Fermi surface; for the cuprate Fermi surface (see Fig. 18.1), this happens for $\Delta_x = -\Delta_y$. We therefore set $\Delta_x = -\Delta_y = \Delta_{x^2-y^2}$ below, and the value of $\Delta_{x^2-y^2}$ is determined by the solution of (17.8).

Now we show that the above d-wave superconductor has quasiparticle excitations which are Dirac fermions. With the choice $\Delta_x = -\Delta_y$, the energy of the quasiparticles, E_k, vanishes at the four points $(\pm Q, \pm Q)$ at which $\varepsilon_k = 0$, shown at the left of Fig. 17.2; these points are determined by the crossing of the diagonals (where $\cos k_x = \cos k_y$) with the Fermi surface in Fig. 18.1 (where $\varepsilon_k = 0$). We are especially interested in the low-energy quasiparticles in the vicinity of these points, and so we perform a gradient expansion of H_{BCS} near each of them. We label the points $\vec{Q}_1 = (Q, Q), \vec{Q}_2 = (-Q, Q), \vec{Q}_3 = (-Q, -Q), \vec{Q}_4 = (Q, -Q)$ and write

$$c_{ja} = f_{1a} \left(\vec{r}_j \right) e^{i \vec{Q}_1 \cdot \vec{r}_j} + f_{2a} \left(\vec{r}_j \right) e^{i \vec{Q}_2 \cdot \vec{r}_j} + f_{3a} \left(\vec{r}_j \right) e^{i \vec{Q}_3 \cdot \vec{r}_j} + f_{4a} \left(\vec{r}_j \right) e^{i \vec{Q}_4 \cdot \vec{r}_j} , \tag{17.9}$$

while assuming the $f_{1-4,a}(\vec{r})$ are slowly varying functions of x. We also introduce the bispinors

$$\Psi_1 = \begin{pmatrix} f_{1\uparrow} \\ f^\dagger_{3\downarrow} \\ f_{1\downarrow} \\ -f^\dagger_{3\uparrow} \end{pmatrix} , \quad \Psi_2 = \begin{pmatrix} f_{2\uparrow} \\ f^\dagger_{4\downarrow} \\ f_{2\downarrow} \\ -f^\dagger_{4\uparrow} \end{pmatrix} \tag{17.10}$$

and then express H_{BCS} in terms of $\Psi_{1,2}$ while performing a spatial gradient expansion. This yields the following effective action for the fermionic quasiparticles:

$$\mathcal{S}_\Psi = \int d\tau d^2r [\Psi_1^\dagger \left(\partial_\tau - i\frac{v_F}{\sqrt{2}} (\partial_x + \partial_y) \tau^z - i\frac{v_\Delta}{\sqrt{2}} (-\partial_x + \partial_y) \tau^x \right) \Psi_1 + \Psi_2^\dagger \left(\partial_\tau - i\frac{v_F}{\sqrt{2}} (-\partial_x + \partial_y) \tau^z - i\frac{v_\Delta}{\sqrt{2}} (\partial_x + \partial_y) \tau^x \right) \Psi_2 \Big] \quad (17.11)$$

where the $\tau^{x,z}$ are 4×4 matrices which are block diagonal, the blocks consisting of 2×2 Pauli matrices. The velocities $v_{F,\Delta}$ are given by the conical structure of E_k near the Q_{1-4} : we have $v_F = |\nabla_k \varepsilon_k|_{k=Q_a}|$ and $v_\Delta = \left| J_1 \Delta_{x^2-y^2} \sqrt{2} \sin(Q) \right|$. In this limit, the energy of the Ψ_1 fermionic excitations is

$$E_k = \left(v_F^2 (k_x + k_y)^2 / 2 + v_\Delta^2 (k_x - k_y)^2 / 2 \right)^{1/2} \quad (17.12)$$

(and similarly for Ψ_2), which is the spectrum of massless Dirac fermions.
We can now study the influence of short-range interactions between the Dirac fermions, using arguments similar to those in Section 16.2. The free Dirac theory in (17.11) is invariant under the scaling transformation

$$x' = xe^{-\ell}, \quad \tau' = \tau e^{-\ell}, \quad \Psi' = \Psi e^{\ell}. \quad (17.13)$$

Let us assume there is a contact four Fermi interaction, u; unlike (16.17), a term without spatial gradients is now allowed because the multiple indices on the Dirac fermion allow us to evade the exclusion principle. Simple power-counting shows that $\dim[u] = -1$, and so the interaction is irrelevant. Using the arguments similar to those around (14.37), we conclude therefore that the self-energy of the Dirac fermions scales as $\mathrm{Im}\,\Sigma(k = 0, \omega) \sim u^2\omega^3$. This is a weak perturbation on the bare Green's function, and so the Dirac quasiparticles remain well defined.

Interesting departures from the free Dirac fermion behavior appear only upon considering the vicinity of quantum phase transitions which change the nature of the fermionic spectrum. We consider two such examples in the remainder of this chapter.

21.2.2 17.2 Time-reversal symmetry breaking

We have now shown that the low-energy spectrum of a BCS d-wave superconductor on a square lattice consists of two massless 4-component Dirac fermions (see (17.11)). We now consider a quantum phase transition involving the breaking of time-reversal symmetry within the superconducting state. The superconducting order itself will only be weakly affected by this transition, and so will be regarded as a spectator to the analysis below: the main role of the superconductivity is to provide the low-energy Dirac fermions, and they control the critical fluctuations. This is why similar theories apply to symmetry-breaking transitions in graphene [217,254].

We consider a simple model of time-reversal symmetry breaking in which the pairing symmetry of the superconductor changes from $d_{x^2-y^2}$ to $d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$. The choice of the phase between the two pairing components leads to a breaking of time-reversal symmetry.

The mean-field theory of this transition can be explored entirely within the context of BCS theory, as we review below. However, fluctuations about the BCS theory are strong, and lead to nontrivial critical behavior involving both the collective order parameter and the Bogoliubov fermions: this is probably the earliest known example [527,528] of the failure of BCS theory in two (or higher) dimensions in a superconducting ground state.

We extend H_{tJ} in (17.1) so that BCS mean-field theory permits a region with d_{xy} superconductivity. With a J_2 second-neighbor interaction, (17.1) is modified to:

$$\widetilde{H}_{tJ} = \sum_k \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\mathrm{nnn}ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (17.14)$$

We follow the evolution of the ground state of $\widetilde{H}_{tJ}$ as a function of J_2/J_1. It is worth noting here that the model in (17.14) has been argued [463] to describe the pnictide superconductors, with ε_k modified to realize the band structure of these compounds.

The mean-field Hamiltonian is now modified from Eq. (17.4) to

$$\widetilde{H}_{BCS} = \sum_k \varepsilon_k c^\dagger_{k\sigma} c_{k\sigma} - \frac{J_1}{2} \sum_{j,\mu} \Delta_\mu \left(c^\dagger_{j\uparrow} c^\dagger_{j+\hat{\mu},\downarrow} - c^\dagger_{j\downarrow} c^\dagger_{j+\hat{\mu},\uparrow} \right) + \text{ h.c.}$$
$$- \frac{J_2}{2} {\sum_{j,v}}' \Delta_v \left(c^\dagger_{j\uparrow} c^\dagger_{j+\hat{v},\downarrow} - c^\dagger_{j\downarrow} c^\dagger_{j+\hat{v},\uparrow} \right) + \text{ h.c.}, \tag{17.15}$$

where the second summation over v is along the diagonal neighbors $\hat{x}+\hat{y}$ and $-\hat{x}+\hat{y}$. We have now a total of four variational parameters: $\Delta_x, \Delta_y, \Delta_{x+y}, \Delta_{-x+y}$. For ε_k as in the cuprates, the optimum solution has $\Delta_x = -\Delta_y = \Delta_{x^2-y^2}$ as before, and d_{xy} pairing along the diagonals with $\Delta_{x+y} = -\Delta_{-x+y} = \Delta_{xy}$: these choices for the spatial structure of the pairing amplitudes (which determine the Cooper pair wavefunction) are summarized in Fig 17.1. For the pnictide band structure, the appropriate choices turn out to be $\Delta_x = \Delta_y$ and $\Delta_{x+y} = \Delta_{-x+y}$, which realizes a form of extended-s pairing [326,463]. We do not consider the latter choice here, and focus on the $d_{x^2-y^2}$ and d_{xy} pairing shown in Fig. 17.1.

The values of the pairing amplitudes $\Delta_{x^2-y^2}$ and Δ_{xy} are to be determined by minimizing the ground state energy (generalizing (17.6))

$$E_{BCS} = J_1 \left|\Delta_{x^2-y^2}\right|^2 + J_2 \left|\Delta_{xy}\right|^2 - \int \frac{d^2k}{4\pi^2} \left[E_k - \varepsilon_k\right] \tag{17.16}$$

where the quasiparticle dispersion is now (generalizing (17.7))

$$E_k = \left[\varepsilon_k^2 + \left|J_1 \Delta_{x^2-y^2} \left(\cos k_x - \cos k_y\right) + 2 J_2 \Delta_{xy} \sin k_x \sin k_y\right|^2\right]^{1/2} \tag{17.17}$$

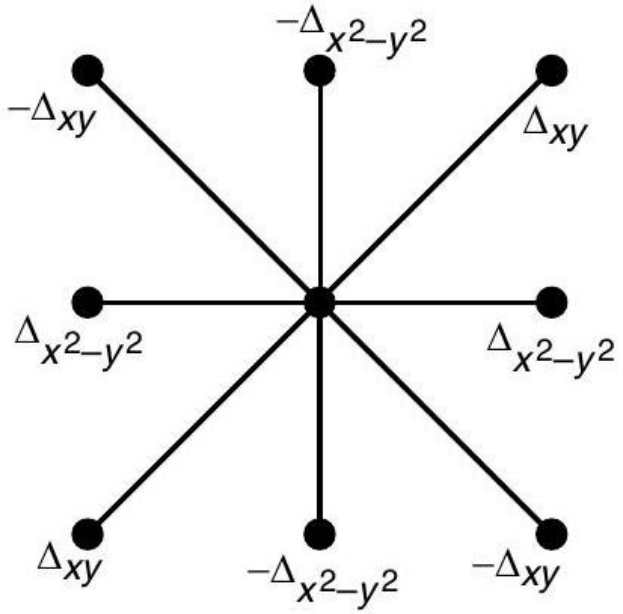


Fig. 17.1 Values of the pairing amplitudes, $-\langle c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} - c_{i\downarrow} c_{j\uparrow} \rangle$ with i the central site, and j one of its eight near neighbors; for the band structure of the cuprates (Fig. 18.1).

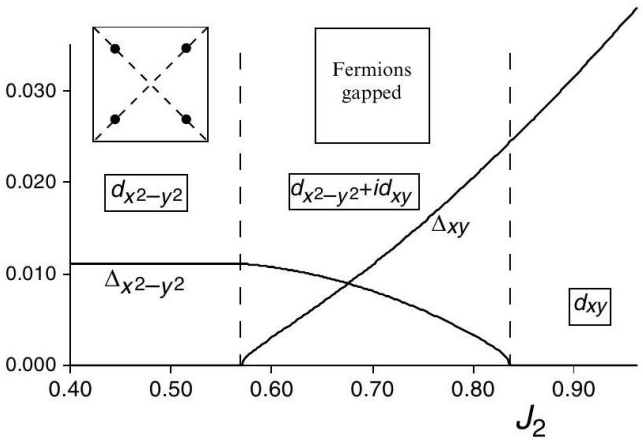


Fig. 17.2 BCS solution of the phenomenological Hamiltonian $\widetilde{H}_{tJ}$ in (17.14). Shown are the optimum values of the pairing amplitudes $|\Delta_{x^2-y^2}|$ and $|\Delta_{xy}|$ as a function of J_2 for $t_1 = 1, t_2 = -0.25, \mu = -1.25$, and J_1 fixed at $J_1 = 0.4$. The relative phase of the pairing amplitudes was always found to obey (17.18). The dashed lines denote locations of phase transitions between $d_{x^2-y^2}, d_{x^2-y^2} + id_{xy}$, and d_{xy} superconductors. The pairing amplitudes vanish linearly at the first transition corresponding to the exponent $\beta_{BCS} = 1$ in Eq. (17.21). The Brillouin zone location of the gapless Dirac points in the $d_{x^2-y^2}$ superconductor is indicated by filled circles. For the dispersion ε_k appropriate to the cuprates, the d_{xy} superconductor is fully gapped, and so the second transition is ordinary Ising.

Note that the energy depends upon the relative phase of $\Delta_{x^2-y^2}$ and Δ_{xy} : this phase is therefore an observable property of the ground state.

It is a simple matter to numerically carry out minimization of (17.17), and the results for a typical choice of parameters are shown in Fig. 17.2 as a function J_2/J_1. One of the two amplitudes $\Delta_{x^2-y^2}$ or Δ_{xy} is always nonzero and so the ground state is always superconducting. The transition from pure $d_{x^2-y^2}$ superconductivity to pure d_{xy} superconductivity occurs via an intermediate phase in which both order parameters are nonzero. Furthermore, in this regime, their relative phase is found to be pinned to $\pm\pi/2$, i.e.

$$\arg(\Delta_{xy}) = \arg(\Delta_{x^2-y^2}) \pm \pi/2. \tag{17.18}$$

The reason for this pinning can be seen intuitively from (17.17): only for these values of the relative phase does the equation $E_k = 0$ never have a solution. In other words, the gapless nodal quasiparticles of the $d_{x^2-y^2}$ superconductor acquire a finite energy gap when a secondary pairing with relative phase $\pm\pi/2$ develops. With a level repulsion picture, we can expect that gapping out the low-energy excitations should help lower the energy of the ground state. The intermediate phase obeying (17.18) is called a $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ superconductor.

The choice of the sign in (17.18) leads to an overall two-fold degeneracy in the choice of the wavefunction for the $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ superconductor. This choice is related to the breaking of time-reversal symmetry, and implies that the $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ phase is characterized by the nonzero expectation value of a Z_2 Ising order parameter; the expectation value of this order vanishes in the two phases (the $d_{x^2-y^2}$ and d_{xy} superconductors) on either side
of the $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ superconductor. As is conventional, we represent the Ising order by a real scalar field ϕ. Fluctuations of ϕ become critical near both of the phase boundaries in Fig. 17.2. As we explain below, the critical theory of the $d_{x^2-y^2}$ to $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ transition is not the usual ϕ^4 field theory which describes the ordinary Ising transition in three spacetime dimensions. (For the dispersion ε_k appropriate to the cuprates, the d_{xy} superconductor is fully gapped, and so the $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ to d_{xy} transition in Fig. 17.2 will be ordinary Ising.)

Near the phase boundary from $d_{x^2-y^2}$ to $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ superconductivity it is clear that we can identify

$$\phi = i\Delta_{xy} \tag{17.19}$$

(in the gauge where $\Delta_{x^2-y^2}$ is real). We can now expand E_{BCS} in (17.16) for small ϕ (with $\Delta_{x^2-y^2}$ finite) and find a series with the structure [285,298]

$$E_{BCS} = E_0 + r\phi^2 + v|\phi|^3 + ..., \tag{17.20}$$

where r, v are coefficients and the ellipses represent regular higher order terms in even powers of ϕ; r can have either sign, whereas v is always positive. Note the nonanalytic $|\phi|^3$ term that appears in the BCS theory - this arises from an infrared singularity in the integral in (17.16) over E_k at the four nodal points of the $d_{x^2-y^2}$ superconductor, and is a preliminary indication that the transition differs from that in the ordinary Ising model, and that the Dirac fermions play a central role. We can optimize ϕ by minimizing E_{BCS} in (17.20) - this shows that $\langle\phi\rangle = 0$ for $r > 0$, and $\langle\phi\rangle \neq 0$ for $r < 0$. So $r \sim (J_2/J_1)_c - J_2/J_1$ where $(J_2/J_1)_c$ is the first critical value in Fig. 17.2. Near this critical point, we find

$$\langle\phi\rangle \sim (-r)^\beta \tag{17.21}$$

and the present BCS theory yields the exponent $\beta_{BCS} = 1$; this differs from the usual mean-field exponent $\beta_{MF} = 1/2$, and this is of course due to the nonanalytic $|\phi|^3$ term in (17.20).

The form of (17.20) and the unusual β exponent are tell-tale signatures that the timereversal symmetry breaking transition is not described by the universality class of the quantum Ising model studied in Parts II and III. We need a new field theory, and an associated RG analysis, and this is described in the following section.

21.2.3 17.3 Field theory and RG analysis

We perform our analysis of the critical point by going back to the basic strategy of Chapters 3 and 4: identify the complete set of low-energy degrees of freedom, and write down the most general local action of these degrees of freedom, while being consistent with all global symmetries. Clearly, the Ising order parameter, ϕ, should remain as one of our degrees of freedom. However, we also have to keep the Dirac fermions alive, even
though they are not directly related to the order parameter; they are responsible for the nonanalyticity in (17.20), and so we should not eliminate them from the low-energy theory.

Thus we need a local field theory expressed in terms of both ϕ and Ψ. Clearly, the action is still allowed to have the terms of the pure Ising model of Part II. So we include the terms in (2.11) for $N = 1$, which we write here as

$$\mathcal{S}_\phi = \int d^d x d\tau \left[\frac{1}{2}\left((\partial_\tau\phi)^2 + c^2\left(\nabla_x\phi\right)^2 + c^2\left(\partial_y\phi\right)^2 + r\phi^2\right) + \frac{u}{24}\phi^4\right] \tag{17.22}$$

where for the RG analysis we consider the general case of d spatial dimensions. Note that, unlike (17.20), we do not have any nonanalytic $|\phi|^3$ terms in the action: this is because we have not integrated out the low-energy Dirac fermions, and the terms in (17.22) are viewed as arising from high-energy fermions away from the nodal points.

For the Dirac fermions, we already have the low-energy excitations described by the field theory of massless Dirac fermions, $\mathcal{S}_\Psi$ in (17.11).

Finally, we need to couple the ϕ and $\Psi_{1,2}$ excitations. Their coupling is already contained in the last term in (17.15): expressing this in terms of the $\Psi_{1,2}$ fermions using (17.9) we obtain

$$\mathcal{S}_{\Psi\phi} = \lambda \int d^d x d\tau \left[\phi\left(\Psi_1^\dagger \tau^y \Psi_1 - \Psi_2^\dagger \tau^y \Psi_2\right)\right] \tag{17.23}$$

where λ is a coupling constant.

Collecting all terms, we obtain the needed field theory for the time-reversal symmetry breaking transition from a $d_{x^2-y^2}$ superconductor to a $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ superconductor:

$$\mathcal{Z}_{did} = \int \mathcal{D}\phi\mathcal{D}\Psi_1\mathcal{D}\Psi_2 \exp\left(-\mathcal{S}_\Psi - \mathcal{S}_\phi - \mathcal{S}_{\Psi\phi}\right) \tag{17.24}$$

It can now be checked that if we were to integrate out the $\Psi_{1,2}$ fermions for a spacetime independent ϕ using the above theory, we would indeed obtain a $|\phi|^3$ term in the effective potential for ϕ.

Note that the field theory defined above has a formal similarity to that proposed for the spinful Fermi gas near a Feshbach resonance in Section 16.4.1: both theories have bosonic and fermionic degrees of freedom coupled together in a trilinear term. In the previous case, the dispersion of the particles was quadratic in momentum, whereas here it is linear.

Let us now analyze $\mathcal{Z}_{\rm did}$ using the momentum shell RG described in Chapter 4, and also used in Section 16.4.1. First, we rescale coordinates as in (4.1), (10.30), and (17.13):

$$x' = xe^{-\ell}; \quad \tau' = \tau e^{-z\ell} \tag{17.25}$$

At the mean-field level, the dynamic exponent $z = 1$ is appropriate for both the boson and fermion actions. At higher orders, we choose z to maintain a constant coefficient for the spatial derivative of the ϕ field; we can therefore choose units to set $c = 1$ from now on. The fermionic velocities v_F and v_Δ flow under RG, as we see below.

The corresponding renormalizations of the fields parallel those in (4.3), (10.30), and (17.13):

$$\phi' = \phi e^{(d-1+\eta_b)\ell/2}, \quad \Psi' = \Psi e^{\left(d+\eta_f\right)\ell/2} \tag{17.26}$$

and these are chosen to keep the temporal derivative terms of both the bosons and fermions invariant. Note that there are separate anomalous dimensions, η_b and η_f, for the bosons and fermions, and these become nonzero and important once we include loop corrections.

At the level of the mean-field action, let us now examine the flow of the quartic coupling, u, and the "Yukawa" coupling, λ. Ignoring the anomalous dimensions, which vanish at this level, and setting $z = 1$, we have

$$u' = ue^{(3-d)\ell}, \quad \lambda' = \lambda e^{(3-d)\ell/2} \tag{17.27}$$

The change in u is as in (4.10). The key observation we can now make is that the coupling between the fermions and the bosons, λ, is relevant for $d < 3$. Thus we need to control the expansion in powers of λ using the RG, just as we did earlier for the expansion in powers of u. The relevancy of λ also explains why β_{BCS} was not equal to the mean-field value above.

To proceed further we need the one-loop RG equations, the analog of those in (4.24). Note that the scaling dimensions of both u and λ become small as d approaches 3 : this implies that we are able to control the RG flow in an expansion in powers of ($3 - d$), as was the case for (4.24).

There is one important difference from (4.24) here. We now find that the boson and fermion self-energies depend upon external momenta and frequencies already at the oneloop level. Thus we find nonvanishing contributions to the anomalous dimensions η_f and η_b even in our one-loop computation, along with nontrivial flows of the velocities c, v_F, and v_Δ. In addition to the boson graphs already considered in Fig. 4.1, we also have to consider the Feynman graphs in Fig. 17.3. The computation of the Feynman graphs is straightforward, but lengthy: the details are presented in [528]. The main subtlety arises from the non-Lorentz invariant structure of the propagators which leads to spacetime integrals which are not rotationally invariant. The rotational averages over spacetime momenta were performed directly in $d = 2$, and the radial momentum integrals were then performed for d close to 4 .

An analysis of the RG equations so obtained showed [528] that on the critical surface ($r = 0$ to leading order), there was only one stable fixed point, and that this fixed point had relativistic invariance with $v_F = v_\Delta = c$ and $z = 1$. Thus even if the three

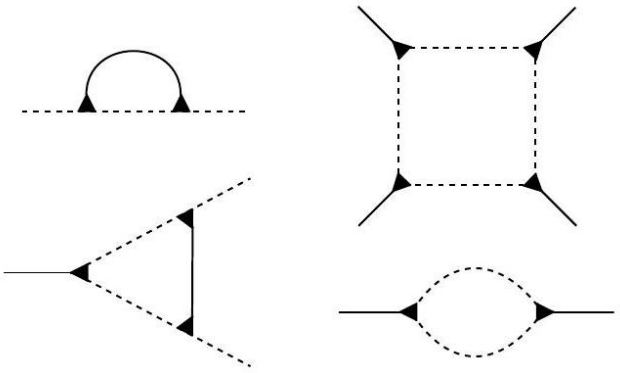


Fig. 17.3 Feynman diagrams which contribute to the one-loop RG, along with those in Fig. 4.1. The dark triangle is the λ vertex, the full line is the ϕ propagator, and the dashed line is the Ψ propagator.

velocities are distinct to begin with, they are attracted by renormalization to the same common value, leading to emergent relativistic invariance at the critical point. The Yukawa coupling in (17.23) can also be written in a relativistically invariant form, after transforming to a representation using the Dirac gamma matrices, which we are not using here.

Here, we will be satisfied by presenting the form of the RG flow equations assuming relativistic invariance with $v_F = v_\Delta = c = 1$ and $z = 1$. Then, evaluating the trace over the Dirac matrices in $d-2$, and performing the momentum space integrals close to $d = 3$, we obtain the flow equations (which generalize (4.24)):

$$\begin{aligned} \frac{du}{d\ell} &= \epsilon u - \frac{3}{2}u^2 - 8\lambda^2 u + 48\lambda^4 \\ \frac{d\lambda}{d\ell} &= \frac{\epsilon}{2}\lambda - \frac{7}{2}\lambda^3 \end{aligned} \tag{17.28}$$

where, as in (4.25), $\epsilon = 3 - d$. We have rescaled the coupling constants by $u \to u/S_4$ and $\lambda^2 \to \lambda^2/S_4$, where the phase space constant S_4 is defined below (4.24). This relativistically invariant theory has $z = 1$, and anomalous dimensions given by

$$\eta_b = 4\lambda^2, \quad \eta_f = \lambda^2/2 \tag{17.29}$$

We can now solve (17.28), and conclude that phase transition is described by the fixed point

$$\lambda^{*2} = \frac{\epsilon}{7}, \quad u^* = \frac{16\epsilon}{21} \tag{17.30}$$

the values of the anomalous dimensions now follow from using these fixed point values in (17.29).

The same fixed point can also be accessed in the $1/N$ expansion [264], where N is the number of fermion species. It has also been studied in the particle physics literature [410], where the relativistic theory is known as the Higgs-Yukawa or Gross-Neveu model: a quantum Monte Carlo simulation of this model also exists [260], and provides probably the most accurate estimate of the exponents.

This nontrivial fixed point has strong implications for the correlations of the fermionic excitations of the superconductor. By analogy with the arguments made in Chapter 7 for the boson field ϕ, we conclude that the quantum critical fermion correlation function $G_1 = \left\langle \Psi_1 \Psi_1^\dagger \right\rangle$ obeys

$$G_1(k,\omega) = \frac{\omega + v_F k_x \tau^z + v_\Delta \tau^x}{\left(v_F^2 k_x^2 + v_\Delta^2 k_y^2 - \omega^2\right)^{(1-\eta_f)/2}} \tag{17.31}$$

Away from the critical point, in the $d_{x^2-y^2}$ superconductor with $r > 0$, (17.31) holds with $\eta_f = 0$, and this is the BCS result, with sharp quasiparticle poles in the Green's function. At the critical point $s = s_c$, (17.31) holds with the fixed point values for the velocities (which satisfy $v_F = v_\Delta = c$) and with the anomalous dimension $\eta_f \neq 0$, and the spectral function resembles Fig. 7.2. This is clearly non-BCS behavior, and the fermionic quasiparticle pole in the spectral function has been replaced by a branch-cut representing the continuum of critical excitations.

The corrections to BCS theory extend also to correlations of the Ising order ϕ : its expectation value vanishes as (17.21) with the Monte Carlo estimate $\beta \approx 0.877$ [260]. The critical point correlators of ϕ have the anomalous dimension $\eta \approx 0.754$ [260], which is clearly different from the very small value of the exponent η at the unstable $\lambda = 0$ fixed point found in Part II. The value of β is related to η by the usual scaling law $\beta = (1+\eta)\nu/2$, with $\upsilon \approx 1.00$ the correlation length exponent (which also differs from the exponent υ of the Ising model of Part II).

21.2.4 17.4 Ising-nematic ordering

We now consider an Ising transition associated with "Ising-nematic" ordering in the d wave superconductor. This is associated with a spontaneous reduction of the lattice symmetry of the Hamiltonian from "square" to "rectangular." Our study is motivated by experimental observations of such a symmetry breaking in the cuprate superconductors [23, 108, 221].

One of the main purposes of this section is to describe briefly a quantum critical point which is not relativistically invariant. The model in Section 17.2 had an order parameter which

coupled to the Dirac fermions in a manner compatible with relativistic invariance, but this is not the case with most symmetry breaking possibilities.

The ingredients of Ising-nematic ordering are actually already present in our simple review of BCS theory in Section 17.1. In (17.4), we introduce two variational pairing amplitudes Δ_x and Δ_y. Subsequently, we assumed that minimization of the energy led to a solution with $d_{x^2-y^2}$ pairing symmetry with $\Delta_x = -\Delta_y = \Delta_{x^2-y^2}$. However, it is possible that upon including the full details of the microscopic interactions we are led to a minimum where the optimal solution also has a small amount of s-wave pairing. Then $|\Delta_x| \neq |\Delta_y|$, and we can expect all physical properties to have distinct dependencies on the x and y coordinates. Thus, one measure of the Ising-nematic order parameter is $|\Delta_x|^2 - |\Delta_y|^2$.

The derivation of the field theory for this transition follows closely our presentation in Section 17.2. We allow for small Ising-nematic ordering by introducing a scalar field ϕ and writing

$$\Delta_x = \Delta_{x^2-y^2} + \phi; \quad \Delta_y = -\Delta_{x^2-y^2} + \phi \tag{17.32}$$

The evolution of the Dirac fermion spectrum under such a change is indicated in Fig. 17.4. Note that the gapless Dirac particles survive on both sides of the transition, and behave like essentially free fermions, as discussed at the end of Section 17.1. However, the gapless fermions reside at different locations in the Brillouin zone on the two sides of the transition. As we approach the quantum critical point, there are precursor fluctuations of the motion of the gapless points, and these lead to interesting effects on the fermionic spectra that we now briefly discuss.

A description of these fluctuations requires an effective action for ϕ and the Dirac fermions $\Psi_{1,2}$. The result is essentially identical to that in Section 17.2, apart from a change

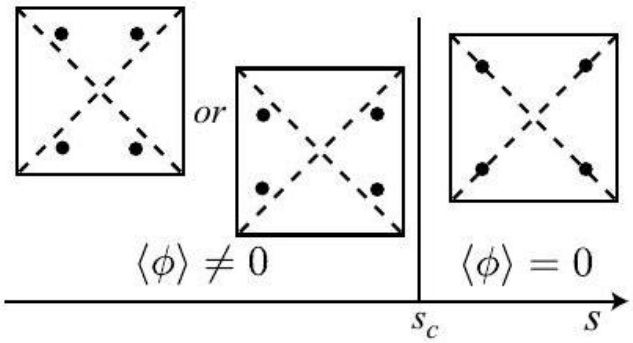


Fig. 17.4 Phase diagram of Ising-nematic ordering in a d-wave superconductor as a function of the coupling s in $\mathcal{S}_\phi$. The filled circles indicate the location of the gapless fermionic excitations in the Brillouin zone. The two choices for $s < s_c$ are selected by the sign of $\langle\phi\rangle$.

in the structure of the Yukawa coupling. Thus we obtain a theory $\mathcal{S}_\Psi + \mathcal{S}_\phi + \overline{\mathcal{S}}_{\Psi\phi}$, defined by (17.11) and (17.22), and where (17.23) is now replaced by

$$\overline{\mathcal{S}}_{\Psi\phi} = \lambda_I \int d^2r d\tau \left[\phi \left(\Psi_1^\dagger \tau^x \Psi_1 + \Psi_2^\dagger \tau^x \Psi_2\right)\right] \tag{17.33}$$

The seemingly innocuous change between (17.23) and (17.33), however, has strong consequences. This is linked to the fact that $\overline{\mathcal{S}}_{\Psi\phi}$ cannot be relativistically invariant even after all velocities are adjusted to equal. A weak-coupling renormalization group analysis in powers of the coupling λ_I was performed in $(3-d)$ dimensions in [527, 528], as described in Section 17.3, and led to flows to strong coupling with no accessible fixed point: thus no firm conclusions on the nature of the critical theory were drawn.

This problem remained unsolved until the recent works of [228,266]. The main realization was that the critical point should not be described in an expansion in powers of the fermion-boson coupling λ_I, and the critical theory should be formulated at fixed λ_I. The approach described below can also be applied to the transition of Section 17.2, but we chose there to use the simpler perturbative analysis in the coupling λ which works only in that case. Also, the analysis described below parallels that for the Fermi gas near a Feshbach resonance in Section 16.4.2.

Consider the leading contribution to the self-energy of ϕ from the fermions Ψ : this is conveniently expressed as a contribution to the Gaussian effective action for ϕ after integrating

out the Ψ :

$$\delta\mathcal{S}_\phi = \frac{N}{2}\int\frac{d^2k}{4\pi^2}\int\frac{d\omega}{2\pi}\Gamma_2(k,\omega)|\phi(k,\omega)|^2 \tag{17.34}$$

Here we have generalized to a model with N spin components ($N = 2$ is the physical case). The function Γ_2 is given by one fermion loop Feynman graphs with two insertions of the external ϕ vertices, as shown in Fig. 17.5. The explicit form of $\Gamma_2(k,\omega)$ for the Ising-nematic case can be written as

$$\Gamma_2(k,\omega) = \lambda_I^2\left(\Pi_2\left(k_x,k_y,\omega\right)+\Pi_2\left(k_y,k_x,\omega\right)\right), \tag{17.35}$$

with the two terms representing the contributions of the Ψ_1 and Ψ_2 fermions, respectively. The one fermion loop diagram yields

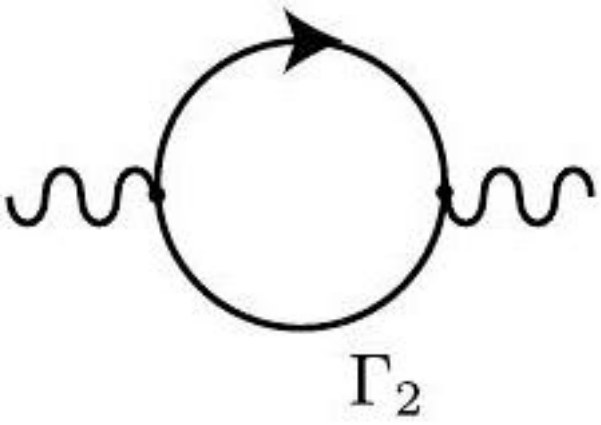


Fig. 17.5 Feynman graph for the effective action $\delta\mathcal{S}_\phi$. The smooth lines are fermion propagators, while the wavy lines are ϕ insertions.

$$\begin{aligned}\Pi_2\left(k_x,k_y,\omega\right) = &\int\frac{d^2p}{4\pi^2}\int\frac{d\Omega}{2\pi}\,\mathrm{Tr}\left[\left(-i\Omega+v_Fp_x\tau^z+v_\Delta p_y\tau^x\right)^{-1}\right.\\ &\left.\times\tau^x\left(-i(\Omega+\omega)+v_F\left(p_x+k_x\right)\tau^z+v_\Delta\left(p_y+k_y\right)\tau^x\right)^{-1}\tau^x\right]\\ =&\frac{1}{16v_Fv_\Delta}\frac{\left(\omega^2+v_F^2k_x^2\right)}{\left(\omega^2+v_F^2k_x^2+v_\Delta^2k_y^2\right)^{1/2}}\end{aligned} \tag{17.36}$$

Here, we have omitted a constant which can be absorbed into the value of r in $\mathcal{S}_\phi$. Now the key observation is that the momentum and frequency dependence in $\delta\mathcal{S}_\phi$ implied by (17.36) is more important in the infrared than that in the bare action in (17.22): the above result for Γ_2 scales with one power of momentum/frequency, while that in (17.22) has two powers. Thus, for the critical theory, it seems reasonable simply to drop the spatial and temporal gradients in (17.22).

Working with the Gaussian action $\delta\mathcal{S}_\phi$ has immediate and important consequences for the RG analysis. At tree level, the scaling of Ψ remains the same as before, while that for ϕ becomes

$$\phi' = \phi e^{d\ell/2} \tag{17.37}$$

Comparing with (17.26), we see that we have the anomalous exponent $\eta_b = 1$ at the outset. The corresponding rescaling of the fermion-boson coupling now becomes

$$\lambda_I' = \lambda_I e^{(2-d)\ell/2} \tag{17.38}$$

replacing that in (17.27). We now observe that λ_I does not flow in $d = 2$. It therefore pays to work in a theory with a fixed λ_I. Furthermore, we find $u' = ue^{(1-d)\ell}$: so u is irrelevant, and we can set $u = 0$ from now on.

It is useful to interpret these ideas in an RG picture. We have decided to drop the bare gradient terms in $\mathcal{S}_\phi$ because they are not as important as the induced terms. Normally, such gradient terms are used to set the normalization of the field scale of ϕ. Now, we can use

this new-found freedom to set the field scale by choosing $\lambda_I = 1$. In other words, we use the fermion-boson Yukawa coupling to set the field scale for ϕ, and work in a theory in which this coupling remains fixed at all scales. This will lead to a theory in which the boson anomalous dimension $\eta_b = 1$ at the start of the computation.

As shown in [228], higher order loop corrections can be computed in powers of $1/N$. These lead to further RG flows in the field scales and the coupling constants. Actually, after setting $\lambda_I = 1$ and $u = 0$, the only remaining couplings in the theory are the velocities v_F and v_Δ. And the only dimensionless coupling characterizing the theory is the velocity ratio v_Δ/v_F. The RG equation for this ratio was derived in [228], and showed that the
flow at long scales was $v_\Delta/v_F \to 0$; the approach to zero was roughly with the inverse logarithm of the length or time scale. Thus the Ising-nematic critical point is characterized by a highly anisotropic velocity ratio, in strong contrast to the relativistic theory of Section 17.2. One important consequence of this anisotropic critical point was the presence of "arc-like" spectra for the Dirac fermions, see [266], where other experimental implications for the cuprate superconductors are also discussed. Associated singularities in the thermal conductivity have also been computed [158].

21.3 Fermi liquids, and their phase transitions

The Fermi liquid is perhaps the most familiar quantum many-body state of solid state physics; we met it briefly in Section 16.2.2. It is the generic state of fermions at nonzero density, and is found in all metals. Its basic characteristics can already be understood in a simple free fermion picture. Noninteracting fermions occupy the lowest energy singleparticle states, consistent with the exclusion principle. This leads to the fundamental concept of the Fermi surface: a surface in momentum space separating the occupied and empty single fermion states. The lowest energy excitations then consist of quasiparticle excitations which are particle-like outside the Fermi surface, and hole-like inside the Fermi surface. Landau's Fermi liquid theory is a careful justification for the stability of this simple picture in the presence of interactions between fermions. Just as we found in Chapters 5 and 7 for the quantum Ising and rotor models, interaction corrections modify the wavefunction of the quasiparticle and so introduce a quasiparticle residue $\mathcal{A}$; however, they do not destabilize the integrity of the quasiparticle, as we review in Section 18.1.
The purpose of this chapter is to describe two paradigms of symmetry breaking quantum transitions in Fermi liquids. In the first class, studied in Section 18.2, the broken symmetry is related to the point-group symmetry of the crystal, while translational symmetry is preserved; consequently, the order parameter resides at zero wavevector. In the second class, studied in Section 18.3, the order parameter is at a finite wavevector, and so translational symmetry is also broken. We find that these transitions have distinct effects on the Fermi surface, and so lead to very different critical theories. We study both critical theories using a simple example in each class, both motivated by the physics of the cuprate superconductors. For the first class we consider the case of Ising-nematic ordering, while in the second class we consider the onset of spin density wave order.

Among our aims is to understand the possible breakdown of Landau's Fermi liquid theory in Fermi gases. The most prominent example of this breakdown is in spatial dimension $d = 1$, where we generically obtain (not necessarily near any quantum phase transitions) a different quantum state known as the Tomonaga-Luttinger liquid: this is described in Chapter 20. We meet examples of Fermi liquid breakdown in $d \geq 2$ in the present chapter: in the examples considered here, and unlike Chapter 20, the breakdown occurs only at quantum critical points assciated with symmetry breaking transitions.

A comprehensive theoretical treatment of symmetry breaking transitions in a Fermi liquid was given by Hertz [218], although many important points were anticipated in earlier work [43, 347, 348, 391]. We review this treatment here, adapted to our field-theoretic approach. A key step in Hertz's work is to completely integrate out the fermionic excitations near the Fermi surface, resulting in an effective action for the order parameter characterizing the symmetry breaking alone. Such an approach seems natural from the
perspective of the classical phase transitions considered in Chapter 3, in which we need only pay attention to the low-energy fluctuations of the order parameter. However, here we also have the low-energy quasiparticles near the Fermi surface: they are not associated directly with the broken symmetry, but their existence is protected by the requirement of the presence of a Fermi surface. It seems dangerous to integrate them out, and it would be preferable to make them

active participants in the critical theory. This is a subtle question which we address carefully in the present chapter. The main conclusion is that the Hertz strategy remains largely correct in $d \geq 3$, but that it fails badly in the important case of $d = 2$. This conclusion applies to both classes of symmetry breaking transitions in a Fermi liquid, with order parameters at zero and nonzero momentum.

After a presentation of the critical theories at zero temperature, we also briefly address the nature of the crossovers at nonzero temperatures. We limit this discussion to the case of the spin density wave transition using the framework of the Hertz theory in Section 18.3.3. These crossovers were computed by Millis [336] who pointed out the universal features and emphasized the basic similarities of the crossovers to those in the dilute Bose gas; related results, not using the perspective of quantum phase transitions, were also available in the earlier work of Moriya [204, 347-349], Ramakrishnan and Mishra [341, 390, 391], and others. Many results for finite-temperature crossovers near a magnetic quantum phase transition in Fermi liquids were also anticipated by Lonzarich and Taillefer [304, 305]. We have already studied the dilute Bose gas in Section 16.3.2, where we also noticed the similarity to the quantum Ising/rotor models above their upper-critical dimension as treated in Section 14.2.2. Here we are able to use the techniques developed in these earlier sections to arrive rapidly at the needed generalization. The study of the finite-temperature crossovers is restricted here to those above the Fermi liquid state and in the high- T regime.

21.3.1 18.1 Fermi liquid theory

Let us begin with a review of some basic ideas from the Fermi liquid theory of interacting fermions in d dimensions. We consider spin- $1/2$ fermions c_{ka} with momentum k and spin $a = \uparrow, \downarrow$ and dispersion ε_k. Thus the noninteracting fermions are described by the action

$$\mathcal{S}_c = \int d\tau \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} c^\dagger_{ka} \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \varepsilon_k \right) c_{ka} \tag{18.1}$$

As an example, it is useful to keep in mind the dispersion ε_k appropriate for the cuprate superconductors, which is shown in Fig. 18.1. The fermion Green's function under the free fermion action $\mathcal{S}_c$ has the simple form

$$G_0 (k, \omega_n) = \frac{1}{-i\omega_n + \varepsilon_k} \tag{18.2}$$

After analytically continuing to real frequencies, we observe that this Green's function has a pole at energy ε_k with residue 1 . Thus there are quasiparticle excitations with residue $\mathcal{A} = 1$, much like those found in the strong- or weak-coupling expansions of the quantum

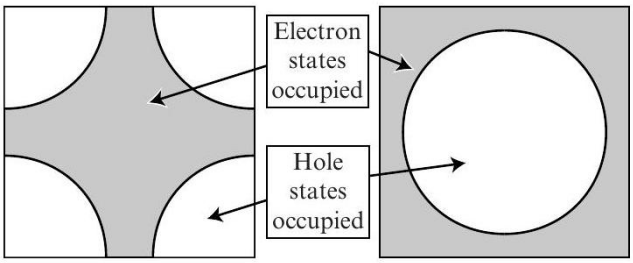


Fig. 18.1 Two views of the Fermi surface of the cuprate superconductors (hole and electron doped). We use the dispersion ε_k specified below (17.1). The chemical potential is included in the dispersion ε_k, and so the Fermi surface is determined by $\varepsilon_k = 0$. The left panel has the momentum $k = (0, 0)$ (the " Γ point") in the center of the square Brillouin zone, while the right panel has the Γ point at the left edge. The momenta with both up and down electron states occupied are shaded gray.

Ising model in Chapter 5. However, unlike those excitations, these quasiparticles can have both positive and negative energies, as ε_k can have either sign; the Fermi surface is the locus of points where ε_k changes sign. The positive energy quasiparticles are electron-like, while those with negative energy are hole-like, i.e. they correspond to the absence of an electron. Note that the existence of negative energy quasiparticles is not an indication of the instability of the ground state. All true excitation energies are positive: the excitations are electron-like on one side of the Fermi surface, and hole-like on the other side. It is just convenient to combine

the electron and hole quasiparticles within a single Green's function, by identifying hole-like quasiparticles with negative energy electron-quasiparticles.

We now wish to examine the stability of quasiparticles to interactions between them. In keeping with the strategy followed in this book, this should be preceded by an effective action for the low-energy quasiparticles. The latter is usually done by a gradient expansion, leading to an effective field theory. However, here we face a unique difficulty: there are zero-energy quasiparticles along a $d-1$ dimensional Fermi surface identified by $\varepsilon_k = 0$. It would therefore seem that we should expand about all points on the Fermi surface. This is indeed the strategy followed in textbook treatments of Fermi liquid theory: we measure momenta, $k_\perp$, from the Fermi surface, choose a cutoff so that $|k_\perp| < \Lambda$, and then perform an RG which reduces the value of Λ [465]. This procedure is illustrated in Fig. 18.2. Formally, for each direction $\hat{n}$, we define the position of the Fermi surface by the wavevector $\vec{k}_F(\hat{n})$, so that $\hat{n} = \vec{k}_F(\hat{n}) / \left|\vec{k}_F(\hat{n})\right|$. Then we identify wavevectors near the Fermi surface by

$$\vec{k} = \vec{k}_F(\hat{n}) + k_\perp \hat{n} \tag{18.3}$$

Now we should expand in small momenta $k_\perp$. For this, we define the infinite set of fields $\psi_{\hat{n}a}(k_\perp)$, which are labeled by the spin a and the direction $\hat{n}$, related to the fermions c by

$$c_{\vec{k}a} = \frac{1}{\sqrt{S_F}} \psi_{\hat{n}a}(k_\perp) \tag{18.4}$$

where $\vec{k}$ and $k_\perp$ are related by (18.3), and S_F is the area of the Fermi surface. Note that this parameterization can be considered to be a generalization of (16.28), where we had only the two fields Ψ_L, Ψ_R, rather than the infinite number of fields labeled by the direction $\hat{n}$.

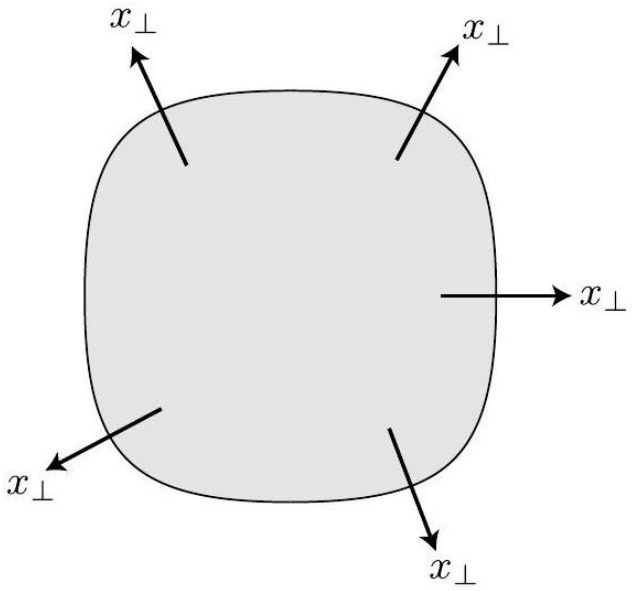


Fig. 18.2 Traditional low-energy limit of Fermi liquid theory. The Fermi surface has one-dimensional chiral fermions on every point, moving along the direction $x_\perp$. There fermions are present for momenta $|k_\perp| < \Lambda$; i.e. in a momentum shell of width 2Λ around the Fermi surface.

Inserting (18.4) into (18.1), expanding in $k_\perp$, and Fourier transforming to real space $x_\perp$, we obtain the low-energy theory

$$\mathcal{S}_{\rm FL} = \int d\Omega_{\hat{n}} \int dx_\perp \psi^\dagger_{\hat{n}a}(x_\perp) \left(\frac{\partial}{\partial \tau} - i v_F(\hat{n}) \frac{\partial}{\partial x_\perp} \right) \psi_{\hat{n}a}(x_\perp) \tag{18.5}$$

where the Fermi velocity is the energy gradient on the Fermi surface $v_F(\hat{n}) = \left|\nabla_k \varepsilon_{\vec{k}_F(\hat{n})}\right|$. For each $\hat{n}$, (18.5) describes fermions moving along the single dimension $x_\perp$ with the Fermi velocity: this is a one-dimensional chiral fermion, which we met in Section 16.2.2, and will meet again in (20.6); the "chiral" refers to the fact that the fermion only moves in the positive $x_\perp$ direction, and not the negative $x_\perp$ direction. In other words, the low-energy theory of the Fermi liquid is an infinite set of one-dimensional chiral fermions, one chiral fermion for each point on the Fermi surface.

Apart from the free Fermi term in (18.5), Landau's Fermi liquid theory also allows for contact interactions between chiral fermions along different directions [465]. These are labeled by the Landau parameters, and lead only to shifts in the quasiparticle energies which depend upon the densities of the other quasiparticles. Such shifts are important when computing the response of the Fermi liquid to external density or spin perturbations. However, the resulting fixed-point action of Fermi liquid theory does not offer a route to computing the decay of quasiparticles: the stability of the quasiparticles is implicitly assumed in the fixed-point theory. Our primary purpose here is to verify the stability of the quasiparticles, so that we are prepared for the breakdown of Fermi liquid theory at quantum critical points. So we refer the reader to the many textbook treatments of the traditional formulation of Landau's Fermi liquid theory, and turn to an alternative analysis below.

A shortcoming of the effective action (18.5) is that it includes only the dispersion of the fermions transverse to the Fermi surface. Thus, if we discretize the directions $\hat{n}$, and pick a given point on the Fermi surface, the Fermi surface is effectively flat at that point. We shortly see that the curvature of the Fermi surface is important in understanding the

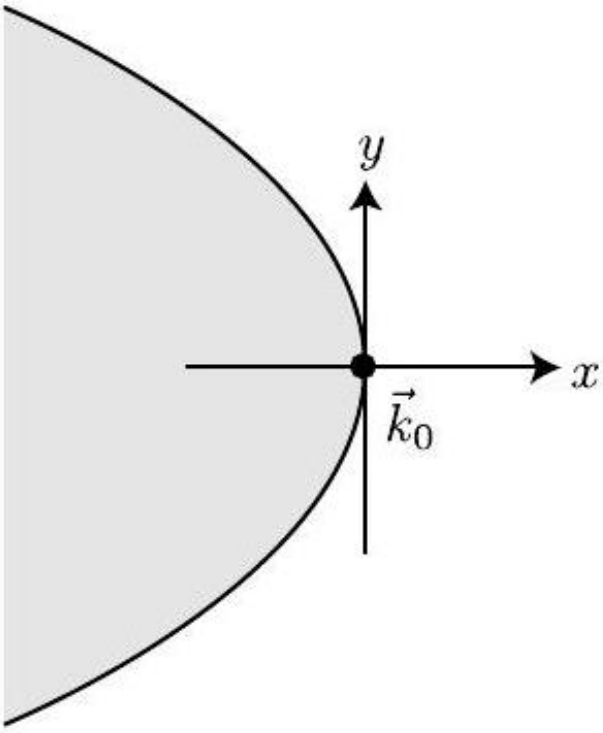


Fig. 18.3 Alternative low-energy formulation of Fermi liquid theory. We focus on an extended patch of the Fermi surface, and expand in momenta about the point $\vec{k}_0$ on the Fermi surface. This yields a theory of d-dimensional fermions ψ in (18.7), with dispersion (18.14). The coordinate y represents the $d-1$ dimensions parallel to the Fermi surface.

decay and breakdown of quasiparticles. Thus we have to take the continuum scaling limit in a manner which keeps the curvature of the Fermi surface fixed, and does not scale it to zero. For this, as shown in Fig. 18.3, we focus attention on a single arc of the Fermi surface in the vicinity of any chosen point $\vec{k}_0$. We show in Section 18.1.1 that the results are independent of the choice of $\vec{k}_0$ on the Fermi surface, but we defer that issue for now. Then we choose our cutoff Λ to scale towards the single point k_0 (the cutoff is defined more carefully below), rather than scaling to all points on the Fermi surface, as we did for (18.5).

With $\vec{k}_0$ chosen as in Fig. 18.3, let us now define our low-energy theory and scaling limit [333]. Unlike the one-dimensional chiral fermions which appeared in (18.5), we now use a d-dimensional fermion $\psi_a(x, y)$. Here x is the one-dimensional coordinate orthogonal to the Fermi surface, and $\vec{y}$ represents the $(\ d-1\ )$-dimensional transverse coordinates. After Fourier transformations, this fermion is related to the underlying fermions c_{ka} simply by

$$\psi_a(k) = c_{\vec{k}_0+\vec{k},a} \tag{18.6}$$

In other words, we only shift the origin of momentum space from $\vec{k} = 0$ to $\vec{k} = \vec{k}_0$. Inserting

(18.6) in (18.1), and expanding the dispersion in the vicinity of $\vec{k}_0$ (contrast to the expansion away from all points on the Fermi surface in (18.5)), we obtain the low-energy theory

$$\mathcal{S}_0 = \int d\tau \int dx \int d^{d-1}y \psi_a^\dagger \left(\zeta \frac{\partial}{\partial \tau} - i v_F \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\kappa}{2} \nabla_y^2 \right) \psi_a \tag{18.7}$$

We have added a coefficient ζ to the temporal gradient term for future convenience: we are interested in $\zeta = 1$, but see later that in non-Fermi liquid states it is convenient to allow ζ to renormalize. Note the additional second-order gradients in y which were missing from (18.5): the coefficient κ is proportional to the curvature of the Fermi surface at $\vec{k}_0$. Also, as we have already noted, the fermion field in (18.7) is d-dimensional, while that in (18.5) in one-dimensional. One benefit of (18.7) is now immediately evident: it has zero energy excitations when

$$v_F k_x + \kappa \frac{k_y^2}{2} = 0 \tag{18.8}$$

and so (18.8) defines the position of the Fermi surface, which is then part of the lowenergy theory including its curvature. Note that (18.7) now includes an extended portion of the Fermi surface; contrast that with (18.5), where the one-dimensional chiral fermion theory for each $\hat{n}$ describes only a single point on the Fermi surface.

The gradient terms in (18.7) define a natural momentum space cutoff, and associated scaling limit. We take such a limit at fixed ζ, v_F, and κ. Note that momenta in the x direction scale as the square of the momenta in the y direction, and so we can choose $v_F^2 k_x^2 + \kappa^2 k_y^4 < \Lambda^4$. As we reduce Λ, we scale towards the single point $\vec{k}_0$ on the Fermi surface, as we required above.

It is now a simple matter to apply the RG analysis to the fermion theory in (18.7): the analysis closely parallels that in Section 16.2. At fixed ζ, v_F, and κ, the action (18.7) is invariant under the following rescalings of spacetime:

$$x' = x e^{-2\ell}, \quad y' = y e^{-\ell}, \quad \tau' = \tau e^{-2\ell} \tag{18.9}$$

Note that we have chosen the directions parallel to the Fermi surface as the ones defining the primary length scale, with $\dim[y] = -1$, and the transverse direction has $\dim[x] = -2$. The temporal direction rescaling implies that we have the dynamic exponent $z = 2$ when measured relative to the y spatial directions. The RG invariance of (18.7) also requires the field rescaling

$$\psi' = \psi e^{(d+1)\ell/2} \tag{18.10}$$

We now have the tools needed to determine the role of fermion interactions. The simplest contact interaction has the form

$$\mathcal{S}_1 = u_0 \int d\tau \int dx \int d^{d-1}y \Psi_a^\dagger \Psi_b^\dagger \Psi_b \Psi_a \tag{18.11}$$

Applying the RG rescalings in (18.10), we find

$$u_0' = u_0 e^{(1-d)\ell} \tag{18.12}$$

In other words, the interaction between the fermions u_0 is irrelevant in all dimension $d > 1$. This strongly suggests that the Fermi liquid picture of noninteracting fermions is indeed RG stable.

Let us understand the stability of Fermi liquid theory a bit better by computing corrections to the fermion Green's function in (18.2) using the methods of Section 7.2.1. Let us write the interaction corrected Green's function as

$$G(k, \omega) = \frac{1}{-\zeta\omega + \varepsilon_k - \Sigma(k, \omega)} \tag{18.13}$$

where now

$$\varepsilon_k = v_F k_x + \kappa \frac{k_y^2}{2} \tag{18.14}$$

To first order in u_0, the fermion self-energy is real (for real frequencies), and so only modifies the quasiparticle dispersion and residue, $\mathcal{A}$, but does not destabilize the existence of the quasiparticle pole.

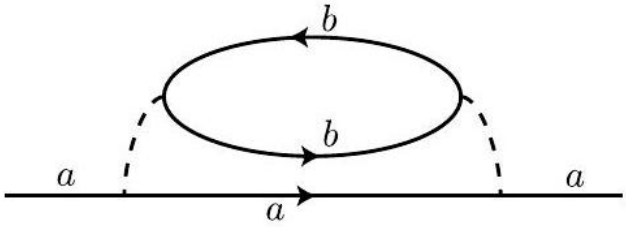


Fig. 18.4 Feynman diagram for the decay of quasiparticles at order u_0^2. The dashed line is the interaction u_0, and a, b are spin labels.

So let us move to second order in u_0. First, we use the analog of the RG argument used around (14.37). We are interested in the imaginary part of the self-energy, and let us assume for now at small ω

$$\mathrm{Im}\,\Sigma(k=0,\omega) \sim u_0^2 \omega^p \tag{18.15}$$

As in (14.37), we determine p by scaling arguments. From (18.13) we know that $\dim[\Sigma] = z = 2$, and so conclude from matching dimensions in (18.15) that $p = d$. However, there is a subtlety here: scaling arguments only yield the power laws of singular corrections, and do not say anything about analytic backgrounds that may be allowed from the structure of the theory. Here, a term with $p = 2$ is permitted because $\mathrm{Im}\,\Sigma$ is an even function of ω. So the proper conclusion is

$$p = \min(d, 2) \tag{18.16}$$

The above scaling argument is fine as it stands, but cannot substitute for the insight gained by an explicit computation. The Feynman diagram contributing to the quasiparticle decay at order u_0^2 is indicated in Fig. 18.4. We evaluate it in two stages. First we evaluate the fermion loop of the fermions with spin label b; this gives us the fermion polarizability

$$\Pi\left(q,\omega_n\right) = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \int \frac{d\epsilon_n}{2\pi} G_0\left(k+q, \epsilon_n+\omega_n\right) G_0\left(k,\epsilon_n\right) \tag{18.17}$$

which is the analog of the polarizability of the rotor model used extensively in Section 13.2. This enters the self-energy by

$$\Sigma\left(k,\epsilon_n\right) = u_0^2 \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \int \frac{d\omega_n}{2\pi} \Pi\left(q,\omega_n\right) G_0\left(k+q, \epsilon_n+\omega_n\right) \tag{18.18}$$

which is the analog here of (13.41).

We first explicitly evaluate $\Pi\left(q,\omega_n\right)$. We are only interested in terms that are singular in q and ω_n, and drop regular contributions from regions of high momentum and frequency. In this case, it is permissible to reverse the conventional order of integrating over frequency first in (18.17), and to first integrate over k_x. It is a simple matter to perform the integration over k_x in using the method of residues to yield

$$\begin{aligned}
\Pi\left(q,\omega_n\right) &= \frac{1}{2v_F} \int \frac{d^{d-1}k_y}{(2\pi)^{d-1}} \int \frac{d\epsilon_n}{2\pi} \frac{\mathrm{sgn}\left(\epsilon_n+\omega_n\right) - \mathrm{sgn}\left(\epsilon_n\right)}{\left(\zeta\omega_n + iv_F q_x + i\kappa q_y^2/2 + i\kappa \vec{q}_y \cdot \vec{k}_y\right)} \\
&= \frac{|\omega_n|}{2\pi v_F} \int \frac{d^{d-1}k_y}{(2\pi)^{d-1}} \frac{1}{\left(\zeta\omega_n + iv_F q_x + i\kappa q_y^2/2 + i\kappa \vec{q}_y \cdot \vec{k}_y\right)}
\end{aligned} \tag{18.19}$$

We now integrate along the component of $\vec{k}_y$ parallel to the direction of $\vec{q}_y$ to obtain

$$\Pi(q,\omega_n) = \frac{|\omega_n|}{2\pi v_F \kappa |q_y|}\int \frac{d^{d-2}k_y}{(2\pi)^{d-2}} = \frac{|\omega_n|}{2\pi v_F \kappa |q_y|}\Lambda^{d-2}. \tag{18.20}$$

Note that in $d = 2$ the last nonuniversal factor is not present, and the result for Π is universal with $\Lambda^{d-2} = 1$. Note also that ζ has dropped out of the result Π : this is important in our subsequent treatment of quantum critical points.

Now we insert (18.20) into (18.18). After evaluating the integral over q_x we obtain

$$\begin{aligned}\Sigma(k,\omega_n) &= i\frac{u_0^2}{2\pi v_F^2\kappa}\int \frac{d^{d-1}q_y}{(2\pi)^{d-1}}\int \frac{d\epsilon_n}{2\pi}\frac{\mathrm{sgn}(\epsilon_n+\omega_n)|\epsilon_n|}{|q_y|} \\ &= i\,\mathrm{sgn}(\omega_n)\,\omega_n^2\frac{u_0^2}{4\pi v_F^2\kappa}\int \frac{d^{d-1}q_y}{(2\pi)^{d-1}}\frac{1}{|q_y|} \\ &= i\,\mathrm{sgn}(\omega_n)\,\omega_n^2\frac{u_0^2}{4\pi v_F^2\kappa}\Lambda^{d-2}. \quad d>2\end{aligned} \tag{18.21}$$

Again, ζ has dropped out. This result is in perfect accord with the scaling arguments in (18.15) and (18.16).

Let us consider the important case $d = 2$. There is an infrared divergence in the q_y integral in (18.21) at small q_y. This is only cut off after we include a self-consistent damping of the quasiparticle propagators in the Feynman diagram of Fig. 18.4, rather than the bare propagators we have used above. After including this damping, we expect that (18.15) will be modified to

$$\mathrm{Im}\,\Sigma(k,\omega) \sim u_0^2\omega^2\log\left(\frac{\Lambda}{u_0|\omega|}\right), \quad d=2 \tag{18.22}$$

thus the scaling result is modified by a logarithm in $d = 2$.

With $\mathrm{Im}\,\Sigma \sim u_0^2\omega^2$ (up to logarithms), we can now easily examine the fate of the quasiparticles from (18.13). The situation differs somewhat from what we found for the rotor model in Section 7.2.1. There we found that the quasiparticle pole remained infinitely sharp for a finite range of momenta, to all orders in the interactions. Here, from (18.13), we see that the quasiparticle pole is always broadened: the width of the quasiparticle peak is $\sim u_0^2\varepsilon_k^2$ for a quasiparticle with energy $\omega = \varepsilon_k$. Thus the quasiparticle width vanishes as the square of the distance from the Fermi surface. Asymptotically close to the Fermi surface, the quasiparticle width is much smaller than the quasiparticle energy: this is sufficient to regard the quasiparticle as a sharp excitation, and confirm the validity of Landau's Fermi liquid theory.

An important and frequently used diagnostic of the stability of the quasiparticle is the discontinuity in the fermion momentum distribution function $n(k) = \left\langle c_{ka}^\dagger c_{ka}\right\rangle$. This can be computed from the real frequency Green's function $G(k,\omega)$ by (here we set $\zeta = 1$)

$$n(k) = \int_{-\infty}^{0}\frac{d\omega}{(2\pi)}\,\mathrm{Im}\,G(k,\omega). \tag{18.23}$$

Assuming a pole in the Green's function of the form

$$G(k,\omega) = \frac{\mathcal{A}}{-\omega+\varepsilon_k+ic\omega^2}+\ldots \tag{18.24}$$

we find a step discontinuity in the momentum distribution function at the Fermi surface

$$n(k) = \mathcal{A}\theta(-\varepsilon_k)+\ldots \tag{18.25}$$

of strength $\mathcal{A}$.

18.1.1 Independence of choice of $\vec{k}_0$

Our theory of the Fermi liquid state is now contained in the action $\mathcal{S}_0 + \mathcal{S}_1$ defined by (18.7) and (18.11). It focused on an arc of the Fermi surface, as shown in Fig. 18.3, and then expanded in gradients about the point $\vec{k}_0$ on the Fermi surface. To complete our discussion, we now wish to show that the theory is independent of the choice of $\vec{k}_0$.

As shown in Fig. 18.5, we could equally well have defined the theory about the point $\vec{k}_0'$ on the Fermi surface. Consistency requires that the fermion Green's function at the point P should have the same value whether it is computed using the theory at $\vec{k}_0$ or at $\vec{k}_0'$. This section shows that this is indeed the case.

Note that such a consistency requirement is not present for the representation in terms of chiral one-dimensional fermions in Fig. 18.2. There, each point in the momentum space is associated only with a single one-dimensional theory. It is our use of a d-dimensional theory which induces our redundant description.

Let us choose our momentum space coordinates centered at $\vec{k}_0$, and let $\vec{k}_0' = (k_x, k_y)$ in this coordinate system. Because $\vec{k}_0'$ is on the Fermi surface, (18.8) is obeyed. Now let the point P in Fig. 18.5 have coordinates (p_x, p_y) relative to $\vec{k}_0$, and coordinates (p_x', p_y') relative to $\vec{k}_0'$. The latter are obtained from the old coordinates by a shift in origin followed by a rotation by an angle θ, where $\tan\theta = \kappa k_y / v_F$; this yields

$$\begin{aligned} p_x' &= p_x - k_x + (\kappa/v_F)\, \vec{k}_y \cdot \left(\vec{p}_y - \vec{k}_y\right) \\ \vec{p}_y' &= \vec{p}_y - \vec{k}_y \end{aligned} \tag{18.26}$$

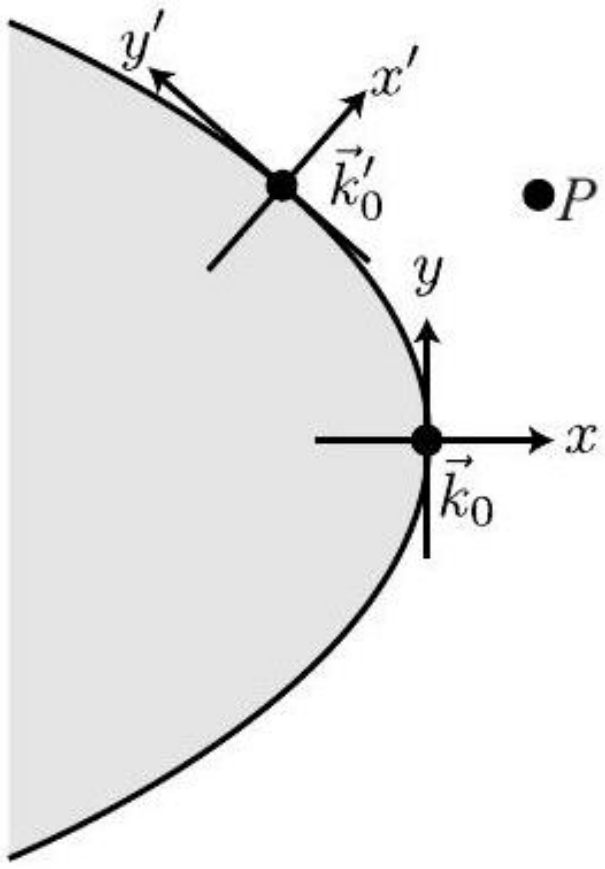


Fig. 18.5 The fermion correlator at the point P can be described either in terms of the field theory $\mathcal{S}_0 + \mathcal{S}_1$ at $\vec{k}_0$, or that at $\vec{k}_1$.

where we only keep terms to the needed accuracy of $\mathcal{O}(x, y^2)$. The equality of the physics in the two coordinate systems implies that the Green's function of the theory $\mathcal{S}_0 + \mathcal{S}_1$ must satisfy

$$G\left(\left(p_x, p_y\right), \omega\right) = G\left(\left(p'_x, p'_y\right), \omega\right), \tag{18.27}$$

for any momenta p, p' related by (18.26) and any k obeying (18.8). A simpler statement of the constraint follows from the easily verified identity

$$v_F p_x + \frac{\kappa}{2} p_y^2 = v_F p'_x + \frac{\kappa}{2} p'^2_y \tag{18.28}$$

Thus, the Green's function should not depend separately on the momenta, but on the quasiparticle energy in (18.14) alone:

$$G\left(\left(p_x, p_y\right), \omega\right) = G\left(\varepsilon_p, \omega\right). \tag{18.29}$$

We now prove (18.29) is true. The result relies upon the invariance of $\mathcal{S}_0 + \mathcal{S}_1$ on the following transformation

$$\psi(x, \vec{y}) \to \exp\left(-i\frac{v_F}{\kappa}\left(\vec{\theta}\cdot\vec{y} + \frac{\theta^2}{2}x\right)\right)\psi(x, \vec{y} + \vec{\theta}x), \tag{18.30}$$

where θ is an arbitrary ($d-1$)-dimensional vector; this invariance is easily verified by direct substitution in (18.7) and (18.11). The change in the arguments of ψ shows that this transformation corresponds to a local rotation of the Fermi surface, which effectively moves the point $\vec{k}_0$ to a neighboring point. Now taking the Fourier transform of (18.30), we immediately establish (18.27) and (18.29).

21.3.2 18.2 Ising-nematic ordering

Having established the stability of quasiparticles in the Fermi liquid, we turn to the first of the symmetry breaking transitions of this chapter. We consider one of the simplest order parameters at zero wavevector: the breaking of lattice rotation symmetry. In two dimensions, a simple choice is the change from "square" to "rectangular" symmetry considered in Section 17.4 for a d-wave superconductor. In higher dimensions, we consider the same symmetry breaking in the $x-y$ plane embedded in the higher-dimensional space.

As in Section 17.4, we consider an Ising-nematic transition driven by strong interactions between the electrons. The symmetry breaking is characterized by the real scalar field ϕ, which is described as before by the action $\mathcal{S}_\phi$ in (17.22), reproduced here for completeness

$$\mathcal{S}_\phi = \int d^d x d\tau \left[\frac{1}{2}\left(\left(\partial_\tau\phi\right)^2 + c^2\left(\partial_x\phi\right)^2 + c^2\left(\partial_y\phi\right)^2 + r\phi^2\right) + \frac{u}{24}\phi^4\right] \tag{18.31}$$

The key difference from Section 17.4 is that the electrons are not in a d-wave superconducting state, but in a metallic Fermi liquid. Thus, there is a Fermi surface of fermions c_{ka},

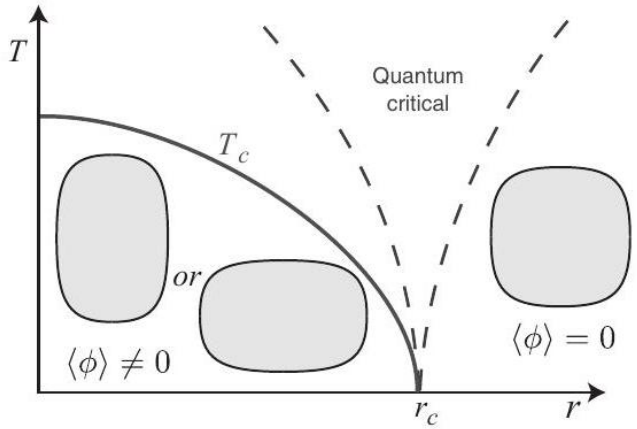


Fig. 18.6 Phase diagram of Ising-nematic ordering in a metal as a function of the coupling s in $\mathcal{S}_\phi$ and temperature T. The Fermi surface for $r > 0$ is as in the overdoped region of the cuprates, with the shaded region indicating the occupied hole (or empty electron) states (compare Fig. 18.1). The choice between the two quadrapolar distortions of the Fermi surface

is determined by the sign of $\langle\phi\rangle$. The line of $T > 0$ phase transitions at T_C is described by 0 nsager's solution of the classical two-dimensional Ising model. We are interested here in the quantum critical point at $r = r_c$, which controls the quantum-critical region.
described here by $\mathcal{S}_c$ in (18.1). Finally, we need to couple the Ising order ϕ to the fermions. This can be deduced by symmetry considerations, as in (17.33). A convenient choice is

$$\mathcal{S}_{c\phi} = \int d\tau \int \frac{d^d k d^d q}{(2\pi)^{2d}} d(k)\phi(q) c^\dagger_{k+q/2,a} c_{k-q/2,a} \tag{18.32}$$

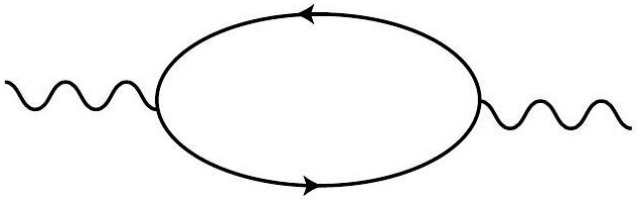
The momentum-dependent form factor, $d(k)$, can be any even parity function which changes sign under $x \leftrightarrow y$, as is required by the symmetry properties of ϕ; a simple choice is $d(k) \sim \cos k_x - \cos k_y$. The integral over q is over small momenta, while that over k extends over the entire Brillouin zone.

The theory for the nematic ordering transition is now described by $\mathcal{S}_c + \mathcal{S}_\phi + \mathcal{S}_{c\phi}$ in (18.1), (18.31), and (18.32), and forms the basis of the discussion in the remainder of this chapter. A schematic phase diagram as a function of the coupling s in $\mathcal{S}_\phi$ and temperature T is shown in Fig. 18.6. Note that there is a line of Ising phase transitions at $T = T_c$: this transition is in the same universality class as the classical two-dimensional Ising model. However, quantum effects and fermionic excitations are crucial at the $T = 0$ critical point at $r = r_c$ and its associated quantum critical region.

18.2.1 Hertz theory

As indicated in the introduction, Hertz's strategy is to integrate out all the fermionic excitations, and derive an effective action for the Ising order parameter ϕ. The same strategy was the starting point of the analysis in Section 17.4.

The integration is easily performed using our Fermi liquid theory results in Section 18.1. The important term is the fermion loop contribution to the ϕ^2 term in the effective action, and this is given by the Feynman diagram in Fig. 18.7. We can determine the structure of the fermion loop integral by taking the continuum limit of fermion theory in a Fermi surface patch about $\vec{k}_0$ as in (18.7), and then adding up the contributions of all the patches. For a given patch, the fermion loop contributes $d^2(k_0)\,\Pi(q,\omega)$, where Π is the fermion



Fermion loop contribution to the action of the order parameter ϕ. The wavy line is ϕ.
polarizability in (18.17). Using the result for Π in (18.20), averaging over different patches on the Fermi surface, and combining with the terms of the ϕ action in (18.31), we obtain the Hertz action for the order parameter at the Ising-nematic quantum critical point in d dimensions:

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_H = &\int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} T \sum_{\omega_n} \frac{1}{2}\left[k^2 + \gamma\frac{|\omega_n|}{|k|} + r\right] |\phi(k,\omega_n)|^2 \\ &+ \frac{u}{24}\int d^d x d\tau \phi^4(x,\tau)\end{aligned} \tag{18.33}$$

Compared to (18.31), the crucial new term is the one proportional to γ, which represents the nonlocal consequences of low-energy particle-hole excitations near the Fermi surface; the value of γ is determined from an average of the coefficient in (18.20) over the Fermi surface. In a system with a spherical Fermi surface, the $|k|$ in the denominator is simply $\sqrt{\vec{k}^2}$, arising from the average of (18.20) over different patches. However, without spherical symmetry, it is a more complex function which depends upon the details of the Fermi surface structure. Nevertheless, it retains the property of being an even function of k with scaling dimension 1 , and that is all that we need below.

We are now ready to perform an RG analysis of $\mathcal{S}_H$, just as we did for (17.34) in the Dirac fermion case. As in Chapter 4, we begin with an analysis of the Gaussian part of $\mathcal{S}_H$, which is scale-invariant at $r = 0$, under the transformations:

$$x' = xe^{-\ell}, \quad \tau' = \tau e^{-z\ell}, \quad \phi' = \phi e^{(d+z-2)\ell/2}, \tag{18.34}$$

with dynamic critical exponent $z = 3$. This exponent can also be understood from the characteristic frequency scale $\omega \sim k^3$ emerging from a comparison of the first two terms in $\mathcal{S}_H$. With the transformations in (18.34), we see that the quartic coupling has scaling dimension

$$\dim[u] = 4 - d - z. \tag{18.35}$$

In other words, with $z = 3$, the Gaussian fixed point is stable for all $d > 1$. All computations in this chapter have implicitly assumed that $d > 1$, and the present approach is not sensible in $d = 1$ (which is discussed separately in Chapter 20). So the Gaussian theory appears to describe the quantum critical point for all values of d. This is one of Hertz's primary conclusions.

We argue below that the above conclusion is not correct. The Gaussian fixed point does, in fact, yield a proper description in $d = 3$. However, in the physically important case of $d = 2$, the Hertz approach fails.

18.2.2 Fate of the fermions

Our analysis of the stability of the Gaussian fixed point of the Hertz theory relied on the irrelevance of the quartic coupling u between the bosons. However, there are also fermionic quasiparticle excitations in the underlying theory, and it is important to apply the RG to these excitations too. In particular, they couple to ϕ via the "Yukawa" coupling of $\mathcal{S}_{c\phi}$ in (18.32), and to establish the stability of the Gaussian fixed point we need to examine the scaling dimension of $d(k)$ on the Fermi surface.

Answering this question requires a continuum theory for the fermionic sector also, and its coupling to the bosonic sector. Fortunately, we can now directly use the continuum limit presented in Section 18.1. We pick a Fermi surface patch centered at the momentum $\vec{k}_0$, and describe the low-energy fermionic quasiparticles by $\mathcal{S}_0$ in (18.7). Next, we apply the substitution (18.6) to (18.32), and obtain the Yukawa coupling

$$\mathcal{S}_{\psi\phi} = \lambda \int d\tau \int dx \int d^{d-1}y \phi \psi_a^\dagger \psi_a \tag{18.36}$$

where $\lambda = d\,(k_0)$. Finally, we also need to distinguish the directions parallel and transverse to the Fermi surface in $\mathcal{S}_H$, and so write its Gaussian part as

$$\mathcal{S}_{HG} = \frac{1}{2} \int \frac{dk_x}{(2\pi)} \int \frac{d^{d-1}k_y}{(2\pi)^{d-1}} \int \frac{d\omega_n}{2\pi} \left[k_y^2 + \gamma \frac{|\omega_n|}{|k_y|} + r \right] |\phi\,(k, \omega_n)|^2 . \tag{18.37}$$

We have dropped the k_x dependence in (18.18) because it is irrelevant compared to the k_y dependence under the rescaling (18.9).

Now our task is to determine the scaling dimension of λ under the theory $\mathcal{S}_0 + \mathcal{S}_{HG} + \mathcal{S}_{\psi\phi}$ defined in (18.7), (18.37), and (18.36).

We scale x and y as in (18.9). For the rescaling of time, we clearly need to focus on the critical excitations of the Ising-nematic order, which have dynamic exponent $z = 3$. Thus we choose

$$x' = xe^{-2\ell}, \quad y' = ye^{-\ell}, \quad \tau' = \tau e^{-3\ell} \tag{18.38}$$

An immediate consequence is that the coefficient ζ of the temporal derivative term in $\mathcal{S}_0$ in (18.7) is no longer invariant under the RG: it has scaling dimension

$$\dim[\zeta] = -1, \tag{18.39}$$

and so scales to zero. Thus this temporal derivative is irrelevant at the Ising-nematic quantum critical point. It is important at this point that our derivation of $\mathcal{S}_H$ in (18.33) showed that all terms had a finite limit as $\zeta \to 0$: in fact, the damping coefficient γ was shown

to be independent of ζ in (18.20). Thus setting $\zeta = 0$ seems safe now, although this conclusion has to be re-examined at higher orders.

With these choices for the spacetime rescalings, it is a simple matter to compute the rescalings of the fields from their respect Gaussian actions:

$$\dim[\psi] = (d+2)/2, \quad \dim[\phi] = (d+2)/2. \tag{18.40}$$

Finally, we obtain the needed renormalization of the fermion-boson coupling in (18.36)

$$\dim[\lambda] = \frac{(2-d)}{2}. \tag{18.41}$$

So, only for $d > 2$ is the Gaussian action stable to the presence of the cubic nonlinearity associated with the fermion-boson coupling. This is the primary conclusion of this subsection.

For $d > 2$, the above arguments suggest that we can estimate the fate of the fermionic quasiparticles in a perturbation theory in λ. Let us first try to guess the structure of the answer using scaling arguments similar to those used in (14.37) and (18.15); we expect

$$\mathrm{Im}\,\Sigma \sim \lambda^2 \omega^p \tag{18.42}$$

Matching scaling dimensions with $\dim[\Sigma] = 2$ (because $\dim[k_x] = \dim\left[k_y^2\right] = 2$), $\dim[\omega] = 3$ and (18.41), we obtain

$$p = \frac{d}{3} \tag{18.43}$$

In $d = 3$, the integer value of p suggests that there should be additional logarithms, and we indeed see this in an explicit computation below. Examination of the quasiparticle spectral weight using (18.13), and as discussed below (18.22) shows that the quasiparticles are only marginally well defined with a width of the same order as the quasiparticle energy upon approaching the Fermi surface. Such states have been named "marginal Fermi liquids" [523], but the present argument shows this terminology is a misnomer in the RG sense: the coupling λ is irrelevant and not marginal. The RG argument also has a bonus in implying that higher orders in λ will only produce higher powers of ω in the self-energy; perturbation theory about the Gaussian fixed point directly yields the terms most important in the infrared already at low order in the expansion.

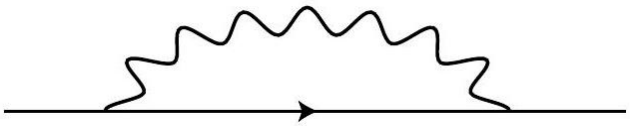
The situation is very different in $d = 2$. In this case $\mathrm{Im}\,\Sigma \sim \omega^{2/3}$, and so it is now clear from (18.22) that the quasiparticle is no longer well defined, and we are dealing with a nonFermi liquid. Applying (18.23), we find that the momentum distribution function does not have a step discontinuity on the Fermi surface; there is a weaker power-law singularity with

$$n(k) \sim \mathrm{sgn}\left(-\varepsilon_k\right) \left|\varepsilon_k\right|^{1/3}. \tag{18.44}$$

Importantly, the scaling dimension of the boson-fermion coupling λ is 0 , and so it is not clear whether perturbation theory in λ is reliable. By analogy with the similar situation in Section 17.4 for Dirac fermions, the implication is that the critical theory should be formulated at a fixed λ, and that the perturbative Hertz approach has broken down. We turn to a discussion of the needed critical field theory in Section 18.2.3.

However, before we turn to that crucial question, we need to verify the scaling estimate for the self-energy in (18.42) by an explicit computation. The needed contribution to the self-energy at order λ^2 is given by the Feynman diagram in Fig. 18.8, which evaluates to

$$\Sigma\left(k, \omega_n\right) = \lambda^2 \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \int \frac{d\epsilon_n}{2\pi} \frac{1}{q_y^2 + \gamma \left|\epsilon_n\right| / \left|q_y\right|} G_0\left(k+q, \epsilon_n + \omega_n\right). \tag{18.45}$$



Order λ^2 contribution to the fermion self-energy.

This can be evaluated by the same methods used for (18.18). Integrating over q_x, we find the analog of (18.21)

$$\begin{aligned}\Sigma(k,\omega_n) &= i\frac{\lambda^2}{v_F}\int\frac{d^{d-1}q_y}{(2\pi)^{d-1}}\int\frac{d\epsilon_n}{2\pi}\frac{\mathrm{sgn}(\epsilon_n+\omega_n)\,|q_y|}{|q_y|^3+\gamma\,|\epsilon_n|}\\ &= i\frac{\lambda^2}{\pi v_F\gamma}\,\mathrm{sgn}(\omega_n)\int\frac{d^{d-1}q_y}{(2\pi)^{d-1}}\,|q_y|\ln\left(\frac{|q_y|^3+\gamma\,|\omega_n|}{|q_y|^3}\right)\end{aligned} \tag{18.46}$$

Evaluation of the q_y integral yields a result which agrees with (18.42) and (18.43) in $d=2$, and with the expected logarithmic corrections in $d=3$. In the physically important case of $d=2$, the q_y integral evaluates to

$$\Sigma(k,\omega_n) = \frac{\lambda^2}{\pi v_F\gamma^{1/3}\sqrt{3}}\,\mathrm{sgn}(\omega_n)\,|\omega_n|^{2/3}, \quad d=2 \tag{18.47}$$

in agreement with (18.43).

18.2.3 Non-Fermi liquid criticality in $d=2$

Section 18.2.2 established that a perturbative analysis in the fermion-boson coupling λ, in the spirit of the familiar "random-phase-approximation" (RPA) of many body physics, led to a valid theory of the Ising-nematic quantum critical point in $d=3$. However, the RPAlike Hertz approach broke down in $d=2$. Here we provide a field-theoretic description of the quantum criticality in $d=2$, using the approach proposed in [333].

An important feature of the discussion in Section 18.2.2 was that the low-energy fermion modes at the Fermi surface point $\vec{k}_0$ coupled most strongly to ϕ fluctuations with momenta parallel to the Fermi surface. This is clear from the k_y dependence of $\mathcal{S}_{HG}$ in (18.37). Physically, this is because a fermion at $\vec{k}_0$ scattered by ϕ by momentum k tangent to the Fermi surface only changes its energy $\sim k^2$, while in all other directions its energy change $\sim k$. Consistent with this, if we compute the induced four-point ϕ vertex in the theory $\mathcal{S}_0+\mathcal{S}_{HG}+\mathcal{S}_{\psi\phi}$, we find an enhancement dependent upon the ϕ momenta only if the momenta are parallel or anti-parallel. This suggests that all couplings between ϕ fluctuations with noncollinear momenta, such as, e.g., those induced by the u term in (18.33), are formally irrelevant, just as in the Hertz theory. This asymptotic decoupling indicates that we may treat noncollinear directions of ϕ in separate critical theories. Thus we end up with an infinite number of $2+1$ dimensional field theories, labeled by the momentum direction of ϕ.

The reader will recall our discussion of an infinite number of $1+1$ dimensional field theories of chiral fermions in our discussion of Fermi liquid theory associated with (18.5).

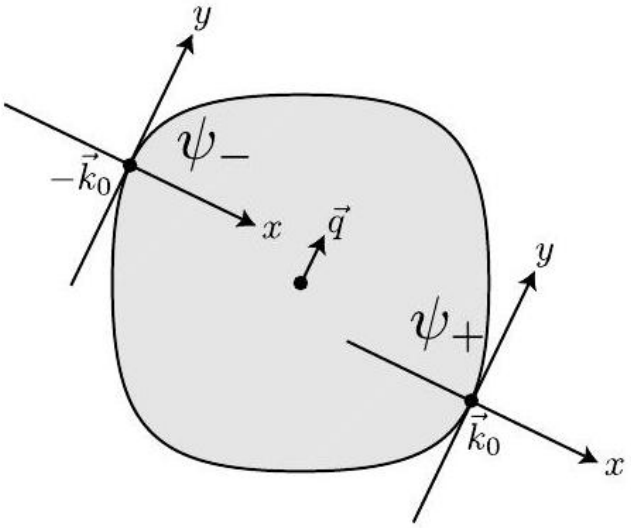


Fig. 18.9
A ϕ fluctuation at wavevector $\vec{q}$ couples most efficiently to the fermions $\psi_{\pm}$near the Fermi surface points $\pm\vec{k}_0$.

A crucial difference here is that we have an infinite number of 2+1 dimensional field theories: this is needed because, as discussed above, the dominant scattering processes for the fermions are tangent to the Fermi surface. The present description necessarily induces a redundant description: however, by a simple generalization of the arguments in Section 18.1.1, we see that the redundant description is consistent.

So let us focus on a given direction $\vec{q}$ of the momentum carried by ϕ and derive the associated critical theory, as illustrated in Fig. 18.9. Such a ϕ field couples most strongly to fermions near two points on the Fermi surface: those at $\vec{k}_0$ and at $-\vec{k}_0$. We generalize (18.6) by introducing two fermionic fields $\psi_{\pm a}$ by

$$\psi_{+a}(\vec{k}) = c_{\vec{k}_0+\vec{k},a}, \quad \psi_{-a}(\vec{k}) = c_{-\vec{k}_0+\vec{k},a} \tag{18.48}$$

We allow the spin index a to extend over the N values: the physical case is $N = 2$, but the large- N expansion provides a useful computational tool.

Now we expand all terms in $\mathcal{S}_c + \mathcal{S}_\phi + \mathcal{S}_{c\phi}$ (defined in (18.1), (18.31), and (18.32)) in spatial and temporal gradients. Using the coordinate system illustrated in Fig. 18.9, performing appropriate rescaling of coordinates, and dropping terms which can later be easily shown to be irrelevant, we obtain the $2 + 1$ dimensional Lagrangian

$$\begin{aligned}\mathcal{L} =& \psi^\dagger_{+a}\left(\zeta\frac{\partial}{\partial\tau} - i\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_{+a} + \psi^\dagger_{-a}\left(\zeta\frac{\partial}{\partial\tau} + i\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_{-a} \\ & - \lambda\phi\left(\psi^\dagger_{+a}\psi_{+a} + \psi^\dagger_{-a}\psi_{-a}\right) + \frac{N}{2}\left(\partial_y\phi\right)^2 + \frac{Nr}{2}\phi^2.\end{aligned} \tag{18.49}$$

Here ζ, λ, and r are coupling constants, with r the tuning parameter across the transition; we will see that all couplings apart from r can be scaled away or set equal to unity.

A first crucial property of $\mathcal{L}$ is that it continues to have fermion Green's functions with singularities on the original Fermi surface, as established in Section 18.1.1. This follows from generalizing the symmetry (18.30) to

$$\phi(x, y) \to \phi(x, y + \theta x), \quad \psi_s(x, y) \to e^{-is\left(\frac{\theta}{2}y + \frac{\theta^2}{4}x\right)}\psi_s(x, y + \theta x) \tag{18.50}$$

where θ is now one-dimensional and $s = \pm$. This is an emergent symmetry of $\mathcal{L}$ for arbitrary shapes of the Fermi surface. An immediate consequence of (18.50) is that (18.29) is obeyed by both $\psi_\pm$, so that all singularities slide without change along the Fermi surface.

Furthermore, the ϕ Green's function, D, obeys

$$\left\langle\left|\phi(q, \omega)\right|^2\right\rangle \equiv D\left(q_x, q_y, \omega\right) = D\left(q_y, \omega\right) \tag{18.51}$$

indicating that no singular q_x dependence of ϕ is generated by the theory $\mathcal{L}$. As in Section 18.1.1, the symmetries in (18.50) also help establish the consistency of our description in terms of an infinite number of $2 + 1$ dimensional field theories.

Scaling theory

We now generalize the scaling analysis of Section 18.2.2 to the continuum field theory $\mathcal{L}$. Because $\mathcal{L}$ is strongly coupled, we have to allow for anomalous dimensions at all stages.

As before we choose

$$\dim[y] = -1, \quad \dim[x] = -2 \tag{18.52}$$

The invariance in (18.29) implies that no anomalous dimension appears in the relative scaling of x and y. However, we do have to allow for an anomalous dimension in time, and so keep the rescaling of the temporal coordinate general:

$$\dim[\tau] = -z \tag{18.53}$$

Note that the dynamic critical exponent z is defined relative to the spatial coordinate y tangent to the Fermi surface (other investigators sometimes define it relative to the coordinate x normal to the Fermi surface, leading to a difference by a factor of 2). We define the engineering dimensions of the fields so that coefficients of the y derivatives remain constant. Allowing for anomalous dimensions η_ϕ and η_ψ from loop effects, we have

$$\dim[\phi] = (1 + z + \eta_\phi)/2, \quad \dim[\psi] = (1 + z + \eta_\psi)/2. \tag{18.54}$$

Using these transformations, we can examine the scaling dimensions of the couplings in $\mathcal{L}$ at tree level

$$\dim[\zeta] = 2 - z - \eta_\psi, \quad \dim[\lambda] = (3 - z - \eta_\phi - 2\eta_\psi)/2. \tag{18.55}$$

We have seen from our low-order loop computations in Sections 18.2.1 and 18.2.2 that $z = 3$. Assuming that the anomalous dimensions η_ϕ and η_ψ are small, we see that the coupling ζ is strongly irrelevant. Thus we can send $\zeta \to 0$ in all our computations. However, we do not set $\zeta = 0$ at the outset, because the temporal derivative term is needed to define the proper analytic structure of the frequency loop integrals [292].

Also note that these estimates of the scaling dimensions imply $\dim[\lambda] \approx 0$. Thus the fermion and order parameter fluctuations remain strongly coupled at all scales in $d = 2$, as we anticipated in Section 18.2.2. Conversely, we can also say that the requirement of working in a theory with fixed λ implies that $z \approx 3$; this circumvents the appeal to loop computations for taking the $\zeta \to 0$ limit. With a near zero scaling dimension for λ, we cannot expand perturbatively in powers of λ. This feature was also found in Section 17.4.

Moving beyond tree-level considerations, we note that another Ward identity obeyed by the theory $\mathcal{L}$ allows us to fix the scaling dimension of ϕ exactly. This Ward identity is linked to the fact that ϕ appears in the Yukawa coupling like the x component of a gauge field coupled to the fermions [333]. The usual arguments associated with gauge invariance then imply that $\dim[\phi] = 2$ (the same as the scaling dimension of ∂_x), and that we can work in a theory in which the "gauge coupling" λ is set equal to unity at all scales. Note that with this scaling dimension, we have the exact relation

$$\eta_\phi = 3 - z \tag{18.56}$$

Note also that (18.54) now implies that $\dim[\lambda] = \eta_\psi$ at tree level, which is the same as the tree-level transformation of the spatial derivative terms. The latter terms have been set equal to unity by rescaling the fermion field, and so it is also consistent to set $\lambda = 1$ from now on.

We reach the remarkable conclusion that at the critical point $r = r_c$, $\mathcal{L}$ is independent of all coupling constants. The only parameter left is N, and we have no choice but to expand correlators in powers of $1/N$. The characterization of the critical behavior only requires computations of the exponents z and η_ψ, and associated scaling functions.

We can combine all the above results into scaling forms for the ϕ and Ψ Green's functions at the quantum critical point at $T = 0$. These are, respectively

$$D^{-1}(q_x, q_y, \omega) = q_y^{z-1} \mathcal{F}_D\left(\frac{\omega}{q_y^z}\right) \tag{18.57}$$

$$G_+^{-1}(q_x, q_y, \omega) = \left(q_x + q_y^2\right)^{1-\eta_\psi/2} \mathcal{F}_G\left(\frac{\omega}{\left(q_x + q_y^2\right)^{z/2}}\right) \tag{18.58}$$

where $\mathcal{F}_D$ and $\mathcal{F}_G$ are nontrivial scaling functions. Note that the second scaling form shows that the singularity of the fermion Green's function in momentum space is invariant along the Fermi surface, and depends only upon the distance from the Fermi surface.

We have come as far as possible by symmetry and scaling analyses alone on $\mathcal{L}$. Further results require specific computations of loop corrections, and these can only be carried out within the context of the $1/N$ expansion. At leading order, the $1/N$ expansion reproduces the results in Section 18.2.2. It is important to note that in the notation of the present section, the results of Section 18.2.2 for D and the fermion self-energy turn out to be independent of ζ. Although ζ appears at intermediate stages, it cancels out in the final result: the reader is urged to verify this crucial feature of the theory. Consequently there is no problem in taking the

$\zeta \to 0$ limit. Higher order computations are involved, and raise numerous complicated issues we do not wish to enter into here: we refer the reader to [292,333]. It was found that $z = 3$ was preserved up to three loops, but a nonzero value for η_ψ did appear at three-loop order.

21.3.3 18.3 Spin density wave order

We now turn to the second major class of symmetry breaking transitions of Fermi liquids: those involving an order parameter which is spatially modulated and so breaks translational symmetry. As a canonical example of such a transition we consider spin density wave (SDW) ordering in the Hamiltonian (17.1) describing a single band on the square lattice, which was motivated by the physics of the cuprate superconductors. However, our methods and results are easily extended to other types of ordering with spatial modulations.

We have already met the analog of spin density wave ordering in insulating antiferromagnets. In that context it was referred to as Néel ordering, and characterized by the order parameter $\mathbf{n}$ of the O(3) quantum rotor model: we discussed this in Section 1.4.3 on spin-ladder models, and consider the square lattice in more detail in Section 19.3. In the continuum soft-spin limit, such ordering was described by the three-component real field ϕ_α whose fluctuations were controlled by the action $\mathcal{S}_\phi$ in (2.11). The field ϕ_α will remain the order parameter for SDW ordering in a metal being considered here, and its action $\mathcal{S}_\phi$ will be an important ingredient in our theory.

As in Section 18.2, apart from the order parameter, we also have to consider the fermionic excitations near the Fermi surface, and these are described as before by $\mathcal{S}_c$ in (18.1).

Finally we need to couple the c_{ka} fermions to the SDW order ϕ_α. The two-sublattice Néel order on the square lattice carries momentum $\vec{K} = (\pi, \pi)$, and we can consider a general $\vec{K}$ which leads to two-sublattice SDW ordering. Other values of $\vec{K}$ lead to complex order parameter fields (rather than the real case we considered), but we will not consider this relatively straightforward generalization. Translational invariance implies that ϕ_α scatters the fermions with momentum $\vec{K}$, and so the natural generalization of the fermion-boson coupling in (18.32) is

$$\mathcal{S}_{c\phi} = \int d\tau \int \frac{d^d k d^d q}{(2\pi)^{2d}} \phi_\alpha(q) \sigma^\alpha_{ab} c^\dagger_{k+K+q,a} c_{kb} + \text{ c.c.} \tag{18.59}$$

where q is a small momentum associated with a long-wavelength SDW fluctuation, while the integral over the momentum $\vec{k}$ extends over the entire Brillouin zone.

Our complete theory for the SDW transition is $\mathcal{S}_c + \mathcal{S}_\phi + \mathcal{S}_{c\phi}$ in (18.1), (2.11), and (18.59). This forms the basis of the discussion in the remainder of this section.

18.3.1 Mean-field theory

The theory has two phases: the ordinary Fermi liquid with $\langle \phi_\alpha \rangle = 0$ and Fermi surface as in Fig. 18.1, and the SDW state with $\langle \phi_\alpha \rangle \neq 0$. We describe here the configuration of the Fermi surface in the SDW state. We replace ϕ_α by its expectation value $\langle \phi_\alpha \rangle = (0, 0, \phi)$; by rotational symmetry we can take the SDW order in the z direction without loss of generality. Now $\mathcal{S}_c + \mathcal{S}_{c\phi}$ is a bilinear in the fermions and can be diagonalized to yield a fermion band structure. The fermion Hamiltonian takes the form of a 2×2 matrix coupling together c_{ka} and $c_{k+K,a}$. Diagonalizing this matrix leads to the single fermion energy eigenvalues

$$E_k = \frac{\varepsilon_k + \varepsilon_{k+K}}{2} \pm \left(\left(\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_{k+K}}{2} \right)^2 + \phi^2 \right)^{1/2} \tag{18.60}$$

We now have to occupy the lowest energy bands in this band structure, and deduce the configuration of the Fermi surface. Such a solution is illustrated in Fig 18.10 for the case

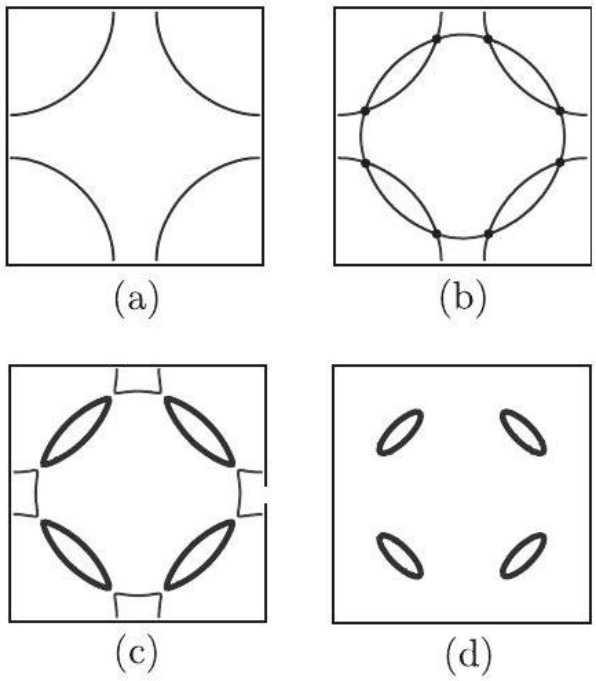


Fig. 18.10 The transformation of the Fermi surface of cuprates by SDW order [432]. (a) Fermi surface without SDW order, as in Fig. 18.1. (b) The original Fermi surface along with the Fermi surface shifted by wavevector (π, π). These intersect at the hot spots shown by the filled circles. (c) With the onset of a nonzero spin density wave order with $\langle \phi_\alpha \rangle \neq 0$, gaps open at the hot spots leading to electron (thin lines) and hole (thick lines) pockets. (d) With increasing $|\langle \phi_\alpha \rangle|$ the electron pockets shrink to zero for the hole-doped case, leaving only hole pockets. In the electron-doped case, the hole pockets shrink to zero, leaving only electron pockets (this is not shown). Finally, in the half-filled case, the electron and hole pockets shrink to zero simultaneously.

of $\vec{K} = (\pi, \pi)$ ordering in cuprate superconductors [432]. A key feature is that the original "large" Fermi surface splits into "small" electron and hole pockets upon the onset of SDW order: this is also a generic property of SDW ordering on other lattices.

18.3.2 Continuum theory

We now wish to develop a continuum theory for the quantum critical point for the onset of SDW order, which is accompanied by a change from a large Fermi surface to small pockets, as indicated in Fig. 18.10. The general strategy is similar to that in Section 18.2, although there are key differences which we highlight below.

An important and new concept here is that of a "hot" manifold on the Fermi surface. As in Section 18.2, we expect the boson-fermion coupling to be most efficient if it scatters fermions between nearly degenerate low-energy states. Let us pick a point $\vec{k}_1$ on the Fermi surface, where the fermion has zero energy: this is described by a d-dimensional vector upon which we impose one constraint to place it on the Fermi surface. Now the ϕ_α field will scatter this fermion to the point $\vec{k}_2 = \vec{k}_1 + K$. We require that $\vec{k}_2$ is also on the Fermi surface, to ensure that the final fermion state has zero energy: this places a second constraint on $\vec{k}_2$. The solution of these constraints yields a pair of ($d-2$)-dimensional manifolds specifying the allowed values of $\vec{k}_1$ and $\vec{k}_2$: these are the "hot" manifolds. In $d = 2$, they become the "hot spots" shown in Fig. 18.10 for the cuprate case.

We take the continuum limit by focusing on one generic point on the hot manifold, say $\vec{k}_1$. Then its partner, $\vec{k}_2 = \vec{k}_1 + \vec{K}$ will also be on the hot manifold. We focus on the patches of the Fermi surface near these points. There are several other pairs of patches in the Brillouin zone, as is clear from Fig. 18.10: these are described by parallel theories

which we will not discuss explicitly. Within a given pair of Fermi surface patches, our results do not depend upon the specific choices of $\vec{k}_{1,2}$ on the hot manifold: this is evident from our

continuum theory below, and does not require a proof which is the analog of Section 18.1.1.

Near $\vec{k}_1$ and $\vec{k}_2$, we define continuum fields $\psi_{1,2}$, as in (18.48)

$$\psi_{1a}(\vec{k}) = c_{\vec{k}_1+\vec{k},a}, \quad \psi_{2a}(\vec{k}) = c_{\vec{k}_2+\vec{k},a} \tag{18.61}$$

We insert this into (18.1) and expand in powers of k. Unlike the situation in Sections 18.1 and 18.2, it turns out here that it is sufficient to keep terms only linear in k, and the analog of (18.7) is

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_\psi = \int d\tau \int d^d x \Big[& \psi_{1a}^\dagger \left(\zeta \frac{\partial}{\partial \tau} - i \vec{v}_1 \cdot \nabla_x \right) \psi_{1a} \\ & + \psi_{2a}^\dagger \left(\zeta \frac{\partial}{\partial \tau} - i \vec{v}_2 \cdot \nabla_x \right) \psi_{2a} \Big] \end{aligned} \tag{18.62}$$

Here $\vec{v}_1 = \nabla_k \varepsilon_k|_{k_1}$ is the Fermi velocity at $\vec{k}_1$, and similarly for $\vec{v}_2$. We have inserted factors of ζ in front of the temporal derivatives by analogy with Section 18.2.2, anticipating that the temporal derivatives ultimately become irrelevant near the critical point. In the $\psi_{1,2}$ formulation, the configurations of the Fermi surfaces and hot manifolds are shown in Fig. 18.11. The Fermi surface of the ψ_1 fermions is defined by $\vec{v}_1 \cdot \vec{k} = 0$, and the Fermi surface of the ψ_2 fermions is defined by $\vec{v}_2 \cdot \vec{k} = 0$. Finally, the hot manifold is defined by the $\vec{k}$ which satisfy both these conditions. We assume here and below that $\vec{v}_1$ and $\vec{v}_2$ are not collinear: the collinear case corresponds to the "nesting" of the Fermi surfaces, and we do not consider that here.

It is now a simple matter to take the continuum limit of the boson-fermion coupling in (18.59). Including the important terms in $\mathcal{S}_\phi$ in (2.11), we obtain

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{\psi\phi} = \int d^d x \int d\tau \Big[& \frac{1}{2} \left(\nabla_x \phi_\alpha \right)^2 + \frac{r}{2} \phi_\alpha^2 + \frac{u}{4} \left(\phi_\alpha^2 \right)^2 \\ & + \lambda \phi_\alpha \sigma_{ab}^\alpha \left(\psi_{1a}^\dagger \psi_{2b} + \psi_{2a}^\dagger \psi_{1b} \right) \Big] . \end{aligned} \tag{18.63}$$

Here we have omitted the temporal gradient term in ϕ_α because it later turns out to be irrelevant.

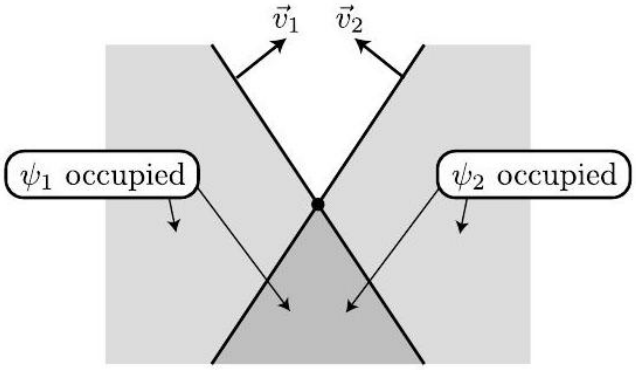


Fig. 18.11 Fermi surfaces of ψ_1 and ψ_2 fermions in the plane defined by the Fermi velocities $\vec{v}_1$ and $\vec{v}_2$. The Fermi surfaces are $(d-1)$-dimensional, and are indicated by the full lines. The $(d-2)$-dimensional "hot manifold" intersects this plane at the filled circle at the origin.

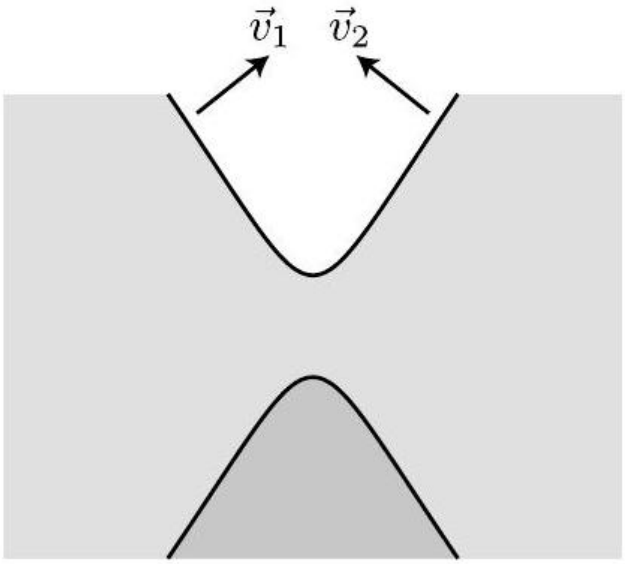


Fig. 18.12 Modification of the Fermi surfaces in Fig. 18.11 by SDW order with $\langle \phi_\alpha \rangle \neq 0$. The full lines are the Fermi surfaces, and the white, light shaded, and dark shaded regions denote momenta where 0,1 , and 2 of the bands in (18.60) are occupied. The upper and lower lines are boundaries of hole and electron pockets, respectively. There are eight instances of such Fermi surface configurations in Fig. 18.10c, centered on the eight hotspots.

The remaining analysis of this section works with the continuum theory of bosons and fermions defined by $\mathcal{S}_\psi + \mathcal{S}_{\psi\phi}$ defined in (18.62) and (18.63). Our steps in the following subsection closely parallel those for the Ising-nematic case in Section 18.2.

We begin by noting the Fermi surface change in the SDW phase of $\mathcal{S}_\psi + \mathcal{S}_{\psi\phi}$. Setting $\phi_\alpha = (0, 0, \phi)$, and diagonalizing the $\psi_{1,2}$ spectrum, it is a simple matter to show that the Fermi surfaces in Fig. 18.11 are modified to those in Fig. 18.12.

18.3.3 Hertz theory

As in Section 18.2.1, the Hertz theory for the SDW order ϕ_α is obtained by integrating out the $\psi_{1,2}$ fermions from $\mathcal{S}_\psi + \mathcal{S}_{\psi\phi}$ in (18.62) and (18.63).

Again, the most important contribution is the coefficient of the ϕ_α^2 term, which is given by the fermion polarizability in Fig. 18.7. Here the explicit expression for the polarizability maps from (18.17) to

$$\Pi\left(q, \omega_n\right) = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \int \frac{d\epsilon_n}{2\pi} \frac{1}{\left[-i\zeta\left(\epsilon_n + \omega_n\right) + \vec{v}_1 \cdot \left(\vec{k} + \vec{q}\right)\right]\left[-i\zeta\epsilon_n + \vec{v}_2 \cdot \vec{k}\right]} \tag{18.64}$$

We define oblique coordinates $p_1 = \vec{v}_1 \cdot \vec{k}$ and $p_2 = \vec{v}_2 \cdot \vec{k}$. It is then clear that the integrand in (18.64) is independent of the ($d-2$) transverse momenta, whose integral yields an overall factor Λ^{d-2} (in $d = 2$ this factor is precisely 1). Also, by shifting the integral over k_1 we note that the integral is independent of q. So we have

$$\Pi\left(q, \omega_n\right) = \frac{\Lambda^{d-2}}{\left|\vec{v}_1 \times \vec{v}_2\right|} \int \frac{dp_1 dp_2 d\epsilon_n}{8\pi^3} \frac{1}{\left[-i\zeta\left(\epsilon_n + \omega_n\right) + p_1\right]\left[-i\zeta\epsilon_n + p_2\right]} \tag{18.65}$$

Next, we evaluate the frequency integral to obtain

$$\begin{aligned} \Pi\left(q, \omega_n\right) &= \frac{\Lambda^{d-2}}{\zeta\left|\vec{v}_1 \times \vec{v}_2\right|} \int \frac{dp_1 dp_2}{4\pi^2} \frac{\left[\operatorname{sgn}\left(p_2\right) - \operatorname{sgn}\left(p_1\right)\right]}{-i\zeta\omega_n + p_1 - p_2} \\ &= -\frac{\left|\omega_n\right| \Lambda^{d-2}}{4\pi\left|\vec{v}_1 \times \vec{v}_2\right|} \end{aligned} \tag{18.66}$$

In the last step, we have dropped a frequency-independent, cutoff-dependent constant, which can be absorbed into a redefinition of r. Note also that the factor of ζ has cancelled.

Inserting this fermion polarizability in the effective action for ϕ_α, we obtain the Hertz action for the SDW transition; here (18.33) is replaced by

$$\mathcal{S}_H = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} T \sum_{\omega_n} \frac{1}{2} \left[k^2 + \gamma \left| \omega_n \right| + r \right] \left| \phi_\alpha \left(k, \omega_n \right) \right|^2 + \frac{u}{24} \int d^d x d\tau \left(\phi_\alpha^2 (x, \tau) \right)^2 \tag{18.67}$$

The main difference from (18.33) is that the $|\omega_n| / |k|$ has been replaced by a $|\omega_n|$: this is a direct consequence of the Fermi surface structure in Fig. 18.11, which leads to a density of states of particle-hole excitations which are linear in energy, and independent of momentum.

The subsequent analysis of the above Hertz action proceeds just as in (18.34) and (18.35), but now with dynamic exponent $z = 2$. Again, this exponent characterizes the frequency scale $\omega \sim k^2$ emerging from a comparison of the first two terms in (18.67). Now we see that the Gaussian fixed point of (18.67) is stable for $d > 2$.

Just as in Section 18.2, we see below that the Hertz approach is essentially correct in $d = 3$, but that it fails in the physically important case of $d = 2$, and not just by a marginal correction. The key to this is an examination of the fermion spectrum and the RG flow of the fermion-boson coupling, to which we turn in Section 18.3.4.

18.3.4 Fate of the fermions

We proceed just as in Section 18.2.2. With the scaling dimensions of space-time and ϕ as in (18.34) with $z = 2$, the action $\mathcal{S}_\psi$ in (18.62) implies the tree-level rescaling

$$\dim[\psi] = (d+1)/2, \quad \dim[\zeta] = -1 \tag{18.68}$$

Thus, just as in Sections 18.2.2 and 18.2.3, ζ is irrelevant, and can eventually be sent to 0 . Finally, evaluating the scaling dimension of the λ term in $\mathcal{S}_{\psi\phi}$ in (18.63), we obtain the same result as in (18.41), namely

$$\dim[\lambda] = \frac{(2-d)}{2} \tag{18.69}$$

The conclusions then are the same as in Section 18.2.2: a perturbative theory in λ, in the Hertz/RPA approach is valid in $d = 3$, but requires a new formulation in terms of a fixed λ theory in $d = 2$.

The remaining analysis in this subsection tracks that below (18.41) in Section 18.2.2. The perturbative estimate for the fermion damping on the hot manifold is given by (18.42). Using the values here, $\dim[\Sigma] = 1$ and $\dim[\omega] = 2$, we obtain instead of (18.43) that

$$p = \frac{d-1}{2} \tag{18.70}$$

In $d = 3$, this has the same value as in (18.43), and so the conclusions are the same.

In $d = 2$, we obtain non-Fermi liquid behavior at the hot spots with $\mathrm{Im}\,\Sigma \sim \sqrt{\omega}$. We verify this result by explicitly computing the value of the fermion damping from the graph in Fig. 18.8. At zero momentum for the ψ_1 fermion we have, instead of (18.45),

$$\Sigma_1 \left(0, \omega_n \right) = \lambda^2 \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \int \frac{d\epsilon_n}{2\pi} \frac{1}{\left[q^2 + \gamma \left| \epsilon_n \right| \right] \left[-i\zeta \left(\epsilon_n + \omega_n \right) + \vec{v}_2 \cdot \vec{q} \right]} \tag{18.71}$$

We first perform the integral over the $\vec{q}$ direction parallel to $\vec{v}_2$, while ignoring the subdominant dependence on this momentum in the boson propagator. The dependence on ζ immediately disappears, and yields in place of (18.46),

$$\Sigma_1(0,\omega_n) = i\frac{\lambda^2}{|v_2|}\int\frac{d^{d-1}q}{(2\pi)^{d-1}}\int\frac{d\epsilon_n}{2\pi}\frac{\mathrm{sgn}(\epsilon_n+\omega_n)}{|q|^2+\gamma|\epsilon_n|}$$
$$= i\frac{\lambda^2}{\pi|v_2|\gamma}\mathrm{sgn}(\omega_n)\int\frac{d^{d-1}q}{(2\pi)^{d-1}}\ln\left(\frac{|q|^2+\gamma|\omega_n|}{|q|^2}\right) \tag{18.72}$$

Again, evaluation of the q integral yields results in agreement with the scaling estimate (18.70). Specifically, in $d=2$, (18.72) evaluates to

$$\Sigma_1(0,\omega) = i\frac{\lambda^2}{\pi|v_2|\sqrt{\gamma}}\mathrm{sgn}(\omega_n)\sqrt{|\omega_n|},\quad d=2 \tag{18.73}$$

as expected from (18.70).

18.3.5 Critical theory in $d=2$

With the conclusion of Section 18.3.4 that the Hertz theory only applies for $d=3$, let us turn to the strong-coupling dynamics in $d=2$. Following Section 18.2.3, we need to understand the renormalization structure of the underlying theory of fermions and bosons, without an integration of the fermionic modes.

In the present case, the needed critical theory in $d=2$ was already formulated in Section 18.3.2. It is defined by $\mathcal{S}_\psi+\mathcal{S}_{\psi\phi}$ in (18.62) and (18.63).

We formulate the RG with the same spacetime rescalings used in Section 18.3.3:

$$\dim[x]=-1,\quad \dim[\tau]=-2 \tag{18.74}$$

Note that we do not allow an anomalous dimension in the rescaling of τ. This does not mean that we necessarily have dynamic exponent $z=2$. We allow the Fermi velocities $\vec{v}_1$ and $\vec{v}_2$ to flow under the RG, and a nontrivial z will arise from the nature of their flow to large scales. It is convenient to use such a formulation because the scaling of the fermion spectrum depends sensitively on the direction in momentum space, and the shape of the Fermi surface also evolves.

We do, however, have to allow for anomalous dimensions in the field rescalings, which become

$$\dim[\phi]=(2+\eta_\phi)/2,\quad \dim[\psi]=(3+\eta_\psi)/2. \tag{18.75}$$

Contributions to these anomalous dimensions do arise from loop fluctuation contributions.

Next, as in (18.55), we have the tree-level rescalings of the couplings associated with the fermions:

$$\dim[\zeta]=-1-\eta_\psi,\quad \dim[\lambda]=-(\eta_\phi+2\eta_\psi)/2 \tag{18.76}$$

We reach the same conclusions from these results that we did in Section 18.2.3. We can safely assume that $\zeta=0^+$, and use this value in loop computations. With the absence of the ζ term, we can choose the fermion field scale renormalization so that the theory maintains $\lambda=1$. Thus, there is a strong fermion-boson coupling at all scales, and no independent renormalization group flow for λ.

The task before us is now clear, in principle. We have to evaluate higher loop diagrams and so determine the RG flow of the couplings $\vec{v}_1,\vec{v}_2,r$, and u, and the anomalous dimensions η_ϕ and η_ψ. Note that the boson damping coefficient γ in the Hertz action (18.67) does not appear as an independent coupling. In reality, it is a parameter in the boson spectral function, and its value is pinned to the underlying couplings via (18.66); it is reassuring that the value in (18.66) has no nonuniversal cutoff dependence in $d=2$.

The evaluation of these higher loop diagrams is very involved, and the reader is referred to [1 − 3, 334] for further details. These papers describe the rather complex structure of the dynamic response of the fermions and the bosons near the quantum critical point. Here we focus on just one striking aspect: the shape of the Fermi surface. This is determined by the flow of the velocities near the critical point. Let us write the velocities as

$$\vec{v}_1 = (v_x, v_y)\,, \quad \vec{v}_2 = (-v_x, v_y) \tag{18.77}$$

Then to two-loop order, the RG flow of the velocity ratio is given by

$$\frac{d\alpha}{d\ell} = -\frac{12}{\pi n}\frac{\alpha^2}{\alpha^2+1}, \quad \alpha \equiv \frac{v_y}{v_x} \tag{18.78}$$

in a model with n pairs of hot spots (the Fermi surface in Fig. 18.10 has $n = 4$). Integrating (18.78), we observe that α scales logarithmically to zero with momentum scale (this is similar to the logarithmic flow of the velocity ratio found in Section 17.4 for a transition in a d-wave superconductor). We can use the distance from the hot spot to set the momentum scale. The location of the ψ_1 Fermi surface is given by $\vec{v}_1 \cdot \vec{k} = 0$, or $k_y = -v_x k_x / v_y = -k_x/\alpha$. Evaluating α at the scale k_x, we find the Fermi surfaces of the $\psi_{1,2}$ at

$$k_y = \pm\frac{12}{\pi n} k_x \log\left(1/\left|k_x\right|\right) \tag{18.79}$$

Such Fermi surfaces are sketched in Fig. 18.13.

21.3.4 18.4 Nonzero temperature crossovers

We limit our discussion of the nonzero temperature crossovers to the Hertz theory for the spin density wave transition in (18.67).

Here it is useful to note that the only difference between $\mathcal{S}_H$ and the dilute Bose gas model analyzed in Section 16.3 is that $\mathcal{S}_H$ contains a $|\omega_n|$ frequency dependence in the

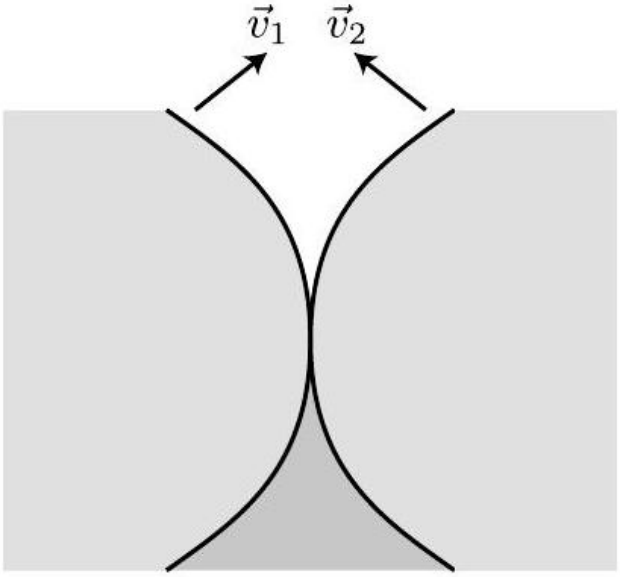


Fig. 18.13 Modification of the Fermi surfaces in Fig. 18.11 at the SDW quantum critical point. As in Figs. 18.11 and 18.12, the full lines are the Fermi surfaces, and the white, light shaded, and dark shaded regions denote momenta where 0,1 , and 2 of the bands in (18.60) are occupied. The equations of the Fermi surfaces are given in (18.79).

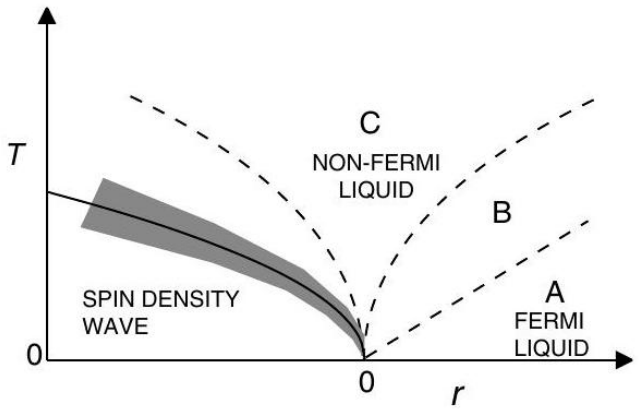


Fig. 18.14 Phase diagram of a Fermi liquid undergoing an instability to a spin density wave state for $2 \leq d \leq 4$. The regimes A, B, and C and their crossover boundaries are described in the text. Compare to Fig. 16.4 for the dilute Bose gas.

quadratic term, while the Bose gas had $-i\omega_n$. Consequently we can map the techniques and computations of the Bose gas theory to the present situation. The computation of the $T > 0$ crossovers is essentially identical to that in Section 16.3.2 and leads to the phase diagram shown in Fig. 18.14 [336], which is very similar to Fig. 16.4. We integrate out the $\omega_n \neq 0$ modes and obtain an effective action for the static modes, which takes the form $\mathcal{S}_{\phi,\,\mathrm{eff}}$ in (14.16) and is characterized by the couplings R and U. To leading order in u we have $U = u$, while for R we have (analogous to (14.17), (14.18), and (16.62)):

$$R = r + u\left(\frac{N+2}{6}\right)\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\left(T\sum_{\omega_n\neq 0}\frac{1}{\gamma\,|\omega_n| + k^2 + r} + \frac{T}{k^2} - \int\frac{d\omega}{2\pi}\frac{1}{\gamma|\omega| + k^2}\right) \tag{18.80}$$

The next step is the mathematical one of evaluating the frequency and momentum sums and integrals in (18.80). The main subtlety, as in (14.31), is that while the result does depend upon a large momentum cutoff Λ, the divergent momentum integral can be separated out into a T-independent term. The remaining momentum integrals are convergent in the ultraviolet, and we can safely set $\Lambda \to \infty$ in them at the cost of ignoring some uninteresting and noncritical dependence on T. We show a few intermediate steps on how this separation is performed. The basic idea, as discussed below (11.47), is to subtract from

each frequency summation the frequency integral of precisely the same quantity. In this manner we manipulate R into the form

$$R = r + u\left(\frac{N+2}{6}\right)[R_1 + R_2 + R_3] \tag{18.81}$$

with

$$\begin{aligned}
R_1 &= \int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\left(T\sum_{\omega_n}\frac{1}{\gamma\,|\omega_n| + k^2 + r} - \int\frac{d\omega}{2\pi}\frac{1}{\gamma|\omega| + k^2 + r}\right),\\
R_2 &= -T\int\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\left(\frac{1}{k^2+r} - \frac{1}{k^2}\right),\\
R_3 &= \int^{\Lambda}\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\int\frac{d\omega}{2\pi}\left(\frac{1}{\gamma|\omega| + k^2 + r} - \frac{1}{\gamma|\omega| + k^2}\right).
\end{aligned} \tag{18.82}$$

It is easy to check that R_1 and R_2 are convergent at large momenta and that all of the cutoff dependence has been isolated in the T-independent term R_3. As discussed below (14.31), we can remove this cutoff dependence by adding and subtracting $r/\left(\gamma|\omega| + k^2\right)^2$ to the integrand in R_3. This yields a cutoff dependence term $\sim r\Lambda^{d-2}$. Note that this cutoff dependence is a smooth linear function of r and so does not affect the remaining universal singular part. After evaluating the terms in (18.82), we can write the final result for R in the scaling form analogous to (14.32) and (16.64):

$$R = r\left(1 - c_2 u \Lambda^{d-2}\right) + \frac{u}{\gamma}(\gamma T)^{d/2}\left(\frac{N+2}{6}\right) L\left(\frac{r}{\gamma T}\right), \tag{18.83}$$

where the universal scaling function $L(y)$ is given by

$$L(y) = \frac{1}{\pi}\int \frac{d^d k}{(2\pi)^d}\left[\ln\left(\frac{k^2}{2\pi}\right) - \psi\left(1 + \frac{k^2+y}{2\pi}\right) + \frac{\pi+y}{k^2}\right] \tag{18.84}$$

where ψ is the digamma function. We point out the now familiar property of all such crossover functions: it is analytic at $y = r/\gamma T = 0$, reflecting the absence of any thermodynamic singularity at $r = 0, T > 0$ (see Fig. 18.14). From (18.84) it is easily seen that $L(y)$ is analytic for $y > -2\pi$; the singularity at $y = -2\pi$ is of no physical consequence as it is within the ordered phase.

Knowing the values of R and U, we can work out the predictions for physical observables. The expression for the order parameter correlations, correct for small u, is (compare (14.34) and (16.67))

$$\left\langle |\phi_\alpha(k,\omega)|^2 \right\rangle = \frac{1}{-i\omega + k^2 + \xi^{-2}} \tag{18.85}$$

where from (14.19) and (14.5) we have (compare (16.68))

$$\xi^{-2} = R - Tu\left(\frac{N+2}{6}\right)\frac{2\Gamma((4-d)/2)}{(d-2)(4\pi)^{d/2}} R^{(d-2)/2}. \tag{18.86}$$

As in (16.70) we can compute the free energy density and obtain

$$\mathcal{F}(T,r) = \frac{TN}{2}\int \frac{d^d k}{(2\pi)^d}\left[\sum_{\omega_n} \ln\left(\gamma\,|\omega_n| + k^2 + r\right) + \ln\left(\frac{k^2+\xi^{-2}}{k^2+r}\right)\right], \tag{18.87}$$

where the numerator of the second logarithm is the contribution of the $\omega_n = 0$ modes, while the remainder come from the $\omega_n \neq 0$ modes. Note that, for $T > 0$, the expression (18.87) has no singularity at $r = 0$. This is as expected from the absence of a thermodynamic singularity in the middle of region C in Fig. 18.14. It is advantageous to subtract out the free energy of the system at the critical point $r = 0, T = 0$ from the above (this was simply 0 for the dilute Bose gas) and evaluate $\Delta\mathcal{F} \equiv \mathcal{F}(T,r) - \mathcal{F}(0,0)$; for this we get

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{F} = &\frac{TN}{2}\int^{\Lambda} \frac{d^d k}{(2\pi)^d}\left[-\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{d\Omega}{(e^{\Omega/T}-1)} \tan^{-1}\left(\frac{\gamma\Omega}{k^2+r}\right)\right. \\ &\left. + \frac{k^2\ln(k^2) - (k^2+r)\ln(k^2+r)}{\pi\gamma} + \ln\left(\frac{k^2+\xi^{-2}}{k^2+r}\right)\right] + \cdots,\end{aligned} \tag{18.88}$$

where we have omitted background terms that are T independent and only depend upon positive integer powers of r. The momentum integral has a remaining cutoff dependence that cannot be removed and does affect the singular T and r dependence. This is a consequence of being above the upper-critical dimension.

We discuss the implications of the above results for the order parameter susceptibility; thermodynamic properties follow from results such as (18.88) and more explicit results are available in the literature [236, 432, 558]. In the low- T "Fermi liquid" region A in Fig. 18.14, defined by $T \ll r/\gamma$, the susceptibility is given by (18.85); by evaluating the large- y limit of (18.84) and inserting into (18.83) and (18.86) we get for the T dependence of the correlation length

$$\xi^{-2}(T) = \xi^{-2}(T=0) + \frac{u\gamma}{r^{(4-d)/2}}\frac{(N+2)\Gamma((4-d)/2)}{36(4\pi)^{d/2}} T^2. \tag{18.89}$$

Note the characteristic T^2 dependence of a Fermi liquid. Conversely, in the high- T limit, $T \gg r/\gamma$, we take the $y \to 0$ limit of (18.84) and obtain the leading result

$$\xi^{-2}(T) = r + (\gamma T)^{d/2} \frac{(N+2)u}{6\gamma} L(0), \tag{18.90}$$

where $L(0)$ is a number. In region B of Fig. 18.14, $r \ll \gamma T \ll (\gamma r/u)^{2/d}$, the first term in (18.90) dominates, while in region C, $\gamma T \gg (\gamma |r|/u)^{2/d}$, the second T-dependent term is larger. So in the high- T region C we have $\xi \sim T^{-3/4}$, which does not agree with the naive scaling estimate $\xi \sim T^{-1/z}$. As we noted in Sections 14.2.2 and 16.3.2, this violation appears because of the presence of a dangerously irrelevant coupling u. Note also that if we insert (18.90) into (18.85), the resulting dynamic response function does not scale as a function of ω/T, and this is again because the present system is above its upper-critical dimension.

As noted earlier, the results above are analytic at $r = 0$ for $T > 0$, and so they apply also for $r < 0$. For this case the correlation length diverges at a critical value of r, and this determines the position of the phase boundary in Fig. 18.14 at $T = T_c(r)$, where to leading order in u

$$T_c(r) = \frac{1}{\gamma} \left[-\frac{6\gamma r}{(N+2)u} \right]^{2/d} \tag{18.91}$$

Finally, we note the case of $d = 2$. For the Hertz action (18.67), this case corresponds to the upper-critical dimension, and can be analyzed like the corresponding situation for the $d = 3$ quantum Ising/rotor models in Part III: logarithmic terms arise from the flow of the coupling u to zero. However, as we noted in Section 18.3.4, the Hertz model breaks down in $d = 2$ as a representation of the underlying Fermi surface and its transformation under spin density wave order. The critical theory of Section 18.3.5 has to be analyzed at $T > 0$, a problem which we shall not address here.

21.3.5 18.5 Applications and extensions

Important applications of the spin density wave to Fermi liquid transition appear in studies of the heavy fermion compounds [25,93,94,336,514]. A case that has been intensively studied is $CeCu_{6-x}Au_x$[408, 451, 492, 532], and there is also related work on $CeCu_{6-x}Ag_x$ [220]. The Cambridge group [182,255,300,321] has examined a different series of Ce compounds ($CeNi_2Ge_2$, $CePd_2Si_2$, and $CeIn_3$) and these show similar transitions under pressure, but at stoichiometric compositions at which disorder is quite small; they have reported the existence of superconductivity near the antiferromagnet/Fermi liquid quantum critical point [321]. A comprehensive study of quantum transitions involving loss of antiferromagnetic order in metallic and insulating phases of V_2O_3 has also been performed [35]. A puzzling feature of present experiments in the Ce compounds and V_2O_3 is that while thermodynamic and transport properties are in rough agreement with the theory discussed in this chapter, the dynamic neutron scattering experiments show clear scaling of the response functions as a function ω/T (where ω is the measurement frequency). Such scaling was discussed at length in Part II but is only a property of quantum critical points below their upper-critical dimension; in contrast, the theories used to explain thermodynamic measurements are above their upper-critical dimension and do not predict scaling of response functions as a function of ω/T. Resolving this inconsistency is an important direction for future work. A range of theoretical work on quantum transitions between spin density waves and Fermi liquids is reported in [258,342,350,375,407]. An interesting perspective on open questions has been given by Coleman [91], who, following [441,456,472,476,477], has sketched a scenario for a strong-coupling critical point with anomalous exponents and ω/T scaling.

We refer the reader to a separate review article [302] for a comprehensive review of the experimental situation in this vast subject.

21.4 Heisenberg spins: ferromagnets and antiferromagnets

Part II of this book deals with the magnetically ordered and quantum paramagnetic phases of models of N-component quantum rotors. In Chapter 9 we showed how the $N = 2$ rotors could be mapped onto certain boson models in the vicinity of a phase transition between a Mott insulator and a superfluid. In this chapter we consider models of Heisenberg spins: these

directly represent the spin fluctuations of physical electrons in insulators or other systems with an energy gap toward charged excitations (e.g. certain quantum Hall states). We describe the conditions under which certain models of Heisenberg spins reduce to $N = 3$ quantum rotor models, thus providing the long-promised physical motivation for studying the latter models; recall that a preview of this mapping has already appeared in Section 1.4.3. We also discuss the physical properties of Heisenberg spin models under conditions in which they do not map onto the rotor models of Part II.

We consider lattice models with the Hamiltonian

$$H_S = -\sum_{i,j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - \mathbf{H} \cdot \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i. \tag{19.1}$$

Here the magnetic field $\mathbf{H}$ is precisely the same (with no overall scale factor) as that appearing in the rotor Hamiltonian (11.1): $\mathbf{H}$ couples to a conserved total spin (or for the rotors the total angular momentum), which, as we see, commutes with the rest of the Hamiltonian. The $\hat{\mathbf{S}}_i$ are Heisenberg spin operators whose basic properties were introduced in Section 1.4.3. They satisfy the commutation relations (1.29) on each site i and act on the $2S+1$ states (1.30) of the spin S representation on each site. The J_{ij} are a set of translationally invariant exchange interactions between these sites.

We begin in Section 19.1 by showing how to set up a path integral for systems with states restricted in the manner (1.30) and (1.31) on each site. Then Section 19.2 considers the properties of ferromagnets in which all $J_{ij} > 0$, and the ground state is the fully polarized state with all spins parallel and the total spin takes its maximum possible value. The properties of antiferromagnets in which the ground state has negligible total spin are discussed in Section 19.3 - these are likely to arise when all $J_{ij} < 0$. Finally, Section 19.4 considers more complex situations with partial uniform polarization of the spins, which is accompanied by a certain "canted" order in dimensions $d > 1$.

21.4.1 19.1 Coherent state path integral

We described the coherent state path integral in general in Section 9.2, and then applied it to bosons in Section 9.2.1. An important feature of the path integral was the "Berry phase" term $b^\dagger db/d\tau$ in (9.32), which accounted for the kinematics of ordinary bosons and played an important role in the structure of the Mott insulating phases and the nature of their transitions to the superfluid. In this section we apply the same method to spin systems via "spin coherent" states. Many derivations of this path integral exist in the literature, but we follow here the approach used in [395], which has the advantage of explicitly maintaining spin rotation invariance. The reader is also referred to a collection of reprints [272] for further information on coherent states and their relationship to path integrals.

We deal in this section with a single Heisenberg spin and therefore drop the site index. In the formalism of Section 9.2, $\hat{\mathbf{S}}$ is the vector of spin operators of representation S. We construct the states $|\mathbf{N}\rangle$ explicitly below, where we choose $\mathbf{N}$ to be a unit vector with $\mathbf{N}^2 = 1$. Thus the coherent states are labeled by points on the unit sphere. With this definition, (9.21) is modified here to

$$\langle \mathbf{N}|\hat{\mathbf{S}}|\mathbf{N}\rangle = S\mathbf{N} \tag{19.2}$$

The completeness relation (9.19) takes the form

$$\int \frac{d\mathbf{N}}{2\pi} |\mathbf{N}\rangle\langle\mathbf{N}| = 1 = \sum_{m=-S}^{S} |S,m\rangle\langle S,m| \tag{19.3}$$

where the integral of $\mathbf{N}$ is over the unit sphere. The state $|\mathbf{N}\rangle$ is almost like a classical spin of length S pointing in the $\mathbf{N}$ direction; indeed, the spin-coherent states are the minimum uncertainty states localized as much in the $\mathbf{N}$ direction as the principles of quantum mechanics will allow, and in the large- S limit, $|\mathbf{N}\rangle$ reduces to a classical spin in the $\mathbf{N}$ direction.

Let us now explicitly construct the spin coherent states. For $\mathbf{N} = (0,0,1)$, the state $|\mathbf{N}\rangle$ is easy to determine; we have

$$|\mathbf{N} = (0, 0, 1)\rangle = |S, m = S\rangle \equiv |\Psi_0\rangle \tag{19.4}$$

We have labeled this particular coherent state as a reference state $|\Psi_0\rangle$ as it is needed frequently in the following. It should be clear that for other values of $\mathbf{N}$ we can obtain $|\mathbf{N}\rangle$ simply by acting on $|\Psi_0\rangle$ by an operator that performs an $SU(2)$ rotation from the direction $(0, 0, 1)$ to the direction $\mathbf{N}$. In this manner we obtain the following explicit representation for the coherent state $|\mathbf{N}\rangle$:

$$|\mathbf{N}\rangle = \exp\left(z\hat{S}_+ - z^*\hat{S}_-\right)|\Psi_0\rangle \tag{19.5}$$

where the complex number z is related to the vector $\mathbf{N}$. This relationship is simplest in spherical coordinates; if we parameterize $\mathbf{N}$ as

$$\mathbf{N} = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta) \tag{19.6}$$

then

$$z = -\frac{\theta}{2}\exp(-i\phi) \tag{19.7}$$

We leave it as an exercise for the reader to verify that (19.5) satisfies (9.18), (9.19), and (9.20); this verification is aided by the knowledge that the value of the expression $\exp(-i\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{S}})\hat{\mathbf{S}}\exp(i\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{S}})$, where $\mathbf{a}$ is some vector, is determined solely by the spin commutation relations (1.29) and can therefore be worked out by temporarily assuming that the $\hat{\mathbf{S}}$ are $1/2$ times the Pauli matrices; the result, when expressed in terms of $\hat{\mathbf{S}}$, is valid for arbitrary S.

It is useful for our subsequent formulation to rewrite the above results in a somewhat different manner, making the $SU(2)$ symmetry more manifest. Define the 2×2 matrix of operators $\hat{\mathcal{S}}$ by

$$\hat{\mathcal{S}} = \begin{pmatrix} \hat{S}_z & \hat{S}_x - i\hat{S}_y \\ \hat{S}_x + i\hat{S}_y & -\hat{S}_z \end{pmatrix} \tag{19.8}$$

Then (19.4) can be rewritten as

$$\langle\mathbf{N}|\hat{\mathcal{S}}_{\alpha\beta}|\mathbf{N}\rangle = SW_{\alpha\beta}, \tag{19.9}$$

where the matrix W is

$$W = \begin{pmatrix} N_z & N_x - iN_y \\ N_x + iN_y & -N_z \end{pmatrix} \equiv \mathbf{N}\cdot\vec{\sigma} \tag{19.10}$$

where $\vec{\sigma}$ are the Pauli matrices. So instead of labeling the coherent states with the unit vector $\mathbf{N}$, we could equally well use the traceless Hermitean matrix W. Furthermore, there is a simple relationship between W and the complex number z. In particular, if we use the spin-$1/2$ version of the operator in (19.5)

$$U = \exp\left[\begin{pmatrix} 0 & z \\ -z^* & 0 \end{pmatrix}\right] \tag{19.11}$$

(U is thus a 2×2 matrix), then we find

$$W = U\sigma_z U^\dagger \tag{19.12}$$

Now let us apply these results to the path integral representation in (9.25) and (9.26). Clearly, the τ dependence of $\mathbf{N}(\tau)$ implies a τ-dependent $z(\tau)$ through (19.7). From (19.5) we have therefore

$$\frac{d}{d\tau}|\mathbf{N}(\tau)\rangle = \frac{d}{d\tau}\exp\left(z(\tau), \hat{S}_+ - z^*(\tau)\hat{S}_-\right)|\Psi_0\rangle\,. \tag{19.13}$$

Taking this derivative is, however, not so simple. Note that if an operator $\hat{O}$ does not commute with its derivative $d\hat{O}/d\tau$ then

$$\frac{d}{d\tau}\exp(\hat{O}) \neq \frac{d\hat{O}}{d\tau}\exp(\hat{O}) \tag{19.14}$$

The correct form of this result is in fact

$$\frac{d}{d\tau}\exp(\hat{O}) = \int_0^1 du \exp(\hat{O}(1-u))\frac{d\hat{O}}{d\tau}\exp(\hat{O}u) \tag{19.15}$$

where u is just a dummy integration variable. This result can be checked by expanding both sides in powers of $\hat{O}$ and verifying that they agree term by term. More constructively, a "hand-waving" derivation can be given as follows:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{d\tau}\exp(\hat{O}) &= \frac{d}{d\tau}\exp\left(\hat{O}\int_0^1 du\right) \\
&= \lim_{M\to\infty}\frac{d}{d\tau}\exp\left(\sum_{i=1}^{M}\hat{O}\Delta u_i\right) \qquad \text{with } \Delta u_i = 1/M \\
&\approx \lim_{M\to\infty}\frac{d}{d\tau}\prod_{i=1}^{M}\exp\left(\hat{O}\Delta u_i\right) \\
&\approx \lim_{M\to\infty}\sum_{j=1}^{M}\prod_{i=1}^{j}\exp\left(\hat{O}\Delta u_i\right)\frac{d\hat{O}}{d\tau}\Delta u_j \prod_{i=j+1}^{M}\exp\left(\hat{O}\Delta u_i\right)
\end{aligned} \tag{19.16}$$

Finally, taking the limit $M \to \infty$, we obtain the needed result (19.15). Now using (19.13) and (19.15) we find

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}_B &= \int_0^{1/T} d\tau \langle \mathbf{N}(\tau)|\frac{d}{d\tau}|\mathbf{N}(\tau)\rangle \\
&= \int_0^{1/T} d\tau \int_0^1 du \langle \mathbf{N}(\tau,u)|\left(\frac{\partial z}{\partial\tau}\hat{S}_+ - \frac{\partial z^*}{\partial\tau}\hat{S}_-\right)|\mathbf{N}(\tau,u)\rangle
\end{aligned} \tag{19.17}$$

where $\mathbf{N}(\tau,u)$ is defined by

$$|\mathbf{N}(\tau,u)\rangle = \exp\left(u\left(z(\tau)\hat{S}_+ - z^*(\tau)\hat{S}_-\right)\right)|\Psi_0\rangle\,. \tag{19.18}$$

From this definition, three important properties of $\mathbf{N}(\tau,u)$ should be apparent:

$\mathbf{N}(\tau,u=1) \equiv \mathbf{N}(\tau)$,
$\mathbf{N}(\tau,u=0) = (0,0,1)$, and
$\mathbf{N}(\tau,u)$ moves with u along the great circle
between $\mathbf{N}(\tau,u=0)$ and $\mathbf{N}(\tau,u=1)$.

We can visualize the dependence on u by imagining a string connecting the physical value of $\mathbf{N}(\tau) = \mathbf{N}(\tau,u=1)$ to the North pole, along which u decreases to 0 . Associated with each $\mathbf{N}(\tau,u)$ we can also define a u-dependent $W(\tau,u)$ as in (19.10); the analog of (19.19) is $W(\tau,u=1) \equiv W(\tau)$ and $W(\tau,u=1) = \sigma_z$. A simple explicit expression for $W(\tau,u)$ is also possible: we simply generalize (19.11) to

$$U(\tau,u) = \exp\left[u\begin{pmatrix} 0 & z \\ -z^* & 0\end{pmatrix}\right] \tag{19.19}$$

then the relationship (19.12) gives us $W(\tau,u)$. Now we can use the expression (19.9) to rewrite (19.17) as

$$\mathcal{S}_B = S\int_0^{1/T} d\tau \int_0^1 du \left[\frac{\partial z}{\partial \tau} W_{21}(\tau,u) - \frac{\partial z^*}{\partial \tau} W_{12}(\tau,u)\right] \tag{19.20}$$

As everything is a periodic function of τ, we may freely integrate this expression by parts and obtain

$$\mathcal{S}_B = -S\int_0^{1/T} d\tau \int_0^1 du\, \mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix} 0 & z(\tau) \\ -z^*(\tau) & 0 \end{pmatrix} \partial_\tau W(\tau,u)\right] \tag{19.21}$$

where the trace is over the 2×2 matrix indices. The definitions (19.12) and (19.19) can be used to easily establish the identity

$$\begin{pmatrix} 0 & z(\tau) \\ -z^*(\tau) & 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} W(\tau,u)\frac{\partial W(\tau,u)}{\partial u}, \tag{19.22}$$

which when inserted into (19.21) yields the expression for $\mathcal{S}_B$ in one of its final forms

$$\mathcal{S}_B = \int_0^{1/T} d\tau \int_0^1 du \left[\frac{S}{2}\,\mathrm{Tr}\left(W(\tau,u)\frac{\partial W(\tau,u)}{\partial u}\frac{\partial W(\tau,u)}{\partial \tau}\right)\right] \tag{19.23}$$

An expression for $\mathcal{S}_B$ solely in terms of $\mathbf{N}(\tau,u)$ can be obtained by substituting in (19.10); this yields the final expression for $\mathcal{S}_B$, which when inserted in (9.25) gives us the coherent state path integral for a spin:

$$\mathcal{S}_B = iS\int_0^{1/T} d\tau \int_0^1 du \mathbf{N}\cdot\left(\frac{\partial \mathbf{N}}{\partial u}\times\frac{\partial \mathbf{N}}{\partial \tau}\right) \tag{19.24}$$

This expression has a simple geometric interpretation. The function $\mathbf{N}(\tau,u)$ is a map from the rectangle $0\le\tau\le 1/T, 0\le u\le 1$ to the unit sphere. As $\mathbf{N}$ moves from $\mathbf{N}(\tau)$ to $\mathbf{N}(\tau+\Delta\tau)$ it drags along the string connecting it to the North pole represented by the u dependence of $\mathbf{N}(\tau,u)$ (recall (19.19)). It is easy to see that the contribution to $\mathcal{S}_B$ of this evolution is simply iS times the oriented area swept out by the string. The value of this area clearly depends upon the fact that the $u=0$ end of the string was pinned at the North pole. This was a "gauge" choice, and by choosing the phases of the coherent states differently, we could have pinned the point $u=0$ anywhere on the sphere. However, when we consider the complete integral over τ in (19.24), the boundary condition $\mathbf{N}(1/T)=\mathbf{N}(0)$ (required by the trace in (9.22)) shows that $\mathbf{N}(\tau)$ sweeps out a closed loop on the unit sphere. Then the total τ integral in (19.24) is the area contained within this loop and is independent of the choice of the location of the $u=0$ point. Actually this last statement is not completely correct: the "inside" of a closed loop is not well defined and the location of the $u=0$ point makes the oriented area uncertain modulo 4π (which is the total area of the unit sphere). Thus the net contribution of $e^{\mathcal{S}_B}$ is uncertain up to a factor of $e^{i4\pi S}$. For consistency, we can now demand that this arbitrary factor always equal unity, which, of course, leads to the familiar requirement that $2S$ be an integer.

21.4.2 19.2 Quantized ferromagnets

We turn to the lattice model H_S in (19.1) and consider the case of ferromagnetic interactions where all $J_{ij}>0$. In this case, the state with all spins parallel $\prod_i |S,S\rangle_i$ is the exact ground state (see, e.g., [28]; we have assumed that the field $\mathbf{H}$ points along the spin quantization z-axis). The adjective "quantized" in the title refers to the fact that the magnetization density, M_0 (this is the magnitude of the expectation value of the total spin magnetization $\sum_i \hat{\mathbf{S}}_i$ divided by the system volume), is pinned at a simple value, which can be determined a priori, and which does not vary as the exchange constants J_{ij} are varied. In Section 19.4, we meet examples of quantized ferromagnets in which the magnetic moment is quantized, but not at a fully polarized value. Although fractional quantization is also possible, in every case twice the average total spin moment per unit cell is an integer. The discussion in this chapter applies to the low-energy properties of all such quantized ferromagnets, but we only explicitly refer to the fully polarized case.

Apart from their quantized moment, the characteristic property of quantized ferromagnets is that the only low-lying excitation that carries spin is a "spin wave" that arises from a slow rotation of the orientation of the ordered moment. Many readers may be familiar with the fact that the wave function of a single spin-wave excitation can also be written down exactly for a fully polarized, quantized ferromagnet. These well-known results also emerge below. The purpose of our discussion is twofold: (i) to obtain a continuum field theory of the low-lying excitations of the quantized ferromagnet, and to understand its behavior under a scaling transformation, and (ii) to use the continuum theory to enumerate systematically the parameters required to describe the low- T properties of such ferromagnets.

We begin by constructing the continuum field theory for the low-lying excitations above the fully polarized ferromagnetic ground state. It is reasonable to expect that these will consist of fluctuations in which the orientations of the spins vary slowly from site to site. We start with a functional integral such as (9.25) for the spin orientation $\mathbf{N}_i(\tau)$ on each site i and perform a gradient expansion by introducing the continuum field $\mathbf{N}(x,\tau)$. Keeping terms up to second spatial derivatives we obtain for the partition function $\mathcal{Z} = \mathrm{Tr}\, e^{-H_S/T}$ [248]:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\mathbf{N}(x,\tau)\delta\left(\mathbf{N}^2-1\right)\exp\left(-\int_0^{1/T} d\tau \int d^dx \mathcal{L}_F\right)$$
$$\mathcal{L}_F = iM_0\int_0^1 du\mathbf{N}\cdot\left(\frac{\partial\mathbf{N}}{\partial u}\times\frac{\partial\mathbf{N}}{\partial\tau}\right) - M_0\mathbf{N}\cdot\mathbf{H} + \frac{\rho_s}{2}(\nabla\mathbf{N})^2 \tag{19.25}$$

where $M_0 \equiv S/v$ is the magnetization density of the ground state, v is the volume per site, and ρ_s is the spin stiffness. We introduced the analogous stiffness for the rotor model in Section 11.2.3; here, the gradient expansion upon the partition function of H_S gives us

$$\rho_s = \frac{S^2}{2v}\sum_m J_m x_{m1}^2 \tag{19.26}$$

where the J_m are the set of exchange constants coupling a given site i to the other sites separated from i by $(x_{m1}, x_{m2}, ..., x_{md})$; the sum over m includes separate terms for $\vec{x}_m$ and $-\vec{x}_m$. The continuum theory (19.25) should really be regarded as a convenient schematic representation of the quantum ferromagnet, and we will often need to go back to the underlying lattice model H_S to regulate short-distance singularities.

We consider the behavior of $\mathcal{L}_F$ under a rescaling transformation [399] at $T = 0$. The continuum theory is characterized by two dimensionful couplings M_0 and ρ_s, and despite the nonlinear constraint in (19.25), some special properties of the quantum theory make it possible to determine their exact renormalization group flow equations (this should be contrasted with the rotor theory (11.4) where no such exact results were available). First, we noted at the end of Section 19.1 that the single-spin Berry phase was uncertain up to an additive constant of $4\pi S$, and this imposed the requirement that S be integer or half-integer. Precisely the same argument applied to the Berry phase of the continuum ferromagnet (19.25) in a hypercubic box of volume L^d implies that $2M_0L^d$ must be an integer (this is just a fancy way of saying that the continuum ferromagnet must model an integral number of spins). This integer cannot change under any scaling transformation, and as L transforms as a physical length, the invariance of M_0L^d leads to the exact flow equation

$$\frac{dM_0}{d\ell} = dM_0 \tag{19.27}$$

This equation describes the quantization of the average magnetic moment at its fully saturated value.

A closely related scaling equation holds for ρ_s, and this follows from the exactly known single spin-wave spectrum. To prepare for some future computations, we derive this by going back to the lattice Hamiltonian, H_S, and then taking the continuum limit of the resulting response functions. The most convenient formalism for computations is provided by the Dyson-Maleev transformation [124,318] from the spin operators $\hat{\mathbf{S}}_i$ to Bose operators $\hat{b}_i$. Explicitly, the mapping is

$$\begin{aligned}\hat{S}_{+i} &= \sqrt{2S}\hat{b}_i^\dagger \\ \hat{S}_{-i} &= \sqrt{2S}\left(\hat{b}_i - \frac{1}{2S}\hat{b}_i^\dagger\hat{b}_i\hat{b}_i\right) \\ \hat{S}_z &= -S + \hat{b}_i^\dagger\hat{b}_i \end{aligned} \tag{19.28}$$

Along with the constraint $\hat{b}_i^\dagger\hat{b}_i \leq 2S$, this defines an exact mapping between the Hilbert space of the spin S spins ($2S+1$ states per spin) and the bosons ($2S+1$ possible boson occupation numbers); in practice, one does not even have to impose the constraint $\hat{b}_i^\dagger\hat{b}_i \leq 2S$, as all matrix elements out of the physical sector vanish. The reader can verify that the operators in (19.28) do indeed satisfy the commutation relations (1.29). The relations (19.28) do not satisfy the hermiticity requirement $\hat{S}_{+i} = \left(\hat{S}_{-i}\right)^\dagger$, but this can be repaired by performing a similarity transformation on the space of spin states. (The reader should consult [17] for more information, as here we mainly use (19.28) as a black-box tool.) Inserting (19.28) into (19.1), and Fourier transforming to momentum space by defining $\hat{b}(\vec{k}) = \sqrt{v}\sum_i \hat{b}_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}$ (these Bose operators then satisfy the canonical continuum commutation relations $\left[\hat{b}(\vec{k}), \hat{b}^\dagger\left(\vec{k}'\right)\right] = (2\pi)^3\delta^d\left(\vec{k}-\vec{k}'\right)\Big)$, the Hamiltonian becomes

$$\begin{aligned} H_S = &\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\{S[J(0)-J(\vec{k})]+H\}\hat{b}^\dagger(\vec{k})\hat{b}(\vec{k}) \\ &+ \frac{v}{2}\int\prod_{i=1}^4\frac{d^dk_i}{(2\pi)^d}(2\pi)^d\delta^d\left(\vec{k}_1+\vec{k}_2-\vec{k}_3-\vec{k}_4\right)\left[J\left(\vec{k}_1\right)-J\left(\vec{k}_1-\vec{k}_4\right)\right] \\ &\times \hat{b}^\dagger\left(\vec{k}_1\right)\hat{b}^\dagger\left(\vec{k}_2\right)\hat{b}\left(\vec{k}_3\right)\hat{b}\left(\vec{k}_4\right) \end{aligned} \tag{19.29}$$

where all momentum integrals are over the first Brillouin zone of the lattice, and

$$J(\vec{k}) = \sum_m J_m e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}_m} \tag{19.30}$$

This bosonic form for H_S can be analyzed by the methods developed in Chapter 16 for (16.1). The ground state is the vacuum, $|0\rangle$, with no $\hat{b}$ particles (the fully polarized ferromagnet), whereas the lowest excitations are single boson states, $\hat{b}^\dagger(\vec{k})|0\rangle$ ("spin waves"), which are exact eigenstates of H_S with energy $\varepsilon_{\vec{k}} = S(J(0)-J(\vec{k}))+H$. We have $\varepsilon_{\vec{k}} > 0$ for all $\vec{k}$, which indicates that the choice of the no boson state as the ground state is a consistent one. At $T=0$, the one-particle propagator is given exactly by the free-particle propagator, as in (16.51), for there are no other particles present. Taking the small momentum limit of this propagator, and using the correspondence between the continuum fields

$$\hat{b}^\dagger\left(\vec{k},\omega_n\right) = \left(M_0/2\right)^{1/2} N_+\left(-\vec{k},-\omega_n\right), \tag{19.31}$$

which follows from our definitions above ($N_\pm = N_x \pm iN_y$), we obtain an exact result for a two-point correlator of (19.25):

$$\left\langle N_-\left(-\vec{k},-\omega_n\right)N_+\left(\vec{k},\omega_n\right)\right\rangle = \frac{2}{-i\omega_n M_0 + \rho_s k^2 + M_0 H} \tag{19.32}$$

This represents the propagation of spin waves with the exact dispersion $\varepsilon_k = (\rho_s/M_0)\,k^2 + H$. The consistency of this dispersion with the scaling transformation requires $\dim[H] = z$ (as before in (11.29)) and the exact scaling equation

$$\frac{d\rho_s}{d\ell} = (d+z-2)\rho_s \tag{19.33}$$

Because the spin wave disperses quadratically with momentum at small k, it is convenient to choose $z = 2$ (other choices are also permissible, as physical observables will have compensating scale dependence arising from that of ρ_s).

The exact results (19.27), (19.32), and (19.33) are strongly reminiscent of the behavior of the Bose gas in Section 16.9. In both cases, the simplicity is due to the fluctuationless nature of the ground state and the exactly known single-particle excitations. For the case of the Bose gas we had an additional nonlinearity u, whose renormalization was determined by examining the two-particle scattering amplitude. In the present situation, the dimensionful parameters ρ_s and M_0 determine both the single-particle dispersion (19.32) and the strengths of the nonlinear couplings. It might therefore seem that the finite- T properties of
(19.25) must be given by universal functions of T and the bare couplings ρ_s and M_0, consistent with the requirements of scaling and engineering dimensional analysis. However, this is the case only if a short-distance cutoff scale (explicitly present in (19.29) but not in (19.25)) does not influence the low-energy properties. Such a scale might be required to cut off large momentum (ultraviolet) divergences of momentum integrals over virtual excitations. Motivated by the structure of the Bose gas problem in Section 16.3, we look for ultraviolet divergences in the two spin-wave scattering amplitude at $T = 0$ (we need not consider $T > 0$ explicitly as the finite- T corrections all involve Bose functions that fall off exponentially at large momentum). For the Bose gas problem we found ultraviolet divergences for $d \geq 2$, and this identified $d = 2$ as the upper-critical dimension below which the universality of the continuum theory was robust.

We compute the on-shell T matrix of two spin waves coming in with momenta $\vec{k}_1$ and $\vec{k}_2$ and scattering into spin waves with momenta $\vec{k}_1 + \vec{q}$ and $\vec{k}_2 - \vec{q}$. Conservation of energy requires

$$J\left(\vec{k}_1\right) + J\left(\vec{k}_2\right) = J\left(\vec{k}_1 + \vec{q}\right) + J\left(\vec{k}_2 - \vec{q}\right) \tag{19.34}$$

To zeroth order in $1/S$, the Hamiltonian (19.29) gives us the bare T-matrix element $v\left[J\left(\vec{k}_1 + \vec{q}\right) + J\left(\vec{k}_2 - \vec{q}\right) - J\left(\vec{k}_1 + \vec{q} - \vec{k}_2\right) - J(\vec{q})\right]$. The first order in $1/S$ correction to the T matrix is given by the first diagram in Fig 16.3, and by standard quantum mechanical perturbation theory [502], it evaluates to (this expression is the analog of (16.45))

$$\begin{aligned} &\frac{v^2}{S}\int \frac{d^d q_1}{(2\pi)^d}\left[J\left(\vec{k}_1 + \vec{q}_1\right) + J\left(\vec{k}_2 - \vec{q}_1\right) - J\left(\vec{k}_1 + \vec{q}_1 - \vec{k}_2\right) - J\left(\vec{q}_1\right)\right] \\ &\quad \times \frac{\left[J\left(\vec{k}_1 + \vec{q}\right) + J\left(\vec{k}_2 - \vec{q}\right) - J\left(\vec{k}_1 + \vec{q} - \vec{k}_2 + \vec{q}_1\right) - J\left(\vec{q} - \vec{q}_1\right)\right]}{J\left(\vec{k}_1\right) + J\left(\vec{k}_2\right) - J\left(\vec{k}_1 + \vec{q}_1\right) - J\left(\vec{k}_2 - \vec{q}_1\right)} \end{aligned} \tag{19.35}$$

To understand the implications of this result for the continuum theory (19.25), we allow the external momenta $\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{q}$ to become small, but for the moment we allow the internal momentum $\vec{q}_1$ to be large. Then there is a term from (19.35) that is quadratic in external momenta; however, this can be seen to vanish after use of the identity $\int d^d q_1 e^{-i\vec{q}_1 \cdot \vec{x}_m} = 0$ (valid because all the $\vec{x}_m \neq 0$). Clearly the lattice regularization is crucial in obtaining this result, and it is mainly this step which cannot be deduced from the continuum theory (19.25). The next term is quartic in external momenta, and it simplifies to

$$\frac{v^2}{S}\int \frac{d^d q_1}{(2\pi)^d} \frac{\left[\sum_m J_m e^{-i\vec{q}_1 \cdot \vec{x}_m}\left(\vec{k}_1 \cdot \vec{x}_m\right)\left(\vec{k}_2 \cdot \vec{x}_m\right)\right]^2}{\sum_m J_m\left(1 - e^{-i\vec{q}_1 \cdot \vec{x}_m}\right)} \tag{19.36}$$

We take the small- $\vec{q}_1$ limit of (19.36) and obtain the result for the correction to the two spin-wave T matrix [280] at low momenta:

$$\frac{4\rho_s}{M_0^3}\left(\vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2\right)^2 \int \frac{d^d q_1}{(2\pi)^d}\frac{1}{q_1^2} \tag{19.37}$$

this expression involves only couplings present in $\mathcal{L}_F$ in (19.25) and so could also have been obtained directly from the continuum quantum theory after ignoring ultraviolet divergences in

terms lower order in the external momenta. The integral in (19.37) is dominated by the ultraviolet for $d > 2$ and so we have to return to the lattice expression (19.36). However, it is ultraviolet finite for $d < 2$, and the continuum theory is insensitive to lattice perturbations; the infrared divergence will of course be cut off by the external momenta, which have not been kept in the propagator in the above approximation. Thus, as in the case of the dilute Bose gas in Section 16.3, we see the emergence of $d = 2$ as a critical dimension.

It is very useful to interpret (19.37) in renormalization group sense. If we imagine we are integrating out virtual spin-wave fluctuations between momentum scales Λ and $\Lambda e^{-\ell}$(Λ is a momentum cutoff), then these become the boundaries of the integration in (19.37), and the result generates a four-gradient term to $\mathcal{L}_F$. The generated term cannot be quadratic in $\mathbf{N}$, as that would modify the exactly known spin-wave dispersion. The simplest terms that modify only the two spin-wave scattering amplitude are quartic also in $\mathbf{N}$; by noting the momentum dependence on (19.37), using the low-momentum limit of the energy conservation equation (19.34), and imposing the restrictions of rotational invariance, a simple analysis shows that the generated term is [399]

$$\mathcal{L}_F \to \mathcal{L}_F + \lambda \left(\nabla_a N_\alpha \nabla_a N_\alpha \nabla_b N_\beta \nabla_b N_\beta - 2 \nabla_a N_\alpha \nabla_b N_\alpha \nabla_a N_\beta \nabla_b N_\beta \right), \tag{19.38}$$

where λ is a new coupling constant of the continuum theory. Converting from scattering amplitudes of b to $\mathbf{N}$ quanta using (19.31), (19.38), and (19.37) implies the flow equation

$$\frac{d\lambda}{d\ell} = (d-2)\lambda + \frac{\rho_s}{M_0} \tag{19.39}$$

As with (16.47), this flow equation is believed to be exact. So for $d < 2, \lambda$ is attracted to a universal critical value, and the parameters ρ_s and M_0 completely determine the lowenergy physics of the continuum theory (19.25). However, λ becomes large at long distances for $d \geq 2$, and its bare value is important for it is responsible for temperaturedependent corrections to the magnetization computed by Dyson [124].

For $d < 2$ these considerations imply that we may write down universal scaling forms for the continuum ferromagnet (19.25). The usual scaling and dimensional considerations imply for the free energy density [399]

$$\mathcal{F} \asymp T M_0 \Phi_{fm} \left(\frac{\rho_s}{M_0^{(d-2)/d} T}, \frac{H}{T} \right) \tag{19.40}$$

where Φ_{fm} is a universal function; corresponding results follow for observables that are derivatives of the free energy. Actually, our arguments for universality have really been made in an expansion in powers of $1/S$, and so the result (19.40) only holds as an asymptotic expansion in inverse powers of $\rho_s / \left(M_0^{(d-2)/d} T \right)$, and this is represented by the symbol $\asymp$. Indeed, (19.40) is expected to be true to all orders in $\rho_s / \left(M_0^{(d-2)/d} T \right)$, but this is not the same thing as being exactly true. Lattice effects become significant when $T \sim \rho_s / M_0^{(d-2)/d}$, for then the wavelength of the characteristic spin wave is of order $M_0^{1/d}$, which is of order a lattice spacing; these effects appear as essential singularities and destroy strict equality for (19.40). Some short-distance regularization at the scale $M_0^{1/d}$ is always required for any consistent theory of quantum ferromagnets [191]. Similar considerations apply for expansions in $1/N$ [27,29,504], and for ferromagnets with more complicated replica and supersymmetries [184, 185].

Finally, we briefly note that effective classical models for thermal fluctuations in ferromagnets can be derived for $T \ll \rho_s / M_0^{(d-2)/d}$, precisely as was done for the rotor models in Part II. In $d = 1$ we would get the effective theory (6.45) with $\xi = \rho_s / T$ [497], while in $d = 2$ we would obtain the model (13.8) [277] with a $\Lambda_{\overline{MS}}$ that can be computed from (19.29) by methods parallel to those in Section 13.1.1.

21.4.3 19.3 Antiferromagnets

This section considers models H_S in (19.1) with all $J_{ij} < 0$. Classically (i.e. in the limit $S \to \infty$), such models minimize their energies by making nearest-neighbor spins acquire an antiparallel orientation. On bipartite lattices (i.e. lattices that can be split into two equivalent sublattices so that all nearest neighbors of any site on one sublattice belong to the other sublattice) with nearest-neighbor interactions, the antiparallel constraint is easy to satisfy: the spins simply point in opposite directions on the two sublattices. Note that any pair of spins is either parallel or antiparallel, and so such an ordering is collinear. We begin in Section 19.3.1 by exclusively considering quantum antiferromagnets whose classical ground state is collinear. Such an ordering is expected to be present at least over short distances in the quantum case. Noncollinear ordering arises on nonbipartite lattices or even on bipartite lattices with further neighbor interactions. Such antiferromagnets are classically frustrated and possess ground states in which the spins are coplanar (as on the triangular lattice with nearest-neighbor interactions) or, in some rare cases, can even form structures that are three-dimensional in spin space. We consider the noncollinear cases in Section 19.3.4.

19.3.1 Collinear antiferromagnetism and the quantum nonlinear sigma model

For definiteness, we begin by considering antiferromagnets on a d-dimensional hypercubic lattice with only a nearest-neighbor exchange $J_{ij} = -J < 0$; other collinear antiferromagnets can be treated in a similar manner. In the classical limit of large S, as noted above, the ground state has spins oriented in opposite directions on the two sublattices: this is the socalled Néel-ordered state. For smaller S this orientation should survive at least over a few lattice spacings, suggesting that a continuum description of the quantum antiferromagnet may be possible [6,7,192]. We therefore begin by introducing a parameterization of the unit length spin field $\mathbf{N}_i(\tau)$ that captures this local ordering. We write

$$\mathbf{N}_i(x,\tau) = \lambda_i \mathbf{n}\left(x_i,\tau\right)) \sqrt{1-\left(a^d/S\right)^2 \mathbf{L}^2\left(x_i,\tau\right)} + \left(a^d/S\right) \mathbf{L}\left(x_i,\tau\right), \tag{19.41}$$

where λ_i equals ± 1 on the two sublattices and a is the lattice spacing. The fields $\mathbf{n}\left(x_i\right)$ and $\mathbf{L}\left(x_i\right)$ parameterize the staggered and uniform components of the Heisenberg spins. The prefactor of a^d/S has been associated with $\mathbf{L}$ so that the spatial integral of $\mathbf{L}$ over
any region is precisely the total magnetization inside it. Both fields are assumed to be slowly varying on the scale of a lattice spacing. This is certainly true as $S \to \infty$, and it is hoped that this assumption remains valid down to $S = 1/2$. Consequently, we treat $\mathbf{n}(x,\tau)$ and $\mathbf{L}(x,\tau)$ as continuum quantum fields that can be expanded in spatial gradients over separations of order a. These continuum fields satisfy the constraints

$$\mathbf{n}^2 = 1, \quad \mathbf{n}\cdot\mathbf{L} = 0 \tag{19.42}$$

which combined with (19.41) imply that $\mathbf{N}_i^2 = 1$ is obeyed. Further, spins on nearby sites are expected to be predominantly antiparallel, and so the uniform component $\mathbf{L}$ should be small; more precisely we have

$$\mathbf{L}^2 \ll S^2 a^{-2d} \tag{19.43}$$

The field $\mathbf{n}(x,\tau)$ clearly plays the role of the order parameter associated with Néel ordering. Note that although $\mathbf{n}$ varies slowly on the scale of a lattice spacing, values of $\mathbf{n}$ on well-separated points can be considerably different, leaving open the possibility of a quantum paramagnetic phase with no magnetic long-range order. Magnetic Néel order requires that the time-average orientation of $\mathbf{n}(x,\tau)$ is correlated across the sample. Whether this happens is determined by the effective action for $\mathbf{n}$ fluctuations, which we now derive.

We insert the decomposition (19.41) for $\mathbf{N}_i$ into $H_S\left(S\mathbf{N}_i(\tau)\right)$ and expand the result in gradients, and in powers of $\mathbf{L}$. This yields

$$\begin{aligned} H_S &= \int d^d x \left[\frac{JS^2 a^{2-d}}{2}\left(\nabla_x \mathbf{n}\right)^2 + 2dJa^d \mathbf{L}^2 - \mathbf{H}\cdot\mathbf{L}\right] \\ &\equiv \frac{1}{2}\int d^d x \left[\frac{Nc}{g}\left(\nabla_x \mathbf{n}\right)^2 + \frac{cg}{N}\mathbf{L}^2 - 2\mathbf{H}\cdot\mathbf{L}\right] \end{aligned} \tag{19.44}$$

In the second equation we have introduced the couplings $c = 2\sqrt{d}JSa$ and $g = (N/S)2\sqrt{d}a^{d-1}$. The notation is informative and anticipates our eventual mapping of the present model to the rotor models in (2.12) and (11.4). In the present case $N = 3$, but we introduced a general factor of N for notational consistency with Part II. If we had used a different form for H_S with modified short-range exchange interactions, the continuum limit of H would have been the same but with new values of g and c.

To complete the expression for the coherent state path integral of the antiferromagnet in the continuum limit, we also need the expression for $\mathcal{S}_B$ in terms of $\mathbf{n}, \mathbf{L}$. We insert (19.41) into (19.24) and retain terms up to linear order in $\mathbf{L}$. This yields

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_B =& \mathcal{S}'_B + i\int d^dx \int_0^{1/T} d\tau \int_0^1 du \left[\mathbf{n}\cdot\left(\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial u}\times\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \tau}\right)\right. \\ &\left. +\mathbf{n}\cdot\left(\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial u}\times\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \tau}\right)+\mathbf{L}\cdot\left(\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial u}\times\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \tau}\right)\right]\end{aligned} \tag{19.45}$$

where

$$\mathcal{S}'_B = iS\sum_i \lambda_i \int_0^{1/T} d\tau \int_0^1 du \mathbf{n}(x_i)\cdot\left(\frac{\partial \mathbf{n}(x_i)}{\partial u}\times\frac{\partial \mathbf{n}(x_i)}{\partial \tau}\right) \tag{19.46}$$

The evaluation of $\mathcal{S}'_B$ in the continuum limit is a rather subtle matter, as the leading λ_i in (19.46) shows that it is the sum of terms that oscillate in sign on the two sublattices. The naive assumption would be that these oscillating terms just cancel out, and therefore $\mathcal{S}'_B = 0$ in the continuum limit. For some purposes this assumption is in fact adequate, but there are a number of important cases where $\mathcal{S}'_B$ is nonvanishing and is crucial for a complete understanding of the physics. We postpone a careful evaluation of $\mathcal{S}'_B$ to the following subsections where we consider its consequences in $d = 1$ and $d = 2$ separately. Let us first simplify the other terms in (19.45) a little further.

We use the fact that the vectors $\mathbf{L}, \partial\mathbf{n}/\partial\tau$, and $\partial\mathbf{n}/\partial u$ are all perpendicular to $\mathbf{n}$; hence, they lie in a plane and have a vanishing triple product:

$$\mathbf{L}\cdot\left(\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial u}\times\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \tau}\right) = 0. \tag{19.47}$$

Using (19.47) in (19.45) we find

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_B =& \mathcal{S}'_B + i\int d^dx \int_0^{1/T} d\tau \int_0^1 du \left[\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\mathbf{n}\cdot\left(\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial u}\times\mathbf{L}\right)\right)\right. \\ &\left. +\frac{\partial}{\partial u}\left(\mathbf{n}\cdot\left(\mathbf{L}\times\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \tau}\right)\right)\right]\end{aligned} \tag{19.48}$$

The total τ derivative yields 0 after using the periodicity of the fields in τ, while the total u derivative yields a surface contribution at $u = 1$. This gives finally

$$\mathcal{S}_B = \mathcal{S}'_B - i\int d^dx \int_0^{1/T} d\tau \mathbf{L}\cdot\left(\mathbf{n}\times\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \tau}\right) \tag{19.49}$$

Putting together (19.44) and (19.49) in (9.25) we obtain the following path integral for the partition function of the antiferromagnet:

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \int \mathcal{D}\mathbf{n}\mathcal{D}\mathbf{L}\delta\left(\mathbf{n}^2-1\right)\delta(\mathbf{L}\cdot\mathbf{n})\exp\left(-\mathcal{S}'_B-\mathcal{S}'_n\right) \\ \mathcal{S}'_n &= \frac{1}{2}\int_0^{1/T} d\tau \int d^dx \left[\frac{Nc}{g}\left(\nabla_x\mathbf{n}\right)^2+\frac{cg}{N}\mathbf{L}^2-2i\mathbf{L}\cdot\left(\mathbf{n}\times\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \tau}-i\mathbf{H}\right)\right].\end{aligned} \tag{19.50}$$

The functional integral over $\mathbf{L}$ can be carried out explicitly (after imposing the constraint $\mathbf{L}\cdot\mathbf{n}=0$, e.g. by adding a term $w(\mathbf{L}\cdot\mathbf{n})^2$ to the Hamiltonian and taking the limit $w\to\infty$ after carrying out the integral) and we obtain the final result of this section [6,7,192]:

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \int \mathcal{D}\mathbf{n}\delta\left(\mathbf{n}^2-1\right)\exp\left(-\mathcal{S}_B'-\mathcal{S}_n\right)\\ \mathcal{S}_n &= \frac{N}{2cg}\int_0^{1/T} d\tau\int d^dx\left[c^2\left(\nabla_x\mathbf{n}\right)^2+\left(\partial_\tau\mathbf{n}-i\mathbf{H}\times\mathbf{n}\right)^2\right]\end{aligned} \tag{19.51}$$

Note that S_n is identical to the rotor model action studied in (11.4). However, before we can carry over all the results of Part II here, we have to examine the consequences of $\mathcal{S}_B'$, and this is done separately in the following two subsections in dimensions $d=1$ and $d=2$, respectively.

19.3.2 Collinear antiferromagnetism in $d=1$

It is simpler to evaluate S_B' in $d=1$ by a geometric argument, rather than by working directly with the formal expression (19.46). We have already argued below (19.24) that the contribution of each site i in (19.46) equals $\lambda_i S$ times the area on the unit sphere contained inside the close loop defined by the periodic time evolution of $\mathbf{n}\left(x_i,\tau\right)$. We define this area to equal $\mathcal{A}_i$. Let us examine the contribution of two neighboring sites, i and $i+1$, to $\mathcal{S}_B'$. The weight λ_i will have opposite signs on these sites, and so the net contribution will be the difference of the areas. We can further assume that the order parameter field $\mathbf{n}\left(x_i\right)$ only varies slightly between i and $i+1$. Under these conditions, and using the definition of an area element on the sphere, we have (after defining $\Delta\mathbf{n}\left(x_i\right)=\mathbf{n}\left(x_{i+1}\right)-\mathbf{n}\left(x_i\right)$)

$$\begin{aligned}\mathcal{A}_{i+1}-\mathcal{A}_i &\approx \int_0^{1/T} d\tau\mathbf{n}\left(x_i\right)\cdot\left(\Delta\mathbf{n}\left(x_i\right)\times\frac{\partial\mathbf{n}\left(x_i\right)}{\partial\tau}\right)\\ &\approx a\int d\tau\mathbf{n}\left(x_i\right)\cdot\left(\frac{\partial\mathbf{n}\left(x_i\right)}{\partial x_i}\times\frac{\partial\mathbf{n}\left(x_i\right)}{\partial\tau}\right)\end{aligned} \tag{19.52}$$

The summation in (19.46) can be carried out over pairs of sites. All terms are of the same sign and therefore the summation can be easily converted into an integral. In this manner we obtain our final result for $\mathcal{S}_B'$ in $d=1$ [6,7,192]:

$$\mathcal{S}_B'=i\frac{\theta}{4\pi}\int dx\int_0^{1/T} d\tau\mathbf{n}\cdot\left(\frac{\partial\mathbf{n}}{\partial x}\times\frac{\partial\mathbf{n}}{\partial\tau}\right) \tag{19.53}$$

where $\theta=2\pi S$.

Some comments and/or cautions about the derivation leading up to (19.53) are in order. The arbitrary way in which the sites in (19.52) were paired suggests that the answer is sensitive to the boundary conditions, and depends upon whether there are an even or odd number of sites in the system. There are indeed interesting boundary effects in the physics of antiferromagnetic spin chains [13,14,188], but we will not discuss them here. The overall sign of the answer in (19.53) also depends upon the sign of λ_i, but, as we see shortly, the physics does not depend upon the sign of θ. Finally, the result (19.53) can also be derived by analytic computations from (19.46). We can write the oscillating sum as half the spatial integral of the spatial derivative of the contribution of each site (by the same arguments leading to (19.52)). Then using the fact that the triple product of $\partial\mathbf{n}/\partial x,\partial\mathbf{n}/\partial\tau$, and $\partial\mathbf{n}/\partial u$ must vanish we can obtain (19.53) using manipulations similar to those leading to (19.49).

In its present form, $\mathcal{S}_B'$ is the so-called topological θ-term, familiar in particle theory literature. The coefficient of θ in (19.53) computes a simple topological invariant, which, for periodic boundary conditions in space, is always an integer. If we consider the field configuration $\mathbf{n}(x,\tau)$ as a map from two-dimensional spacetime, with periodic boundary conditions, to the surface of a unit sphere, then the topological invariant is simply the number of times spacetime has been wrapped around the sphere. It is useful to visualize the simplest configuration of $\mathbf{n}(x,\tau)$ corresponding to the topological invariant of unity. Let the unit sphere be placed on an elastic

sheet, representing spacetime. Now fold up the
sheet to cover the sphere once. The orientation of $\mathbf{n}$ at (x, τ) is given by the point on the sphere adjacent to the point (x, τ) on the sheet. Such a spacetime configuration represents a tunneling event: deep in the past, or far in the future, $\mathbf{n}$ points to the North pole; however, at some time, in a certain compact region of space, the $\mathbf{n}$ orientation tunnels all the way to the vicinity of the South pole and back; configurations with larger topological invariants can be similarly interpreted. The result (19.17) implies that each such tunneling event yields a factor of $e^{i\theta} = (-1)^{2S}$ to the path integral for the partition function. This is the only consequence of the S'_B term. Of course, the terms in $\mathcal{S}_n$ give the usual positive weights (in imaginary time) also present for the rotor model. Note that as θ is always an integral multiple of π, the sign of θ does not change the value of $e^{i\theta}$.

We are now able to state our principal conclusions, first reached by Haldane. For integer S, the phase factor with topologically nontrivial tunneling events is simply unity, and the theory reduces to the rotor model action $\mathcal{S}_n$, which has been studied in some detail in Chapters 11 and 12. For half-integer S, however, there are clearly substantial differences. But the present formulation of the theory in (19.51) is not a particularly convenient way of exploring the physics; it does, however, tell us that the low-energy properties of all the half-integer cases are the same. We explore the $S = 1/2$ case in Chapter 20 by alternative methods.

We anticipate these results by sketching the renormalization group flows for the dimensionless coupling g for the cases $\theta = 0$ and $\theta = \pi$ in Fig. 19.1. For the case of integer S, where $\theta = 0$, the flow just represents (12.8): all values of g flow eventually to strong coupling, and as we saw in Chapter 12, there is always an energy gap above the ground state. For the case $\theta = \pi$, the perturbative flow at small g is the same as before, as it is independent of θ. However, more sophisticated considerations [8, 12, 133, 554] discussed in Chapter 20 show that there is a fixed point at $g = g_c$, of order unity, that attracts all couplings with $g < g_c$. We also see that the ground state is then a so-called TomonagaLuttinger liquid and has gapless, linearly dispersing excitations. For $g > g_c$ (and $\theta = \pi$) the flow is again to strong coupling, and the ground state will be seen to be a "spin-Peierls" state with an energy gap to all excitations (such a state is described below for $d = 2$).

We conclude by reviewing more explicitly the implications of the results of Chapters 11 and 12 for antiferromagnetic chains of integer spins. The mapping between correlation

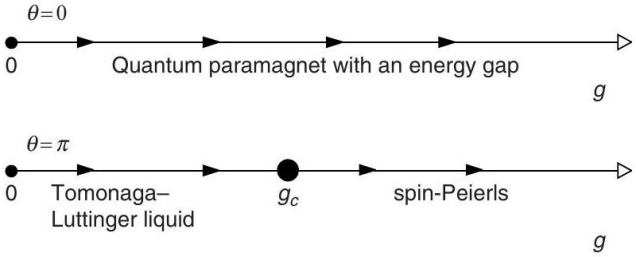


Fig. 19.1 Renormalization group flows for the dimensionless coupling g in (19.51) for $d = 1$ with $\mathcal{S}'_B$ given by (19.53). For $\theta = 0$, the flow is given by (12.8), and there is always an energy gap above the ground state. For $\theta = \pi$, there is a fixed point $g = g_c$, and near it the flow is $dg/d\ell \propto (g - g_c)^2$.

functions of the two theories is provided by (19.41). From this, we see that the correlator χ_u defined in (12.1) also specifies the fluctuations of the magnetization of the spin chain. At wavevector k this is a correlation function of the $\hat{\mathbf{S}}_i$ spins near the wavevector $q = k$. Further, the correlations of the order parameter $\mathbf{n}$, given by χ in (11.2), at wavevector k map onto correlations of $\hat{\mathbf{S}}_i$ at wavevector $q = k + Q$, where $Q = \pi/a$ is the ordering wavevector of the classical antiferromagnetic chain; all of the results for the rotor correlation functions in Chapter 12 can therefore be applied to integer spin antiferromagnets. We saw in Chapter 12 that the $d = 1, N = 3$ quantum rotor model always had a gap. The same is therefore true of integer spin antiferromagnetic chains - this is the so-called Haldane gap (we see in the following chapter that half-integer spin chains can be gapless). The $T = 0$ spectrum of the integer spin antiferromagnets is qualitatively the same as that discussed in the strong coupling expansion in Section 6.1: the lowest excited states are a triplet of $S = 1$ particles with infinite lifetime; for the spin chain, this particle appears as a pole in the $\hat{\mathbf{S}} - \hat{\mathbf{S}}$ correlation function, which has its minimum at $q = \pi/a$. Higher excited states consist of multiparticle continua of this triplet of particles.

19.3.3 Collinear antiferromagnetism in $d = 2$

We consider the properties of the theory (19.51) on the $d = 2$ square lattice. This requires evaluation of the oscillating sum in $\mathcal{S}'_{\mathcal{B}}$ in (19.46). Using techniques very similar to those used in $d = 1$, it is not difficult to establish an important result: $\mathcal{S}'_B$ vanishes for all smooth spacetime configurations of $\mathbf{n}(x, \tau)$. Simply evaluate (19.46) row by row on the square lattice. The sum on each row is precisely the same as that carried out in $d = 1$ and equals (19.53) on each row, up to an overall sign. Moreover, because of the structure of the sublattices, this overall sign oscillates as we move from row to row. Now, note that the arguments in Section 19.3.2 imply that the contribution of each row is quantized in integer multiples of θ. If, as we are assuming, $\mathbf{n}(x, \tau)$ is smoothly varying, the contribution of the rows must also change smoothly as we move from row to row. This is only compatible with the quantization if each row yields precisely the same integer. Hence their oscillating sum appearing in $\mathcal{S}'_B$ vanishes.

However, this is not the end of the story. There are important singular configurations of $\mathbf{n}(x, \tau)$ that do yield a nonvanishing contribution to $\mathcal{S}'_B$. We postpone discussion of the important consequences of these contributions to later in this section. We first ignore the effects of $\mathcal{S}'_B$ and discuss below the implication of the results of Parts II and III for square lattice antiferromagnets. We see later that most conclusions reached in this manner are qualitatively correct away from the quantum phase transition, but that neglect of $\mathcal{S}'_B$ is justified only for even integer S on the square lattice.

Antiferromagnets without Berry phases

The properties of the $N = 3, d = 2$ quantum rotor model were first discussed using the large- N expansion in Chapter 11, and then in some more detail in Chapters 13, 14, and 15. The most significant feature of these results was the existence of a quantum phase transition at a critical value $g = g_c$, separating a magnetically ordered ground state from a quantum paramagnetic ground state.

The magnetically ordered state of the rotor model corresponds to a "Néel" ground state of the antiferromagnet. This is a state in which the spin-rotation invariance of the Hamiltonian (19.1) is broken because of a nonzero, expectation value of the spin operator, which takes opposite signs on the two sublattices. From (19.41) we see that

$$\left\langle \hat{\mathbf{S}}_i \right\rangle \propto \lambda_i S \left\langle \mathbf{n}\left(x_i\right)\right\rangle = S N_0 \mathbf{e}_z \tag{19.54}$$

where $\mathbf{e}_z$ is a unit vector pointing in the $\mathbf{e}_z$ direction (say) of spin space. Note that there was no state with such a broken symmetry in $d = 1$. The missing proportionality constant in (19.54) depends upon microscopic details and is not of any importance. In Part II we expressed physical properties of the rotor model on the ordered side in terms of N_0; these can be applied unchanged to the antiferromagnet simply by replacing N_0 by the actual expectation value of $\lambda_i \left\langle \hat{\mathbf{S}}_i \right\rangle$. As in $d = 1$, correlators of $\mathbf{L}$ at wavevector $\vec{k}$ map onto correlators of $\hat{\mathbf{S}}$ at $\vec{q} = \vec{k}$, whereas correlators of $\mathbf{n}$ at $\vec{k}$ map onto $\vec{q} = \vec{k} + \vec{Q}$, with $\vec{Q} = (\pi/a, \pi/a)$ the ordering wavevector. As was the case for the rotor model, the broken rotational invariance is restored at any nonzero temperature, and the antiferromagnet instead acquires an exponentially large correlation length given by (13.10) and (13.20). In these results, we take for the value of ρ_s the actual $T = 0$ spin stiffness of the quantum antiferromagnet. The nonzero temperature static and dynamic correlations are described by (13.1), with the function Φ_-as described in Chapter 13 .

Numerical studies of square lattice antiferromagnets with nearest-neighbor antiferromagnets have shown fairly conclusively that the ground state has Néel order for all values of S including $S = 1/2$[230, 401]. Thus it appears that all such antiferromagnets map onto the rotor model with $g < g_c$. For $S = 1/2$ it has been argued [85,86] that the value of g is sufficiently close to g_c so that the universal crossover between the low- and high- T limits of the continuum rotor field theory shown in Fig. 11.2 can be observed with increasing temperature. For larger S, the antiferromagnets appear to go directly from the universal low- T region on the ordered side of Fig. 11.2 to a nonuniversal lattice high- T region [128].

Clearly, it would also be physically interesting to find collinear antiferromagnets that map onto rotor models with $g > g_c$ and therefore do not have Néel order in their ground state. A convenient choice, studied extensively in the literature, has been the square lattice antiferromagnet with first- and second-neighbor antiferromagnetic exchanges, labeled J_1 and J_2, respectively.

The classical limit of this model has collinear Néel order for all J_2/J_1, and so the quantum fluctuations should continue to be described by (19.51). Numerical and series expansion studies [80, 84, 101, 137, 161, 162, 296, 346, 383, 454, 455] for $S = 1/2$ have shown that this model loses order (19.54) around $J_2/J_1 = J_c \approx 0.4$. Hence we can identify the point $J_2/J_1 = J_c$ with the quantum critical point $g = g_c$ of the rotor model. The quantum paramagnetic state of the rotor model should therefore yield the characteristics of the antiferromagnet with J_2/J_1 just above J_c : spin rotation invariance is restored, and there is a gap to all excitations. Nonzero temperature properties are described by (13.3) with Δ_+ the actual energy gap of the antiferromagnet.

One important property of the quantum paramagnetic state of the rotor model deserves special mention, as it has crucial implications for the corresponding antiferromagnet. Recall that the excited states of the rotor model were described in terms of an N-fold degenerate quasiparticle and its multiparticle continua. This leads to the spectrum shown in Fig. 7.1 and discussed in the strong-coupling expansion of Section 6.1. There is an infinitely sharp delta function in $\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega)$ at the position of the quasiparticle energy $\omega = \varepsilon_k$. For $N = 3$, this is clearly a quasiparticle with total angular momentum $S = 1$; so the dominant excitation of this phase of quantum antiferromagnet is an $S = 1$ particle with its energy minimum at $\vec{q} = \vec{Q}$, and this leads to a delta function in the dynamic spin susceptibility at wavevectors near $\vec{Q}$. Note that this $S = 1$ particle exists for all values of the spin S of the individual spins of the underlying antiferromagnet. This gapped $S = 1$ excitation should also be contrasted with the spin-wave excitations of the ordered Néel state, which are gapless and twofold degenerate, and do not carry definite total spin (although they are eigenstates of total $\hat{S}_z$, with eigenvalues ± 1 for a Néel state polarized in the z direction).

Berry phases and valence bond solid order

We now turn to a careful evaluation of $\mathcal{S}'_B$, and a discussion of its consequences.
We consider the case of the square lattice with nearest-neighbor exchanges and possible further-neighbor exchanges that do not destroy the collinear, two sublattice ordering of the classical Néel state. We have already argued above that $\mathcal{S}'_B$ vanishes for smooth spacetime configurations of $\mathbf{n}(x,\tau)$. We should therefore consider singular configurations, and for the case of a three-component vector order parameter, the only topologically stable possibility is the so-called hedgehog singularity [193]. This is a singularity occurring at a point in spacetime and corresponds to a tunneling event in which the Skyrmion number, Y, of a given time slice of $\mathbf{n}(x,t)$ changes. The latter is defined by the spatial integral

$$Y(\tau) = \frac{1}{4\pi}\int d^2x \mathbf{n}\cdot\left(\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial x_1}\times\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial x_2}\right) \tag{19.55}$$

Comparing (19.55) to the topological θ term in $d = 1$ of (19.53) we see that the two expressions are identical except that we now have an integral over space only, whereas earlier we had a spacetime integral. By the same arguments as made below (19.53), Y is an integer for periodic boundary conditions in space. Let us describe a hedgehog tunneling event in which Y changes from 1 to 0, in a pictorial language used by Haldane [193]. As below (19.53), we can represent a configuration with $Y = 1$ as an elastic sheet (now representing space, rather than spacetime) wrapped on a sphere. In reality, the spins lie on a lattice, and so the elastic sheet has a fine square mesh on it. Now imagine a tunneling event in which one square on the mesh expands and allows the sphere to pass through; the resulting configuration will have its Y changed to 0 . It remains to evaluate the summation in (19.46) for the evolution of $\mathbf{n}(x,\tau)$ just described. Actually, we cannot consider hedgehog tunneling events singly, as then the periodic boundary conditions in τ, required for a meaningful evaluation of (19.46), will not be satisfied. We therefore consider a sequence of events at well-separated times, centered at the midpoints of plaquettes labeled a, and involving a change in Skyrmion number ΔY_a such that $\sum_a \Delta Y_a = 0$. These events are to be considered as saddle points in the evaluation of the coherent state path integral of the lattice antiferromagnet. The configuration of $\mathbf{n}(x,\tau)$ at the saddle point minimizes the action, and,
provided the hedgehogs are well separated, it can reasonably be expected to have fourfold rotational symmetry about the plaquette a around which the tunneling occurs. As at the beginning of Section 19.3.2, let us write $\mathcal{S}'_B$ as

$$\mathcal{S}'_B = S \sum_i \lambda_i \mathcal{A}_i, \tag{19.56}$$

where $\mathcal{A}_i$ is the contribution of site i. Now we can evaluate $\mathcal{A}_i$ by following the area swept out on the unit sphere by each site on the elastic sheet during the tunneling event. From this it is simple to see the following important intermediate result: the lattice configuration of $\mathcal{A}_i$ has a vortex of strength $4\pi\Delta Y_a$ around plaquette a. As the sum in (19.56) cannot change from smooth changes in the lattice configuration of $\mathcal{A}_i$, we need only take a representative configuration that has the proper vortex singularities; for instance, we can take

$$\mathcal{A}_i = 2 \sum_a \Delta Y_a \arctan\left(\frac{x_{i1} - X_{a1}}{x_{i2} - X_{a2}}\right), \tag{19.57}$$

where $x_{i1,2}$ are the components of the lattice points x_i, and X_a is the position of the center of plaquette a. We have to insert (19.57) into (19.56) and evaluate the sum over i. This is a mathematical step, and the details are given by Haldane [193]. It is not difficult to see that the result takes the form

$$\mathcal{S}'_B = i\pi S \sum_a \Delta Y_a \zeta_a. \tag{19.58}$$

The values of ζ_a depend upon the coordinates of plaquette a; a number of choices for these values are possible, but $e^{-\mathcal{S}'_B}$ remains the same provided $\sum_a \Delta Y_a = 0$. A particular choice is $\zeta_a = 0, 1, 2, 3$ if the coordinates X_a are (even, even), (even, odd), (odd, odd), (odd, even).

Now to evaluate the partition function, we have to sum over all possible hedgehog events, while including the phase factors arising from $e^{\mathcal{S}'_B}$ with each such event. Read and Sachdev [396,397] showed how such a summation could be carried out systematically in a certain large-N expansion. Describing this here would take us too far afield, and we refer the reader to a review article [429] for fairly explicit details. The hedgehog events are completely suppressed by the action arising from $\mathcal{S}_n$ for $g < g_c$, and therefore they have no significant consequence for the Néel phase. In contrast, for $g > g_c$, these events proliferate, and it has been shown in the quoted papers how the Berry phases in (19.58) necessarily lead to a spontaneously broken lattice symmetry unless S is an even integer. For S an even integer, (19.58) is always an integral multiple of $2\pi i$, and so $\mathcal{S}_B$ has no effect - the properties in this case are therefore the same as the rotor model, and there is no broken lattice symmetry [13].

Let us now describe the ordering associated with the broken lattice symmetry. The ordered state was originally referred to as "spin-Peierls," but it is now universally called a "valence bond solid" (VBS). Consider the quantity

$$P_{ij} = \left\langle \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \right\rangle \tag{19.59}$$

Note that P_{ij} is a scalar under spin rotations, and so a nonzero value does not break a spin rotation symmetry. The Hamiltonian H_S in (19.1) is also invariant under a group of lattice

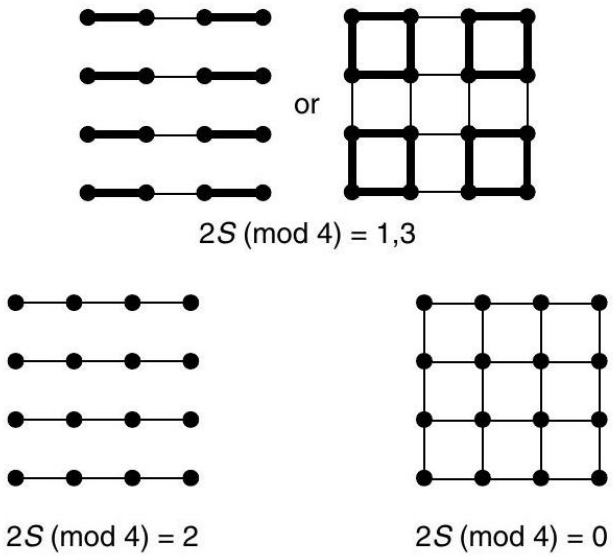


Fig. 19.2 Quantum paramagnetic ground states of the square lattice antiferromagnet as a function of $2S(\text{mod}4)$. The values of P_{ij} on the nearest-neighbor links are schematically indicated by the different kinds of line on the links; those on thick lines are larger than those on thin lines, and weakest are on the empty links.

symmetries (involving lattice rotation, reflection, and translations), and the values of the P_{ij} for all pairs sites i, j should, in general, also respect these symmetries. A VBS state is one in which the values of P_{ij} break a lattice symmetry; this broken symmetry will be observable experimentally in lattice distortions whose pattern will reflect that in P_{ij}. This distortion arises from the coupling between the spin exchange energy and phonon displacements, which have not been included in the Hamiltonians we are considering here. For the case of a square lattice, the simplest possible patterns of VBS order are shown in Fig. 19.2. For $S = 1/2$, like values of P_{ij} line up in columns or plaquettes, which clearly break symmetry of rotation by 90 degrees about each lattice point; the ground state is fourfold degenerate, and a similar VBS ordering is expected for all half-integral S. If it was possible to obtain a quantum paramagnet for $S = 1$ (or other odd integer S) by a continuous transition from a Néel state, then it is predicted to have a twofold degenerate ground state, with the P_{ij} on the horizontal bonds differing from those on the vertical bonds (see Fig. 19.2). Finally, only for even integer S is the paramagnetic state nondegenerate and breaks no lattice symmetry [13, 14]. Related results exist for quantum paramagnetic states accessed from other collinear states on the square or other lattices. In all cases there are special values of S for which the quantum paramagnet is nondegenerate and has no VBS order; these special values extend to all values of S only for lattices with small symmetry groups.

One concern about the above arguments for the ubiquity of VBS order in collinear $S = 1/2$ antiferromagnets is that it relies on a semiclassical large- S limit to evaluate the Berry phase, and this could break down at small S. This issue has been addressed by studies designed to directly study $S = 1/2$ quantum antiferromagnets either by phenomenological [271,406] or large- N approaches [395]. Neighboring spins are assumed to form singlet bonds in pairs, and then the low-lying, spin-singlet excitations arise from resonance between different arrangements of the bonds (the "resonating valence bond" picture [22,38]). From both approaches, the quantum dimer model [406] appears as an effective Hamiltonian for the low-energy spin-singlet states. This latter model can be studied quite reliably by a series of duality transformations [151,397,434,556] and an "instanton" gas

model emerges that is, quite remarkably, equivalent to the hedgehog gas model obtained above from a semiclassical perspective. In particular, each instanton has a Berry phase that is given precisely by (19.58). In this context, the phases in (19.58) are a consequence of the constraint that each $S = 1/2$ spin can form a valence bond with exactly one of its neighbors, whereas here we obtained (19.58) from a very different coherent state path integral. The identity of these two distinct approaches reinforces our confidence in the correctness of (19.58), and in the presence of VBS order for $S = 1/2$, which follows quite robustly [397] from it. The quantum dimer model has also been examined in exact diagonalization studies, and again the evidence for VBS order is quite convincing [297]. A review of the current status of VBS ordering in two-dimensional ordering may be found in [430].

With the appearance of VBS order, do our conclusions on the nature of the spin excitation spectrum in the paramagnet without Berry phases discussed earlier still apply? The answer is yes: the lowest spinful excitation remains an $S = 1$ quasiparticle which contributes a delta function to the spectral density of the spin correlation. However, higher energy excitations, and the nature of the approach to the quantum critical point are significantly affected by the Berry phases. We defer further discussion of these subtle issues to Section 19.3.5, after we have considered noncollinear antiferromagnets.

19.3.4 Noncollinear antiferromagnetism in $d = 2$: deconfined spinons and visons

We turn to consideration of quantum antiferromagnets that have more complicated ordered magnetic states than those described so far. We consider models (19.1) on nonbipartite lattices or with further-neighbor interactions so that simple collinear states are not likely to be the ground states. Throughout, we only consider states that do not have a macroscopic magnetic moment (i.e. the expectation value of $\sum_i \hat{\mathbf{S}}_i$ in any low-lying state is not of the order of the number of sites in the system). Such states are expected to be preferred in models with all $J_{ij} < 0$. Also, we only consider the case of $d = 2$ here, as $d = 1$ antiferromagnets are better treated by the methods of the following chapter.

The simplest, and most thoroughly studied, example of a noncollinear antiferromagnet is the triangular lattice with a nearest-neighbor antiferromagnetic exchange. In the limit $S \to \infty$, the classical ground state is easy to work out. It is characterized by the expectation value

$$\left\langle \hat{\mathbf{S}}_i \right\rangle = S \left(\mathbf{n}_1 \cos\left(\vec{Q} \cdot \vec{x}_i \right) + \mathbf{n}_2 \sin\left(\vec{Q} \cdot \vec{x}_i \right) \right), \tag{19.60}$$

where the ordering wavevector $\vec{Q} = (4\pi/a)(1/3, 1/\sqrt{3})$ on a triangular lattice with ($a, 0, 0$) one of the vectors connecting nearest-neighbor lattice sites, and $\mathbf{n}_{1,2}$ are arbitrary vectors in spin space satisfying

$$\mathbf{n}_1^2 = \mathbf{n}_2^2 = 1; \quad \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 = 0 \tag{19.61}$$

These constraints define two orthogonal unit vectors, and each such pair defines a different classical ground state. This is a key difference from the collinear states in Section 19.3.3, where only a single unit vector was sufficient to characterize the ground state, as in (19.54).

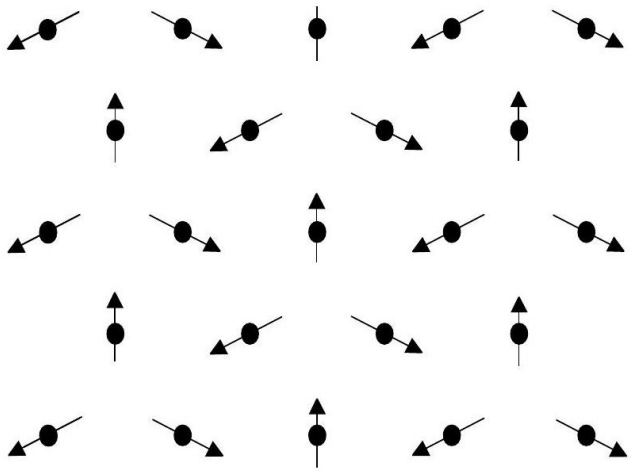


Fig. 19.3 Magnetically ordered ground state on the triangular lattice. The spins have been taken to lie in the plane of the triangular lattice, but this need not generally be the case.

Alternatively stated, the order parameter characterizing the broken symmetry in the classical ground state is a pair of orthogonal vectors [120,196]. One possible ground state is shown in Fig. 19.3, for the case where $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ lie in the plane of the lattice. Other antiferromagnets with coplanar ordering in their classical ground states can be treated in an essentially identical manner. Another important example studied in the literature is the square lattice antiferromagnet with first-, second-, and third-neighbor exchanges (the $J_1 - J_2 - J_3$ model). For a range of parameters this model has an incommensurate spiral ground state. Such an ordering is described, as in (19.60), but the wavevector $\vec{Q}$ is no longer pinned at a precise value and varies continuously as the values of exchange constants are changed. As we move from site to

site in the direction $\vec{Q}$ the spin orientation rotates by some irrational angle in the plane defined by $\mathbf{n}_1$ and $\mathbf{n}_2$. Finally, antiferromagnets in which the spin arrangement is not even coplanar but is genuinely three-dimensional can be treated using similar methods, but these will not be considered here.

Instead of working with vectors $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ that satisfy the constraints (19.61), it is convenient to introduce an alternative parameterization of the space of ground states. It takes six real numbers to specify the two vectors $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$, and the three constraints (19.61) reduce the degrees of freedom to three. We can use these three real numbers to introduce two complex numbers z_1, z_2 subject to the single constraint

$$|z_1|^2 + |z_2|^2 = 1 \tag{19.62}$$

We relate these numbers to $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ by [26, 87]

$$n_{2\alpha} + i n_{1\alpha} = \sum_{a,b,c=1}^{2} \varepsilon_{ac} z_c \sigma^{\alpha}_{ab} z_b \tag{19.63}$$

where $\alpha = x, y, z, \sigma^\alpha$ are the Pauli matrices, and ε_{ab} is the second-rank antisymmetric tensor $\varepsilon_{12} = -\varepsilon_{21} = 1, \varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 0$. The reader can check that the parameterization (19.63) for $\mathbf{n}_{1,2}$ automatically satisfies (19.61) provided the single constraint (19.62) holds. So we have succeeded in reducing the number of constraints from three to one. However, the mapping from $z_{1,2}$ to $\mathbf{n}_{1,2}$ is not one-to-one but two-to-one; the twofold redundancy is apparent from (19.63) as z_a and $-z_a$ correspond to precisely the same $\mathbf{n}_{1,2}$, and therefore the same spin configuration; this redundancy is crucial to our subsequent considerations. To describe it further, let us decompose z_a into its real and imaginary parts

$$z_1 = m_1 + i m_2; \quad z_2 = m_3 + i m_4 \tag{19.64}$$

Then the order parameter becomes a four-component, real vector $m_\rho (\rho = 1, 2, 3, 4)$ and (19.62) translates into the constraint that this vector has unit length (of course, there is no reason the effective action for m_ρ should be invariant under O(4) rotations in this space since the underlying symmetry is always O(3)). The identity of z_a and $-z_a$ means that m_ρ is a headless vector, much like a nematic liquid crystal, which is described by a headless three-vector.

We can proceed to examine the quantum fluctuations about the above classical states by precisely the same strategy as that followed in Section 19.3.3. We allow $\mathbf{n}_{1,2}$, and therefore z_a, to be slowly varying functions of spacetime. We also introduce a slowly varying uniform magnetization field $\mathbf{L}(x, t)$ such that the spatial integral over $\mathbf{L}$ equals precisely the total magnetization. Then, following (19.41), we parameterize

$$\begin{aligned} \mathbf{N}(i, \tau) = &\left(\mathbf{n}_1 (x_i, \tau) \cos\left(\vec{Q} \cdot \vec{x}_i \right) + \mathbf{n}_2 (x_i, \tau) \sin\left(\vec{Q} \cdot \vec{x}_i \right) \right) \\ &\times \sqrt{1 - v^2 \mathbf{L}^2 (x_i, \tau)} + v \mathbf{L} (x_i, \tau) \end{aligned} \tag{19.65}$$

where v is the volume per site. This is to be inserted in the coherent state path integral of H_S in (19.1) and the result expanded in gradients. Finally, the uniform magnetization variable $\mathbf{L}$ is to be integrated out as below (19.49). The steps are similar to those in Section 19.3.3 and will not be explicitly carried out. Rather, let us try to anticipate the form of the answer on general symmetry grounds.

We list the constraints that must be obeyed by the final effective action:
(i) We must clearly require invariance under spin rotations. Such rotations are realized by the global $SU(2)$ transformation

$$\begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} \to U \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ -\beta^* & \alpha^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} \tag{19.66}$$

where α and β are complex numbers satisfying $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Applying this transformation to (19.63), we see that it performs the rotation $n_{1,2\alpha} \to R_{\alpha\beta} n_{1,2\beta}$ where

$$U^\dagger \sigma^\alpha U = R_{\alpha\beta} \sigma^\beta \tag{19.67}$$

(ii) Next, we consider the consequences of lattice translations. Any spatial configuration of $\mathbf{n}_{1,2}(x,\tau)$ should have its energy unchanged under translation by a lattice vector $\vec{y}$. By combining (19.63) with (19.65) we see that such a translation is realized by a simple overall phase change of the z :

$$z_a \to e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{y}/2} z_a \tag{19.68}$$

Note that this transformation is not a special case of (19.66), which was restricted to unitary matrices with unit determinant. For the case of the triangular lattices, (19.68) requires that the action be invariant under multiplication of z_a by the cube roots of unity. For incommensurate spiral states, by different choices of $\vec{y}$ we see that (19.68) requires invariance under multiplication of z_a by an arbitrary U(1) phase factor.
(iii) Time reversal inverts all the spins, and so maps $\mathbf{n}_{1,2} \to -\mathbf{n}_{1,2}$. This is realized by (19.63) by [228]

$$z_a \to i z_a. \tag{19.69}$$

(iv) Finally, let us recall the twofold redundancy in the mapping from z_a to the $\mathbf{n}_{1,2}$ discussed below (19.63). The change in sign of z_a can vary from point to point in spacetime with no consequence for the $\mathbf{n}_{1,2}$. Therefore, we require invariance under the discrete Z_2 gauge transformation

$$z_a(x,\tau) \to \eta(x,\tau) z_a(x,\tau) \tag{19.70}$$

where $\eta(x,\tau) = \pm 1$ but can otherwise vary arbitrarily. In the naive continuum limit, the gauge nature of the transformation (19.70) does not impose any additional constraints beyond those arising from a constant η. However, the theory has to be regularized at short scales, and the Z_2 gauge symmetry does impose additional constraints on any effective lattice action. Moreover, the invariance (19.70) will also play a crucial role in the nature of the possible topological defects.

Let us write down the simplest action consistent with the above constraints in the naive continuum limit. Up to second order in spatial gradients, there are only two independent terms: $|\nabla z_a|^2$ and $|z_a^* \nabla z_a|^2$ (a third possibility, $|\varepsilon_{ab} z_a \nabla z_b|^2$, satisfies a simple linear relation with these two). Similar considerations apply to the terms with temporal gradients: here a term with one temporal gradient, $z_a^* \partial_\tau z_a$, is forbidden by time-reversal invariance. We are therefore led to the following effective action for the z_a, which plays the role of $\mathcal{S}_n$ in Section 19.3.3:

$$\mathcal{S}_z = \int d^2x d\tau \sum_{\mu=\vec{x},\tau} \frac{1}{g_\mu} \left[|\partial_\mu z_a|^2 + \gamma_\mu |z_a^* \nabla z_a|^2 \right] \tag{19.71}$$

where g_x, g_τ, γ_x, and γ_τ are coupling constants. In addition, as in Section 19.3.3, there could be Berry phases, associated with singular configurations of the z_a. These have to be analyzed on a lattice-by-lattice basis [543].

As in the case of our analysis of the collinear antiferromagnets, let us discuss the physics implied by the action (19.71), ignoring possible Berry phase effects for now. For small g_μ, we clearly have $\langle z_a \rangle \neq 0$, and this leads to a coplanar antiferromagnetic order as in Fig. 19.3. With increasing g_μ there is a transition to a paramagnetic phase with $\langle z_a \rangle \neq 0$, and we are interested both in the nature of this phase and of the quantum phase transition. There are at least two distinct possibilities: one leads to a " Z_2 spin liquid" phase with "topological order" and fractionalized excitations, and the other to a phase similar to the VBS state similar to that discussed in Section 19.3.3. We focus on the first possibility here, and briefly discuss the second possibility at the end of this section.

The Z_2 spin liquid emerged first in a direct large- N study [398, 415, 435] of the quantum antiferromagnet (19.1) on frustrated lattices, and related results emerge from studies of the continuum theory $\mathcal{S}_z$ in an expansion in the inverse of the number of z_a components, or in an expansion in $(d-1)$ [31,32,87,89]. The physical properties of both the magnetically ordered and paramagnetic phases can be rapidly understood by considering the case $\gamma_\mu = 0$ in (19.71), although this special value will not modify the general form of the following results. For $\gamma_\mu = 0$, we insert (19.64) into (19.71), and see straightforwardly that the action $\mathcal{S}_z$ is symmetric under O(4) rotations of the m_ρ, becoming precisely equivalent to the $N = 4$ case of the quantum rotor model $\mathcal{S}_n$ studied intensively in Parts II and III. Indeed, at the quantum critical point,

it can be shown that the γ_μ are irrelevant perturbations, and so the global O(4) symmetry is asymptotically realized in the generic case. The properties of $\mathcal{S}_z$ therefore follow directly from the results of Part II. The magnetically ordered phase has $3 = 4 - 1$ linearly dispersing spin-wave excitations, and magnetic order disappears at any nonzero temperature. The quantum paramagnetic phase has an energy gap, Δ_+, and the excitations are built out of the Fock space of a fourfold degenerate particle.

Despite the mapping above to Part II, a crucial distinction exists in the physical interpretation of the structure of the quantum paramagnet, which is now more properly referred to as a "spin liquid." Its particle excitations are the bosonic quanta of the z_a field, and the transformation (19.66) under spin rotations makes it clear that these bosons carry spin $S = 1/2$. (This accounts for a twofold degeneracy of the particle states; an additional factor of two comes from accounting for the particle and antiparticle states.) This should be contrasted with the $S = 1$ particle that was found in the quantum paramagnet with collinear correlations in Section 19.3.3. These $S = 1/2$ bosonic particles are labeled "spinons." We can view the $S = 1$ particle as the bound state of two $S = 1/2$ particles, and therefore a quantum transition from a quantum paramagnet with collinear correlations to one with noncollinear correlations can be viewed as one of the deconfinement of spinons; a simple theory for such a transition has been discussed in [398,415,435]. Here let us discuss an important physical property of a spin liquid with deconfined spinons: we compute the dynamic susceptibility at the noncollinear ordering wavevector, defined by

$$\chi\left(k, i\omega_n\right)\delta_{\alpha\beta} = \frac{v}{M}\sum_{i,j}\int_0^{1/T} d\tau \left\langle \hat{S}_{i\alpha}(i\tau)\hat{S}_{j\beta}(0)\right\rangle e^{-i\left((\vec{k}+\vec{Q})\cdot(\vec{x}_i-\vec{x}_j)-\omega_n\tau\right)} \tag{19.72}$$

Using (19.63) and (19.65) we see that (ignoring the contribution of $\mathbf{L}$, which will only renormalize a prefactor that can absorbed into a redefinition of the quasiparticle amplitude $\mathcal{A}$):

$$\chi\left(k, i\omega_n\right) = \frac{S^2}{6}\sum_{a,b=1}^{2}\int d^2x \int_0^{1/T} \langle z_a(x,i\tau) z_b(x,i\tau) z_a^*(0,0) z_b^*(0,0)\rangle \tag{19.73}$$

So χ is given by the propagator of two spinons, rather than the single-particle propagator that appeared in (11.2). As discussed above, the z quanta of the quantum paramagnet have a quasiparticle pole at $T = 0$ as in (10.82) or (11.18); the contribution of this pole leads to the expression

$$\chi\left(k, \omega_n\right) = \mathcal{A}^2 S^2 \Pi\left(k, \omega_n\right), \tag{19.74}$$

where the two-particle propagator Π was discussed in (13.42). At $T = 0$, taking the imaginary part of (13.46) we obtain

$$\mathrm{Im}\,\chi(k,\omega) = \frac{\mathcal{A}^2 S^2}{8c^2}\frac{\mathrm{sgn}(\omega)}{\sqrt{\omega^2 - c^2k^2}}\theta\left(|\omega| - \left(c^2k^2 + 4\Delta_+^2\right)^{1/2}\right), \tag{19.75}$$

where θ is the unit step function. Hence there is no pole in $\chi(k,\omega)$ as there was for the case of a quantum paramagnet with collinear spin correlations; rather there is a branch cut at frequencies greater than $\left(c^2k^2 + 4\Delta_+^2\right)^{1/2}$, which corresponds to the threshold for the creation of a pair of spinons. This branch cut is a characteristic property of the deconfinement of spinons in a spin liquid.

Note also that the spinon changes sign under the gauge transformation in (19.70): in other words, the spinon carries an electric Z_2 gauge charge. In addition to the spinon, the Z_2 spin liquid has another gapped particle excitation which carries a "magnetic" Z_2 gauge charge, and which is crucial for an understanding of its "topological order" [283, 398,435]. This excitation is a point-like vortex whose stability is ensured by the structure of the order parameter in the noncollinear antiferromagnet. It is now referred to as a vison [459]. The vison is best visualized in terms of the headless vector m_ρ, as is illustrated in Fig. 19.4. As one circles the core of the vison, m_ρ rotates by 180 degrees about a fixed axis orthogonal to m_ρ. So upon returning to the original point, m_ρ has now turned into $-m_\rho$, but this is acceptable as the overall sign of m_ρ is not significant (in mathematical terms, the order parameter m_ρ belongs to the space S_3/Z_2, and the vison is associated with its first homotopy group Z_2).

Note that the vison involves twist in the antiferromagnetic order parameter around it. Consequently, in the magnetically ordered phase, when the spin stiffness is nonzero, the energy of two visons grows logarithmically with the separation between them. However, in the spin liquid, once the stiffness is nonzero, the visons are free to separate, and become stable, deconfined, point-like excitations which carry Z_2 magnetic flux. Figure 19.4 makes it clear that a spinon picks a change in sign after circumnavigating a vison (and vice versa): this labels them as relative semions.

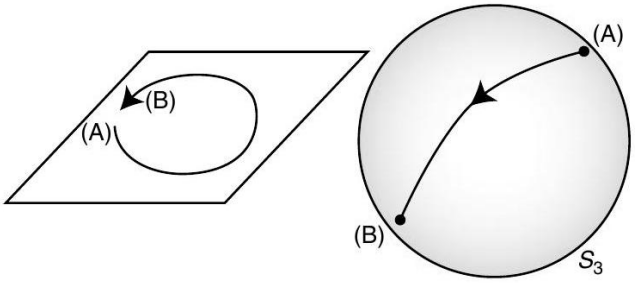


Fig. 19.4 A vison. On the left we show a circular path in real space. On the right is the space of magnetically ordered states represented by the complex spinor ($z_\uparrow, z_\downarrow$) up to an overall sign. As we traverse the real-space circle, the path in order parameter space connects polar opposite points on S_3 (A and B), which are physically indistinguishable. A key point is that this vison excitation can be defined even in a state in which magnetic order is lost: the path on the right will fluctuate all over the sphere in quantum imaginary time, as will the location of the points A and B, but A and B remain polar opposites.

The topological order of the Z_2 spin liquid becomes clear when we consider the degeneracy of the ground state on a torus, in the limit of infinite torus size. We can pierce each hole of the torus by a vison with negligible energy cost, because the only contour carrying Z_2 flux must encircle the large hole of the torus. This leads to a fourfold degeneracy, characteristic of the Z_2 spin liquid.

Thus a complete description of the Z_2 spin liquid requires an effective theory of the dynamics of visons and spinons. Such theories have been considered in the literature [246, 459,543], but will not be described here. They account for the Berry phase terms, and also lead to theories of transitions to confining phases with VBS order.

We conclude by mentioning the second possibility associated with the "quantum disordered" phase, after coplanar magnetic order has been lost. In (19.71) we used spinor variables z_a to describe the quantum fluctuations of the local magnetic order. However, we could equally well have used the two vector variables $\mathbf{n}_1$ and $\mathbf{n}_2$, and developed an effective action for their quantum fluctuations: the constraints (19.61) can be implemented in a soft-spin theory by appropriate nonlinearities. Without Berry phases, such models have been studied extensively [66], and lead to a continuous transition to a paramagnetic phase in which the $\mathbf{n}_1$ and $\mathbf{n}_2$ form a degenerate pair of spin $S = 1$ gapped quasiparticles. Berry phases are likely to lead to VBS order in such a confining paramagnetic, but this effect has not been specifically described.

19.3.5 Deconfined criticality

We now return to the collinear antiferromagnets of Section 19.3.1, and address the question of the phase transitions between the Néel and VBS states. Note that both phases break a global symmetry of the Hamiltonian (spin rotation and lattice rotations, respectively), and two symmetries are unrelated to each other. Under such circumstances, the conventional classical theory of phase transitions implies that such phases must be separated by a firstorder phase transition.

For the present quantum case, the fact that one of the orderings (VBS) was driven by the Berry phases carried by "hedgehog" defects of the other (Néel) suggested that the situation might be different and speculations for the existence of a continuous phase transition were made in early work [86]. A specific theory for a continuous Néel transition has been presented in [351,458,462], and is outlined below.

An important input into the theory is the fact that density of free hedgehogs vanishes as the critical point is approached. These hedgehogs are responsible for the VBS ordering in the paramagnetic phase, but their density is computed to vanish with a power of the inverse correlation length in [353]. Given the fact that the hedgehogs are ultimately responsible for the confinement of spinons in the paramagnet, [351, 458, 462] argue that the critical theory

should be expressed in terms of the spinon variables. Thus we should map the action (19.51) expressed in terms of the Néel vector $\mathbf{n}$ to one expressed in spinor variables: this has been done in a lattice model in [434]. Unlike the case of the coplanar antiferromagnet in Section 19.3.4, we only have a single Néel vector $\mathbf{n}$, and the analog of (19.63) is

$$n_\alpha = w_a^* \sigma_{ab}^\alpha w_b \tag{19.76}$$

We are now using the symbol w_a to represent the spinon, unlike z_a as in Section 19.3.4; these spinon fields are distinct, and in particular, they have distinct transformations under time-reversal, as we see below.

Given the detailed arguments in [351,458,462], the construction of the Néel-VBS critical theory becomes simply a matter of writing down the simplest continuum theory for the w_a consistent with symmetries of the underlying Hamiltonian. The phase with $\langle w_a \rangle \neq 0$ corresponds to the Néel phase, as in Section 19.3.4. However, unlike Section 19.3.4, the region with $\langle w_a \rangle = 0$ is not a spin liquid with deconfined spinons, except at the quantum critical point. Away from the critical point in the paramagnet, the proliferation of hedgehogs confines the w_a into the $S = 1$ quanta of $\mathbf{n}$, and the O(3) sigma model description of Section 19.3.3.

So it only remains to deduce the continuum theory of the critical spin liquid of the spinons w_a, using considerations of symmetry. Let us list the symmetry operations, which parallel those considered in Section 19.3.4:
(i) Invariance under spin rotations is just as in (19.66).
(ii) A lattice operation which interchanges the two sublattices maps $\mathbf{n} \to -\mathbf{n}$, and (19.76) therefore implies

$$w_a \to \varepsilon_{ab} w_b^* \tag{19.77}$$

(iii) Time reversal also sends $\mathbf{n} \to -\mathbf{n}$, and so obeys (19.77). Note that (19.77) maps onto (19.69) if we set

$$z_a = e^{i\alpha} \left(w_a - i\varepsilon_{ab} w_b^* \right) / \sqrt{2} \tag{19.78}$$

with α arbitrary, which is the connection obtained in specific microscopic models [228,435].
(iv) Finally, we note that the Z_2 gauge invariance of (19.70) is now enlarged to a U(1) gauge invariance. Representation (19.76) is invariant under a gauge transformation by an arbitrary phase θ

$$w_a(x,\tau) \to e^{i\theta(x,\tau)} w_a(x,\tau) \tag{19.79}$$

Unlike (19.70), this continuous gauge transformation plays a crucial role in the allowed terms in the continuum theory. In particular, spatial and temporal gradients can only preserve gauge invariance with the help of a U(1) gauge field, analogous to that familiar from quantum electrodynamics. A microscopic derivation [396,434] shows that a U(1) gauge field, A_μ, does emerge at low energies as a distinct degree of freedom. So our continuum theory will involve both w_a and A_μ.

The constraints above lead to the following relativistic theory, known as the CP^1 model, for the deconfined critical point:

$$\mathcal{S}_{zA} = \int d^2x d\tau \sum_{\mu=\vec{x},\tau} \frac{1}{g_\mu} \left| \left(\partial_\mu - iA_\mu \right) w_a \right|^2 \tag{19.80}$$

Compared to (19.71), we see the emergence of a U(1) gauge field: the "photons" of this gauge field are physical, gapless, spinless excitations which can, in principle, be detected

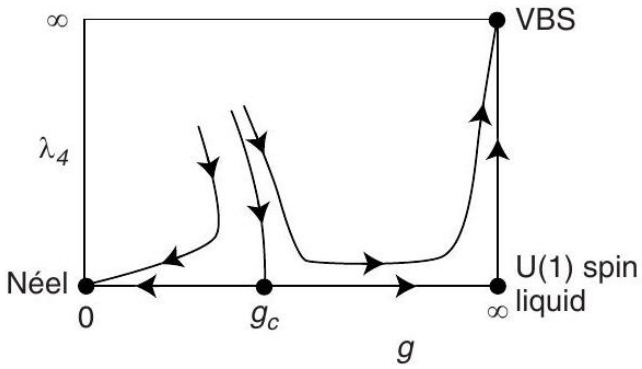


Fig. 19.5 Schematic renormalization group flows for the $S = 1/2$ square lattice quantum antiferromagnet. Here λ_4 is a measure of the density of free hedgehogs (a hedgehog fugacity), g represents the couplings g_μ in (19.80). The theory $\mathcal{S}_{zA}$ in (19.80) describes only the line $\lambda_4 = 0$: it is therefore a theory for the transition between the Néel state and a U(1) spin liquid with a gapless "photon." However, the lattice antiferromagnet always has a nonzero bare value of the hedgehog fugacity λ_4. The λ_4 perturbation is irrelevant at the $g = g_c$ critical point of $\mathcal{S}_{zA}$: this critical point therefore also described the transition in the lattice antiferromagnet. However, the $g \to \infty$U(1) spin liquid fixed point is unstable to λ_4, and the paramagnet is therefore a gapped VBS state.
in experiments. As a function of increasing g_μ, the theory $\mathcal{S}_{zA}$ exhibits a transition from the Néel state with $\langle w_a \rangle \neq 0$, to a U(1) spin liquid paramagnet with $\langle w_a \rangle = 0$. The w_a quanta are spin $S = 1/2$ excitations in this phase which interact via a $2 + 1$ dimensional electromagnetic force. After including the effects of the "hedgehog" defects (which have been excluded from (19.80)), away from the critical point this spin liquid is unstable to confinement of the spinons and the appearance of VBS order, as we have argued above. This subtle state of affairs is summarized in Fig. 19.5. The photon excitation A_μ is also gapped near the VBS fixed point: thus there is an additional spinless gapped excitation in the VBS fixed point, in addition to the spin $S = 1\mathbf{n}$ quanta discussed in Section 19.3.3.

21.4.4 19.4 Partial polarization and canted states

This section will interpolate between the ferromagnetic states studied in Section 19.2, with maximum uniform spin polarization in their ground states, and the antiferromagnets of Section 19.3, which had a thermodynamically negligible spin polarization. One way to do this would be to examine the ground states of models H_S in (19.1) at $\mathbf{H} = \mathbf{0}$, but with a set of J_{ij} that can take both signs. Models of this type were examined in [437], and it was argued that they could be described by a ferromagnetic extension of the rotor models studied in Part II. The properties of such models are quite intricate, and we refer the reader to the original paper for further details. Here, we look at a closely related model whose properties are significantly simpler to delineate. We begin with an antiferromagnet with all $J_{ij} < 0$ and attempt to force in a macroscopic moment by placing it in a strong uniform field $\mathbf{H}$. Thus the uniform magnetization does not arise spontaneously from ferromagnetic exchange interactions but instead is induced by an external field. This causes important differences in the nature of certain spin-wave excitations, which are no longer required to
be gapless due to the explicit breaking of rotational invariance in the Hamiltonian. Nevertheless, numerous other features are very similar to the far more complicated models considered in [437]. Further, the case of an antiferromagnet in a strong uniform field is of direct physical importance, having been investigated in several recent experiments, as we discuss in Section 19.5.

The low-energy properties of an antiferromagnet in a field $\mathbf{H}$ are described by the action $\mathcal{S}_n$ in (19.51) or (11.4). So far, analyses of these models have been restricted to $\mathbf{H} = \mathbf{0}$, and to linear response to a weak $\mathbf{H}$. Here, we will look at the full nonlinear response to a strong H. It should be noted here that, in $d = 1$, closely related results can also be obtained by the bosonization technique of Chapter 20 [370], while making no reference to the rotor model, but we do not follow such an approach here.

We prefer to begin our analysis by placing the continuum model $\mathcal{S}_n$ on a lattice at some short-distance scale and working with the discrete lattice Hamiltonian. This is the inverse of the mapping carried out in Chapter 11, and we therefore obtain the rotor model Hamiltonian H_R in (11.1):

$$H_R = \frac{Jg}{2}\sum_i \hat{\mathbf{L}}_i^2 - J\sum_{\langle ij\rangle} \hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_j - \mathbf{H}\cdot\sum_i \hat{\mathbf{L}}_i. \tag{19.81}$$

The lattice sites in this rotor Hamiltonian are not to be identified with the lattice sites of H_S in (19.1); rather each rotor is an effective degree of freedom for a cluster of an even number of spins in the original model. Each such cluster will have a spin-singlet ground state for $\mathbf{H} = \mathbf{0}$, as does the on-site Hamiltonian for each rotor in (19.81) (see (6.48)). The rotor also has an infinite tower of states with increasing angular momentum in (6.48); in contrast a cluster of p Heisenberg spins with spin S can have a maximum total angular momentum pS. Although this difference has some significant consequences for the topology of the phase diagram, it leaves many essential features unaltered; we comment on this issue later.

We proceed to understanding the properties of H_R in the remainder of this section. The analysis is quite similar to that discussed for the boson Hubbard model in Chapter 9, and the results bear some similarity to those in [256]; indeed, we find that the phase diagram of H_R is quite similar to that of H_B in (9.4), and the universality classes of the quantum phase transitions reduce either to the models studied in Part II, or to those in Chapter 16. This similarity is not surprising at one level: the model H_R in the presence of a nonzero $\mathbf{H}$ only has a global U(1) symmetry corresponding to rotations about an axis parallel to the field (rotations about all other axes are not allowed by the nonzero $\mathbf{H}$), and the model H_B also has only a U(1) symmetry. (In the models considered in [437], uniform moments appear spontaneously owing to ferromagnetic exchange in a model with full O(3) symmetry, and this reasoning does not hold; however, the similarity to H_B persists, with many (but not all) quantum critical points belonging to the same universality classes as those of H_B.)

Most of the physics of H_R already becomes apparent in a mean-field theory similar to that in Section 9.1. As in (9.7), we make a mean-field ansatz for $H_{\rm MF}$ as the sum of single-site Hamiltonians with initially arbitrary variational parameters:

$$H_{\rm MF} = \sum_i \left(\frac{Jg}{2}\hat{\mathbf{L}}_i^2 - \mathbf{H}\cdot\sum_i \hat{\mathbf{L}}_i - \mathbf{N}\cdot\hat{\mathbf{n}}_i \right). \tag{19.82}$$

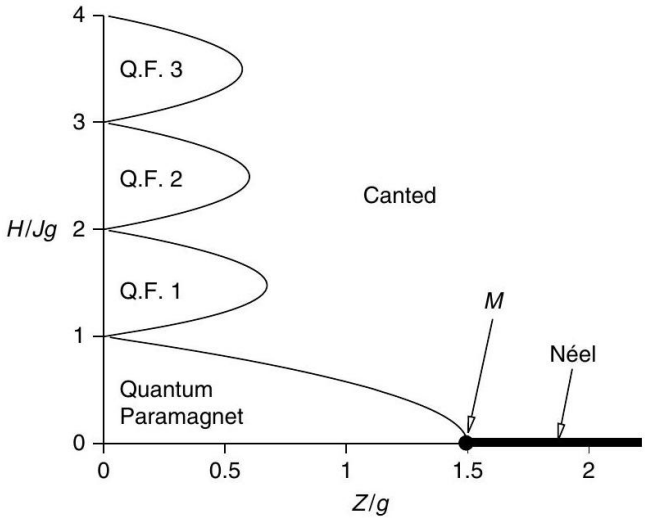


Fig. 19.6 Mean-field phase diagram of H_R (in (19.81)), the $\mathbf{O}(3)$ quantum rotor model in a field $\mathbf{H}$. The notation Q.F. ℓ refers to a quantized ferromagnet with $\left\langle \hat{L}_z \right\rangle = \ell$. Compare with the phase diagram of the boson Hubbard model in Fig. 9.1. In the latter case, there is no special meaning to the vertical coordinate = 0, and the vertical axis is unbounded below. The positions of the phase boundaries follow from (19.84). The multicritical point M is precisely the critical point of the O(3) quantum rotor model studied in Part II.

Here the $\mathbf{N}$ are a set of three variational parameters that represent the effects of the exchange J with nearest neighbors in mean-field theory; they play a role similar to that of the complex number Ψ_B in Section 9.1. For simplicity we have assumed that the $\mathbf{N}$ are site independent

and are therefore excluding the possibility of states with spatial structure. It is not difficult to extend our analysis to allow for broken translational symmetries in H_R.

Now the analysis proceeds as in Section 9.1: determine the ground state wavefunction of $H_{\rm MF}$, and optimize the expectation value of H_R in this wavefunction toward variations in $\mathbf{N}$. This has been done numerically and leads to the phase diagram in Fig. 19.6; we discuss the properties of each of the phases in turn and then consider the nature of the transitions between them.

19.4.1 Quantum paramagnet

The optimum value of the variational parameter is $\mathbf{N} = 0$. For this value, $H_{\rm MF}$ is exactly diagonalizable: the eigenstates are simply the rotor eigenstates $|\ell, m\rangle$ of (6.2) and have eigenvalues $Jg\ell(\ell+1)/2 - Hm$. The quantum paramagnet appears when parameters are such that the minimum energy state has $\ell = m = 0$. This happens for small H/J and large g. This quantum paramagnet is precisely the corresponding state of the rotor model studied in Part II. The field $\mathbf{H}$ couples only to the total spin, which is identically zero in the spin-singlet ground state; as a result the wavefunction and all equal-time correlations are unaffected by a nonzero $\mathbf{H}$. The energy of the spin-triplet particle excitations does change, as was shown in (6.4), but their wavefunctions also remain unaffected.

19.4.2 Quantized ferromagnets

These phases also have $\mathbf{N} = 0$, and so the eigenenergies of $H_{\rm MF}$ are those listed above. The minimum energy state has $m = \ell$, and the different quantized ferromagnets are identified by the different positive integer values of ℓ as shown in Fig. 19.6. The analogy between these phases and the Mott-insulating phases of Section 9.1 should be clear: the boson number n_0 corresponds to the integer ℓ. We argued in Section 9.1 that the quantization of n_0 was not an artifact of mean-field theory but an exact statement about the full interacting model. Precisely the same arguments apply here to $\left\langle \hat{L}_z \right\rangle$ (we are assuming $\mathbf{H}$ is oriented in the z direction), as the total angular momentum in the z direction commutes with H_R. Such quantized ferromagnetic phases also appear in the models of [437] where ferromagnetism was induced by exchange interactions. In this case complete rotational symmetry of the underlying Hamiltonian implies that there are gapless spin-wave excitations of the type considered in Section 19.2 with dispersion $\varepsilon_k = (\rho_s/M_0)\, k^2$. In the present model, H_R, the spin-wave modes acquire a gap from the external field, and we have $\varepsilon_k = (\rho_s/M_0)\, k^2 + H$. In these respects these quantized ferromagnets are identical to the fully polarized ferromagnets of Section 19.2; we simply have to set M_0 equal to the actual quantized value of the ground state magnetization density.

Let us also note some aspects of the interpretation of these quantized ferromagnet phases for underlying spin models like H_S. We noted above that each rotor was an effective degree of freedom for an even number, p, of Heisenberg spins. Such a cluster has maximum spin pS, and so the quantized ferromagnets with $\ell > pS$ clearly cannot exist and are artifacts of the mapping to the rotor model, which introduced an infinite tower of states on each site. Also, for some antiferromagnets, making clusters of p spins may involve reducing the symmetry of the underlying lattice. In this case the quantized ferromagnets with $0 < \ell < pS$ necessarily involve a spontaneously broken translational symmetry. Each spin has an average fractional moment of ℓ/p and this can be quantized only if p spins spontaneously group together and carry a total moment ℓ together. This spontaneously broken symmetry affects the critical theory of the transition out of the quantized phase, but we will not discuss this further here. Finally, the rotor with $\ell = p$ is a fully polarized ferromagnet that can exist without any broken translational symmetry.

It should also be noted that very similar considerations apply for the case of p odd; then we have to work with rotors that carry half-integral angular momenta [437,467].

19.4.3 Canted and Néel states

These states both have $\mathbf{N} \neq 0$ and are thus the analogs of the superfluid state of the boson model of Section 9.1. The Néel state occurs precisely at $\mathbf{H} = \mathbf{0}$, and the full rotational invariance of the Hamiltonian then implies that the direction of $\mathbf{N}$ is immaterial. The canted state occurs at nonzero $\mathbf{H}$. If we write $\mathbf{H} = H\mathbf{e}_z$, the numerical optimization of the mean-field

Hamiltonian (19.82) shows that the vector $\mathbf{N}$ prefers to lie in the $x-y$ plane; the direction within the plane is immaterial, reflecting the U(1) symmetry of the problem. This orientation of the Néel order parameter in a plane perpendicular to an applied uniform
field is quite generic, and the reasons for it become more evident in Section 19.4.4 below. We choose $N_x \neq 0$ and $N_y = 0$. The resulting canted state is characterized by the nonzero expectation values

$$\langle \hat{n}_x \rangle = N_x/(JZ) \neq 0, \quad \left\langle \hat{L}_z \right\rangle \neq 0, \tag{19.83}$$

and all other components of $\hat{\mathbf{n}}$ and $\hat{\mathbf{L}}$ have vanishing expectation values. The first relation in (19.83) should be compared with (9.9) for its origin is the same. Both nonzero expectation values in (19.83) vary continuously as a function of J, g, or H, and nothing is pinned at a quantized value; because there is a nonzero, continuously varying ferromagnetic moment in the canted phase, this is an example of an unquantized ferromagnet. The results (19.83) also make the origin of the term "canted" clear (as illustrated within the canted region of Fig. 19.8). In terms of the underlying Heisenberg spins, a nonzero $\langle \hat{n}_x \rangle$ implies antiferromagnetic ordering within the x direction in spin space, while a nonzero $\left\langle \hat{L}_z \right\rangle$ implies a uniform ferromagnetic moment in the z direction.

We show a plot of the H dependence of the $T = 0$ magnetization $\left\langle \hat{L}_z \right\rangle$ in Fig. 19.7. Note that there are plateaus in the magnetization while the system is in the quantum paramagnetic or quantized ferromagnetic phases. In between these phases is the canted phase, or the unquantized ferromagnet, in which the magnetization continuously interpolates between the quantized values.

The excitation structure of the canted phase is easy to work out. We simply follow the same procedure as that used for the Néel state in Section 6.2. Examining equations of the motion of small fluctuations about the ordered state one finds a gapless spin-wave excitation with energy $\varepsilon_k \sim k$ corresponding to rotations of the $\hat{\mathbf{n}}$ in the $x-y$ plane. For the case where the canted state appears in a model with full O(3) symmetry, there is an additional gapless mode with dispersion $\varepsilon_k \sim k^2$ [437].

The mean-field boundary between the canted/Néel states and the quantized ferromagnet/quantum paramagnet can be computed analytically, using the same analysis leading up

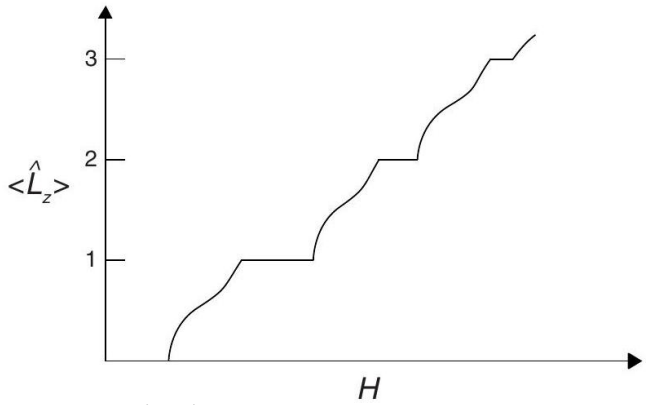


Fig. 19.7 The magnetization, $\left\langle \hat{L}_Z \right\rangle$, as a function of the field $\mathbf{H}$ for the rotor model (19.81).

It is assumed that the value of Z/g in Fig. 19.6 is small enough that a vertical line will intersect the Q.F. ℓ phases for $\ell \leq 3$. The magnetization is initially pinned at 0 when the system is in the quantum paramagnet and is subsequently pinned at ℓ in the Q.F. phases. The magnetization interpolates between these plateaus in the canted or "unquantized ferromagnetic" phase.

to (9.14) for the boson model. We expand the ground state energy of the quantized ferromagnet/quantum paramagnet in powers of N_x and demand that the coefficient of the N_x^2 vanish. This leads to the analog of the condition $r = 0$ with the expressions (9.15), (9.16); in the present situation we find the condition

$$\frac{g}{Z} = \frac{\ell+1}{(2\ell+3)(\ell+1-H/Jg)} - \frac{\ell}{(2\ell+1)(\ell-H/Jg)} + \frac{1}{(2\ell+1)(2\ell+3)(\ell+1+H/Jg)} \tag{19.84}$$

for the instability of the quantized ferromagnet/quantum paramagnet with $\left\langle \hat{L}_z \right\rangle = \ell$ (the denominators in (19.84) are always positive over the range of applicability for a given value of ℓ). Simple application of (19.84) led to Fig. 19.6.

An important feature of the above results deserves special mention. Note that the only phase with a continually varying uniform magnetic moment (an unquantized ferromagnet) is the canted phase. This phase has a broken symmetry in the $x-y$ plane and an associated gapless mode. This result is believed [437] to be a general principle: phases with continuously varying values of a ferromagnetic moment must have gapless spin modes in addition to the usual ferromagnetic spin waves that are present for the case of a spontaneously generated moment; moreover, unlike the spin waves, these gapless modes do not acquire a gap in the presence of a uniform field $\mathbf{H}$. In $d \geq 2$, for the rotor models considered here, the gapless modes are associated with the broken symmetry leading to canted order in such phases. In $d = 1$, the analysis in Chapter 16 shows that the order in the $x-y$ plane becomes quasi-long range but the gapless mode survives.

(For completeness, we also note here another physical example of an unquantized ferromagnet: the Stoner ferromagnet [494] of an interacting Fermi gas, in which there are two Fermi surfaces, one each for up and down spins, with unequal Fermi wavevectors $k_{F\uparrow} \neq k_{F\downarrow}$. The values of $k_{F\uparrow}$ and $k_{F\downarrow}$ can vary continuously as the interaction strength is varied (provided they are both nonzero), and so can the mean magnetic moment. Consistent with the general principle above, in addition to the ferromagnetic spin waves, this system has low-energy spin-flip excitations at finite wavevectors involving particle-hole pairs near the two Fermi surfaces.)

19.4.4 Zero temperature critical properties

It is clear that the $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ transition between the quantum paramagnet and the Néel state is precisely the same as the $N = 3$ model intensively studied in Part III; this critical point is denoted M in Fig. 19.6. We show that the generic $\mathbf{H} \neq \mathbf{0}$ transition between the quantized ferromagnet/quantum paramagnet and the canted state is in the universality class of the dilute Bose gas field theory in (16.1), which was thoroughly studied in Chapter 16. We will do this by examining the line of second-order transitions coming into the point M; the remaining portions of the phase boundary can be analyzed in a similar manner. It should also be noted that there are also special particle-hole symmetric points at the tips of the lobes surrounding the quantized ferromagnet phases where the $z = 1$ theory of Part II applies, just as was the case for the boson Hubbard model in Sections 9.1 and 9.3.

The promised result is most easily established by using the "soft-spin" theory of the point M studied in Chapter 14. In the presence of a field $\mathbf{H} = H\mathbf{e}_z$ the generalization of the $N = 3$ version of (14.2) is

$$\mathcal{S}_\phi = \int d^d x \int_0^{1/T} d\tau \left\{ \frac{1}{2} \left[(\partial_\tau \phi_x - iH\phi_y)^2 + (\partial_\tau \phi_y + iH\phi_x)^2 + (\partial_\tau \phi_z)^2 + c^2 \left(\nabla_x \vec{\phi} \right)^2 + r\phi_\alpha^2 \right] + \frac{u_0}{4!} \left(\phi_\alpha^2 \right)^2 \right\}. \tag{19.85}$$

The uniform magnetic moment density is given by

$$\frac{1}{v} \left\langle \hat{L}_z \right\rangle = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H}, \tag{19.86}$$

where v is the volume per rotor, and $\mathcal{F}$ is the free energy density associated with the action $\mathcal{S}_\phi$.

Let us first discuss the mean-field properties of $\mathcal{S}_\phi$, obtained by minimizing the action, while ignoring all spatial and time dependence of ϕ_α; this reproduces the structure in the vicinity of the point M in Fig. 19.6 obtained earlier using the mean-field Hamiltonian (19.82). Note that the components ϕ_x, ϕ_y have a quadratic term with coefficient $r - H^2$, while ϕ_z has the usual coefficient r; so ordering is preferred in the $x - y$ plane, and this was the reason for the choice in the orientation of the $\mathbf{N}$ vector in Section 19.4.3. For $r - H^2 > 0$, the ground state has $\langle \phi_\alpha \rangle = 0$ and is therefore in the quantum paramagnetic phase. For $r - H^2 < 0$, the ground state has $\langle \phi_\alpha \rangle \neq 0$ and lies in the $x - y$ plane. This is the C phase and the fields have the expectation values

$$\phi_\alpha = \left(\left(\frac{6\left(H^2 - r\right)}{u_0} \right)^{1/2}, 0, 0 \right), \quad \frac{1}{v} \left\langle \hat{L}_z \right\rangle = \frac{6H\left(H^2 - r\right)}{u_0}, \tag{19.87}$$

or any rotation of ϕ_α in the $x - y$ plane. Note that $\left\langle \hat{L}_z \right\rangle$ vanishes for $H = 0$, and therefore the line $r < 0, H = 0$ is the Néel state. The resulting mean-field phase diagram is shown in Fig. 19.8 and is identical to the vicinity of the point M in Fig. 19.6. Let us focus on the vicinity of the generic transition between the quantum paramagnet and the canted phase: this corresponds to the regime $|r - H^2| \ll |r|$. In this region we can neglect ϕ_z fluctuations and focus only on the $\phi_x + i\phi_y$ that is undergoing Bose condensation. Further, the secondorder time derivative in $\mathcal{S}_\phi$ can be dropped as the low-energy properties are dominated by the more relevant first-order time derivative that appears by expanding the first two terms in $\mathcal{S}_\phi$. Making these approximations, and defining

$$\Psi = \frac{\phi_x + i\phi_y}{\sqrt{H}}, \tag{19.88}$$

we see that $\mathcal{S}_\phi$ reduces to

$$\mathcal{S}_\Psi = \int d^2x \int_0^{1/T} d\tau \left[\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} + \frac{c^2}{2H} \left| \nabla_x \Psi \right|^2 + \frac{(r - H^2)}{2H} |\Psi|^2 + \frac{u_0}{24H^2} |\Psi|^4 \right]. \tag{19.89}$$

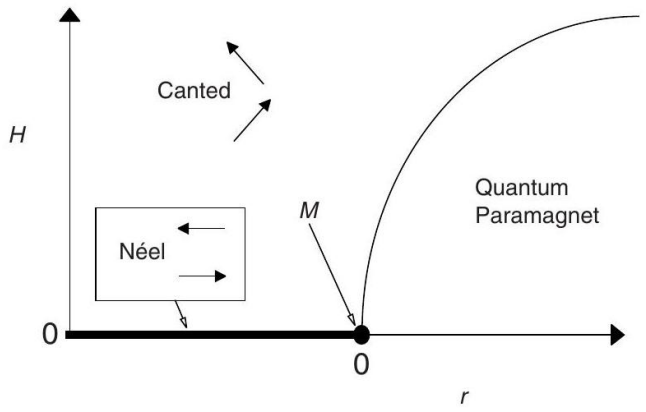


Fig. 19.8 Mean-field phase diagram of $\mathcal{S}_\phi$ (in (19.85)) at $T = 0$. The arrows denote the relative orientation of the spins in the corresponding phases of double layer systems, which map onto the rotor model as discussed in Section 1.4.3; the field $\mathbf{H}$ is assumed to point toward the top of the page. The multicritical point M is the $N = 3$ case of the quantum critical point studied in Part II. Note that the vicinity of M is similar to that in Fig. 19.6.

This is precisely the theory (16.1), establishing the claim made at the beginning of this subsection.

21.4.5 19.5 Applications and extensions

A survey of numerical and experimental studies of two-dimensional quantum antiferromagnets may be found in [430].

The analyses of Section 19.4 should make it clear that the dilute Bose gas quantum critical point of Chapter 16 describes the closing of a spin gap of an antiferromagnet by a strong external magnetic field [9, 10, 82, 438, 452, 482, 513]. This critical point has been intensively studied in a spin-ladder organic compound, $Cu_2\,(C_5H_{12}\,N_2)_2\,Cl_4$[71 − 73, 130, 198]. The onset of magnetization plateaus at a finite field (as in Fig. 19.7) is also described by the same quantum critical point, and such plateaus have been observed recently in experiments on one-dimensional spin chains [356,471].

A novel realization of the $d = 2$ continuum quantum ferromagnets of Section 19.2 is provided by magnetization studies of single-layer quantum Hall systems at filling factor $\nu = 1$ [135,261,262,480]. These are electronic systems with a gap toward charged excitations and a strong ferromagnetic exchange between the electronic spins. As a result, the low-lying spin excitations are well described by the continuum theory (19.25). The magnetization of this system for different T and H has been measured in NMR [37] and optical [15, 319] experiments, and the results have been interpreted by computations on (19.25) [27, 213, 399, 504].

Also of interest are studies of double-layer quantum Hall systems, when two singlelayer systems in a ferromagnetic quantum Hall state with a charge gap are brought close to each other [373, 374, 380, 445]. There is an antiferromagnetic exchange pairing between the layers [555], which suggests that we may consider the two layers to be similar to the two sublattices of an antiferromagnet and that there is an effective rotor model description of the spin excitations. Indeed, it has been argued [111, 112] that the system maps precisely onto the model studied in Section 19.4. Detailed light scattering studies have mapped out the phase diagram of the system [374], and the results are consistent with Figs. 19.6 and 19.8. Specific quantitative predictions for quantum critical behavior have been made in [111,112,324,426,509], and these and dynamical results like those in Section 14.3 could be tested in future experiments.

21.5 Spin chains: bosonization

This chapter has two central aims. The first is to describe a particular class of $S = 1/2$ antiferromagnets in $d = 1$ and to understand their properties in the context of the general discussion of antiferromagnets in Chapter 19. The second is to introduce the technical tool of bosonization and to illustrate its utility in the solutions of the models noted. The powerful bosonization method has been used extensively in recent years to understand a wide variety of systems in one dimension. We do not attempt to survey this vast literature here but refer the reader to a number of available reviews; a description of some important current topics appears in articles by Schulz [453] and Affleck [8]. However, most of the basic ideas and general principles make an appearance in our treatment here. The author benefited from unpublished Trieste lecture notes of T. Giamarchi in preparing this chapter.

The antiferromagnetic chain we study [190] has the Hamiltonian

$$H_{12} = J_1 \sum_i \left(\hat{\sigma}_i^x \hat{\sigma}_{i+1}^x + \hat{\sigma}_i^y \hat{\sigma}_{i+1}^y + \lambda \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_{i+1}^z\right) + J_2 \sum_i \left(\hat{\sigma}_i^x \hat{\sigma}_{i+2}^x + \hat{\sigma}_i^y \hat{\sigma}_{i+2}^y + \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_{i+2}^z\right) \tag{20.1}$$

where the $\hat{\sigma}_i^\alpha$ are Pauli matrices representing an $S = 1/2$ spin at site i, and the subscript 12 on H indicates the presence of first- and second-neighbor interactions. For $\lambda = 1$ this reduces to the $S = 1/2$ Heisenberg Hamiltonian H_S in (19.1), with first ($J_1 > 0$) and second ($J_2 > 0$) neighbor exchange in $d = 1$, which was studied in the continuum limit of the coherent state path integral in Chapter 19. We have introduced the anisotropy parameter λ to make contact with the quantum XX chain studied in Sections 16.1 and 16.3.3 by rather different methods; for $\lambda = 0$ and $J_2 = 0$, (20.1) reduces to the XX Hamiltonian in (16.6). We use these latter methods here and show how they can be combined with bosonization to examine the more general model (20.1). Recall that the XX chain had a global U(1) symmetry and an associated conserved charge $Q = (1/2)\sum_i \hat{\sigma}_i^z$. This U(1) symmetry is also present in H_{12} for general λ. Only the point $\lambda = 1$ has the full Heisenberg $SU(2)$ symmetry.

We begin by re-examining the XX model in Section 20.1, and then we re-obtain the results of Section 16.3.3 by introducing the bosonization method. The same method will be used to describe the phases and low- T properties of H_{12} in Section 20.2. Finally, in Section 20.3 we

rectify an omission from Part II, examining the $N = 2, d = 1$ quantum rotor model and showing how it can be understood by a simple adaptation of the methods introduced in this chapter.

21.5.1 20.1 The XX chain revisited: bosonization

This section examines the model H_{12} at $\lambda = 0$ and $J_2 = 0$. Then, as noted earlier, H_{12} reduces to the Hamiltonian H_{XX} in (16.6). For antiferromagnetic exchange, $J_1 > 0$, we obtain H_{XX} with a coupling $w < 0$; it is somewhat inconvenient to work with a $w < 0$, but we can map to $w > 0$ by changing the signs of the $\hat{\sigma}^x\hat{\sigma}^x$ and $\hat{\sigma}^y\hat{\sigma}^y$ terms in H_{12} by rotating every second spin by 180 degrees about the z-axis. We have used the JordanWigner transformation to map H_{XX} onto a model of free spinless fermions, and with the staggered rotation, the transformation (10.8, 10.9) becomes

$$\begin{aligned}
\hat{\sigma}_i^z &= 1 - 2c_i^\dagger c_i, \\
\hat{\sigma}_i^+ &= (-1)^i \prod_{j<i} \left(1 - 2c_j^\dagger c_j\right) c_i, \\
\hat{\sigma}_i^- &= (-1)^i \prod_{j<i} \left(1 - 2c_j^\dagger c_j\right) c_i^\dagger.
\end{aligned} \tag{20.2}$$

Inserting (20.2) into (20.1) we find

$$\begin{aligned}
H_{12} = -\sum_i \Big[& 2J_1 \left(c_{i+1}^\dagger c_i + c_i^\dagger c_{i+1}\right) + J_1\lambda \left(2c_i^\dagger c_i - 1\right)\left(2c_{i+1}^\dagger c_{i+1} - 1\right) \\
& + J_2 \left(2c_i^\dagger c_i - 1\right)\left(2c_{i+2}^\dagger c_{i+2} - 1\right) \\
& -2J_2 \left(c_i^\dagger \left(2c_{i+1}^\dagger c_{i+1} - 1\right) c_{i+2} + c_{i+2}^\dagger \left(2c_{i+1}^\dagger c_{i+1} - 1\right) c_i\right)\Big].
\end{aligned} \tag{20.3}$$

So for $J_2 = 0, \lambda = 0$ we see that H_{12} reduces to the free fermion form (16.7) of H_{XX} with $w = 2J_1$ and $\mu = 0$.

The spin correlations of H_{XX} were examined in Section 16.3.3, and we were then especially interested in the quantum phase transition that occurred when the density of fermions in the ground state went from being pinned at zero to a nonzero value. As discussed in Section 16.1 and Fig. 16.1, this transition occurred at $\mu = 0$. Here we are interested in the case $\mu = 2w$, when the density of fermions is nonzero and large; by Fig. 16.1 the fermion band is exactly half filled. So we are well away from the quantum critical point of interest in Chapter 16 and are solely interested in the finite ground state fermion density region. This places us exclusively within the Tomonaga-Luttinger liquid region of Section 16.3.3. (This is the region labeled "Fermi liquid" in Fig. 16.2, which applies to general d.) We gave a complete derivation of the asymptotic form of the $T > 0$, equal-time correlators of the Tomonaga-Luttinger liquid region in Section 16.3.3, and we then deduced the ground state correlators in (16.85, 16.86) by appealing to a mapping based on conformal invariance. The analysis there was specialized to the case $\mu > 0$, with $|\mu| \ll w$, but precisely the same methods also work for $\mu = 2w$. Using the same steps as those leading up to (16.86) (or to (10.95) for the quantum Ising chain), we can obtain the following $T = 0$ correlators of H_{12} at $\lambda = 0, J_2 = 0$[327, 420] :

$$\left\langle \hat{\sigma}_i^x \hat{\sigma}_{i+n}^x \right\rangle = \left\langle \hat{\sigma}_i^y \hat{\sigma}_{i+n}^y \right\rangle = (-1)^n \frac{8\left(G_I(0)\right)^2}{(2\pi n)^{1/2}} \quad \text{as } n \to \infty, \tag{20.4}$$

where the numerical constant $G_I(0)$ was defined in (10.51) and its value was quoted above (10.94). The leading $(-1)^n$ prefactor is as expected from the staggered spin correlations in an antiferromagnet; technically it arises from the staggered rotation of the spins in (20.2). We can also directly use the first mapping in (20.2) to obtain correlators of $\hat{\sigma}^z$ quite simply:

$$\left\langle \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_{i+n}^z \right\rangle = \delta_{n,0} + (1 - \delta_{n,0}) \left(-\frac{2}{\pi^2 n^2} + \frac{2\cos(\pi n)}{\pi^2 n^2}\right). \tag{20.5}$$

This section obtains the power-law decays in (20.4) and (20.5) by the bosonization method [308, 309, 493, 505]. However, this approach abandons attempts to keep track of most of the prefactors (only the prefactor of the nonoscillating $1/n^2$ decay of the conserved z component of the spin in (20.5) is obtained exactly). This "sloppiness" is compensated by the important advantage that the method applies for nonzero λ and J_2. Further, the validity of the conformal mapping between $T > 0$ and $T = 0$ correlators noted above is explicitly demonstrated.

We begin by taking the continuum limit of H_{12} in (20.3) at $J_2 = \lambda = 0$ in precisely the same manner as discussed in Section 16.2.2 for the Fermi liquid region of Fig. 16.2. With lattice spacing a, we introduce the continuum Fermi field $\Psi_F(x, \tau)$ as in (10.23) and then parameterize it in terms of left (Ψ_L) and right (Ψ_R) moving excitations in the vicinity of the Fermi points as in (16.28). The fermion band is half filled, and so in this case $k_F = \pi/a$. The fields $\Psi_{L,R}$ are described by the simple Hamiltonian

$$H_{FL} = -iv_F \int dx \left(\Psi_R^\dagger \frac{\partial \Psi_R}{\partial x} - \Psi_L^\dagger \frac{\partial \Psi_L}{\partial x} \right) \tag{20.6}$$

which corresponds to the Lagrangean $\mathcal{L}_{FL}$ in (16.29); the Fermi velocity is given by $v_F = 4J_1 a$.

We examine $\mathcal{L}_{FL}$ a bit more carefully and show, somewhat surprisingly, that it can also be interpreted as a theory of free relativistic bosons. The mapping can be rather precisely demonstrated by placing $\mathcal{L}_{FL}$ on a system of finite length L. We choose to place antiperiodic boundary conditions on the Fermi fields, $\Psi_{L,R}(x + L) = -\Psi_{L,R}(x)$; this arbitrary choice will not affect the thermodynamic limit $L \to \infty$, which is ultimately all we are interested in. We can expand $\Psi_{L,R}$ in Fourier modes

$$\Psi_R(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Psi_{Rn} e^{i(2n-1)\pi x/L} \tag{20.7}$$

and similarly for Ψ_L. The Fourier components obey canonical Fermi commutation relations $\left\{ \Psi_{Rn}, \Psi_{Rn'}^\dagger \right\} = \delta_{nn'}$ and are described by the simple Hamiltonian

$$\tilde{H}_R = \frac{\pi v_F}{L} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (2n-1) \Psi_{Rn}^\dagger \Psi_{Rn} - E_0 \tag{20.8}$$

where the tilde in $\tilde{H}_R$ has been introduced to prevent confusion with the rotor Hamiltonian (11.1), and E_0 is an arbitrary constant setting the zero of energy, which we adjust to make the ground state energy of $\tilde{H}_R$ exactly equal to 0 ; very similar manipulations apply to the left-movers Ψ_L. The ground state of $\tilde{H}_R$ has all fermion states with
$n > 0$ empty, while those with $n \leq 0$ are occupied. We also define the total fermion number ("charge"), Q_R, of any state by the expression

$$Q_R = \sum_n : \Psi_{Rn}^\dagger \Psi_{Rn} : \tag{20.9}$$

The colons are the so-called normal-ordering symbol - they simply indicate that the operator enclosed between them should include a c-number subtraction of its expectation value in the ground state of $\tilde{H}_R$, which of course ensures that $Q_R = 0$ in the ground state. Note that Q_R commutes with $\tilde{H}_R$ and so we need only consider states with definite Q_R, which allows us to treat Q_R as simply an integer. The partition function, Z_R, of $\tilde{H}_R$ at a temperature T is then easily computed to be

$$Z_R = \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 + q^{2n-1}\right)^2 \tag{20.10}$$

where

$$q \equiv e^{-\pi v_F / TL}. \tag{20.11}$$

The square in (20.10) arises from the precisely equal contributions from the states with n and $-n + 1$ in (20.8) after the ground state energy E_0 has been subtracted out.

We can provide an entirely different interpretation of the partition function Z_R. Instead of thinking in terms of occupation numbers of individual fermion states, let us focus on particle-hole excitations. We create a particle-hole excitation of "momentum" $n > 0$ above any fermion state by taking a fermion in an occupied state n' and moving it to the unoccupied fermion state $n' + n$. Clearly the energy change in such a transformation is $2n\pi v_F/L$ and is independent of the value of n'. This independence of n' is a crucial property and is largely responsible for the results that follow. It is a consequence of the linear fermion dispersion in (16.28), and of being in $d = 1$. We interpret the creation of such a particle-hole excitation as being equivalent to the occupation of a state with energy $2n\pi v_F/L$ created by the canonical boson operator $b^\dagger_{Rn}$. We can place an arbitrary number of bosons in this state, and we now show how this is compatible with the multiplicity of the particle-hole excitations that can be created in the fermionic language.

The key observation is that there is a precise one-to-one mapping between the fermionic labeling of the states and those specified by the bosons creating particle-hole excitations. Take any fermion state, $|F\rangle$, with an arbitrary set of fermion occupation numbers and charge Q_R. We uniquely associate this state with a set of particle-hole excitations above a particular fermion state we label $|Q_R\rangle$; this is the state with the lowest possible energy in the sector of states with charge Q_R, that is, $|Q_R\rangle$ has all fermion states with $n \leq Q_R$ occupied and all others unoccupied. The energy of $|Q_R\rangle$ is

$$\frac{\pi v_F}{L}\sum_{n=1}^{|Q_R|}(2n-1) = \frac{\pi v_F Q_R^2}{L}. \tag{20.12}$$

To obtain the arbitrary fermion state, $|F\rangle$, with charge Q_R, first take the fermion in the "topmost" occupied state in $|Q_R\rangle$, (i.e. the state with $n = Q_R$) and move it to the topmost occupied state in $|F\rangle$ (see Fig. 20.1). Perform the same operation on the fermion in

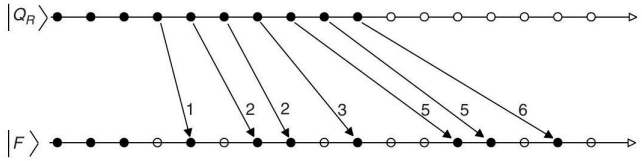


Fig. 20.1 Sequence of particle-hole excitations (bosons b_{Rn}) by which one can obtain an arbitrary fermion state $|F\rangle$ from the state $|Q_R\rangle$, which is the lowest energy state with charge Q_R. The filled (open) circles represent occupied (unoccupied) fermion states with energies that increase in units of $2\pi v_F/L$ to the right. The arrows represent bosonic excitations, b_{Rn}, with the integer representing the value of n. Note that the bosons act in descending order in energy upon the descending sequence of occupied states in $|Q_R\rangle$.

$n = Q_R - 1$ by moving it to the next lowest occupied state in $|F\rangle$. Finally, repeat until the state $|F\rangle$ is obtained. This order of occupying the boson particle-hole excitations ensures that the $b^\dagger_{Rn}$ act in descending order in n. Such an ordering allows one easily to show that the mapping is invertible and one-to-one. Given any set of occupied boson states, $\{n\}$, and a charge Q_R, we start with the state $|Q_R\rangle$ and act on it with the set of Bose operators in the same descending order; their ordering ensures that it is always possible to create such particle-hole excitations from the fermionic state, and one is never removing a fermion from an unoccupied state or adding it to an occupied state. The gist of these simple arguments is that the states of the many-fermion Hamiltonian $\tilde{H}_R$ in (20.8) are in one-to-one correspondence with the many-boson Hamiltonian

$$\tilde{H}'_R = \frac{\pi v_F Q_R^2}{L} + \frac{2\pi v_F}{L}\sum_{n=1}^{\infty} n b^\dagger_{Rn} b_{Rn} \tag{20.13}$$

where Q_R can take an arbitrary integer value. It is straightforward to compute the partition function of $\tilde{H}'_R$ and we find

$$Z'_R = \left[\prod_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(1-q^{2n})}\right]\left[\sum_{Q_R=-\infty}^{\infty} q^{Q_R^2}\right] \tag{20.14}$$

Our pictorial arguments above prove that we must have $Z_R = Z'_R$. That this is the case is an identity from the theory of elliptic functions. (The reader is invited to verify that the expressions (20.10) and (20.14) generate identical power series expansions in q.)

The above gives an appealing picture of bosonization at the level of states and energy levels, but we want to extend it to include operators. To this end, we consider the operator $\rho_R(x)$ representing the normal-ordered fermion density:

$$\rho_R(x) =: \Psi_R^\dagger(x)\Psi_R(x) := \frac{Q_R}{L} + \frac{1}{L}\sum_{n\neq 0}\rho_{Rn}e^{i2n\pi x/L} \tag{20.15}$$

where the last step is a Fourier expansion of $\rho_R(x)$; the zero wavevector component is Q_R/L, while nonzero wavevector terms have coefficient ρ_{Rn}. The commutation relations of the ρ_{Rn} are central to our subsequent considerations and require careful evaluation;
we have

$$\begin{aligned}[\rho_{Rn}, \rho_{R-n'}] &= \sum_{n_1,n_2}\left[\Psi^\dagger_{Rn_1}\Psi_{Rn_1+n}, \Psi^\dagger_{Rn_2}\Psi_{Rn_2-n'}\right] \\ &= \sum_{n_2}\left(\Psi^\dagger_{Rn_2-n}\Psi_{Rn_2-n'} - \Psi^\dagger_{Rn_2}\Psi_{Rn_2+n-n'}\right).\end{aligned} \tag{20.16}$$

It may appear that a simple change of variables in the summation over the second term in (20.16) ($n_2 \to n_2 + n$) shows that it equals the first, and so the combined expression vanishes. However, this is incorrect because it is dangerous to change variables in expressions that involve the summation over all integer values of n_2 and are therefore individually divergent; rather, we should first decide upon a physically motivated large-momentum cutoff that will make each term finite and then perform the subtraction. We know that the linear spectrum in (20.8) holds only for a limited range of momenta, and for sufficiently large $|n|$, lattice corrections to the dispersion become important. However, in the low-energy limit of interest here, the high fermionic states at such momenta are rarely, if ever, excited from their ground state configurations. We can use this fact to our advantage by explicitly subtracting the ground state expectation value ("normal-order") from every fermionic bilinear we consider; the fluctuations are then practically zero for the high-energy states in both the linear spectrum model (20.8) and the actual physical systems, and only the low-energy states, where (20.8) is actually a good model, matter. After such normal-ordering, the summation over both terms in (20.15) is well defined and we are free to change the summation variable. As a result, the normal-ordered terms then do indeed cancel, and the expression (20.16) reduces to

$$\begin{aligned}[\rho_{Rn}, \rho_{R-n'}] &= \delta_{nn'}\sum_{n_2}\left(\left\langle\Psi^\dagger_{Rn_2-n}\Psi_{Rn_2-n}\right\rangle - \left\langle\Psi^\dagger_{Rn_2}\Psi_{Rn_2}\right\rangle\right) \\ &= \delta_{nn'}n.\end{aligned} \tag{20.17}$$

This key result shows that the only nonzero commutator is between ρ_{Rn} and ρ_{R-n} and that it is simply the number n. By a suitable rescaling of the ρ_{Rn} it should be evident that we can associate them with canonical bosonic creation and annihilation operators. We will not do this explicitly but simply work directly with the ρ_{Rn} as a set of operators obeying the defining commutation relation (20.17), without making explicit reference to the fermionic relation (20.15). We assert that the Hamiltonians $\tilde{H}_R, \tilde{H}'_R$ are equivalent to

$$\tilde{H}''_R = \frac{\pi v_F Q_R^2}{L} + \frac{2\pi v_F}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\rho_{R-n}\rho_{Rn} \tag{20.18}$$

This assertion is simple to prove. First, it is clear from the commutation relations (20.17) that the eigenvalues and degeneracies of (20.18) are the same as those of (20.13). (The individual states are however not the same; there is a complicated linear relation between them, which is not difficult to reconstruct from our definitions of the operators ρ_{Rn} and b_{Rn} .) Second, the definition (20.18) and the commutation relations (20.17) imply that

$$\left[\tilde{H}''_R, \rho_{R-n}\right] = \frac{2\pi v_F n}{L}\rho_{R-n}. \tag{20.19}$$

Precisely the same commutation relation follows from the fermionic form (20.8) and the definition (20.15).

We have completed a significant part of the bosonization program. We have the "bosonic" Hamiltonian in (20.18) in terms of the operators ρ_{Rn}, which obey (20.17), and we also have the simple explicit relation (20.15) to the fermionic fields. Before proceeding further, we introduce some notation that will allow us to recast the results obtained so far in a compact, local, and physically transparent notation. We combine the operators ρ_{Rn} and ρ_{Ln} (the Fourier components of the left-moving fermions Ψ_L) into two local fields $\phi(x)$ and $\theta(x)$, defined by

$$\phi(x) = -\phi_0 + \frac{\pi Q x}{L} - \frac{i}{2}\sum_{n\neq 0}\frac{e^{i2n\pi x/L}}{n}\left[\rho_{Rn} + \rho_{Ln}\right]$$

$$\theta(x) = -\theta_0 + \frac{\pi J x}{L} - \frac{i}{2}\sum_{n\neq 0}\frac{e^{i2n\pi x/L}}{n}\left[\rho_{Rn} - \rho_{Ln}\right]$$

where $Q = Q_R + Q_L$ is the total charge, $J = Q_R - Q_L$, and ϕ_0 and θ_0 are a pair of angular variables that are canonically conjugate to J and Q, respectively; that is, the only nonvanishing commutation relations between the operators on the right-hand sides of (20.20) and (20.17) are $[\phi_0, J] = i$ and $[\theta_0, Q] = i$. Our objective in introducing these is to produce a number of simple and elegant results. First, using (20.20), and the commutators just noted, we have

$$[\nabla\phi(x), \theta(y)] = [\nabla\theta(x), \phi(y)] = i\pi\delta(x-y) \tag{20.20}$$

Second, (20.18) can now be written in the compact, local form

$$\tilde{H}''_R + \tilde{H}''_L = \frac{v_F}{2\pi}\int_0^L dx\left[\frac{1}{K}(\nabla\phi)^2 + K(\nabla\theta)^2\right] \tag{20.21}$$

where the dimensionless coupling K has been introduced for future convenience; in the present situation $K = 1$, but we see later that moving away from H_{XX} to more general H_{12} leads to other values of K. The expressions (20.21) and (20.20) can be taken as defining relations, and we could have derived all the properties of the $\rho_{Rn}, \rho_{Ln}, \theta_0, \phi_0$ as consequences of the mode expansions (20.20), which follow after imposition of the periodic boundary conditions

$$\phi(x+L) = \phi(x) + \pi Q, \quad \theta(x+L) = \theta(x) + \pi J. \tag{20.22}$$

These conditions show that $\phi(x)$ and $\theta(x)$ are to be interpreted as angular variables. Our final version of the bosonic form of $\tilde{H}_R + \tilde{H}_L$ in (20.8) is contained in (20.20), (20.21), and (20.22), and the two formulations are logically exactly equivalent. The Hilbert space splits into sectors defined by the integers $Q = Q_R + Q_L, J = Q_R - Q_L$ (and so $(-1)^Q = (-1)^J$), which measure the total charge of the left- and right-moving fermions. All fluctuations in each sector are defined by the fluctuations of the local angular bosonic fields $\phi(x)$ and $\theta(x)$, or equivalently by the fermionic fields $\Psi_R(x)$ and $\Psi_L(x)$.

We are going to make extensive use of the fields $\phi(x), \theta(x)$ in the following, and so their physical interpretation would be useful. First, the field ϕ has nothing to do with the O(N) order parameter ϕ_α used in other chapters of this book. Both notations are standard, and the context should prevent confusion. The meaning of ϕ follows from the derivative of (20.20), which with (20.15) gives

$$\nabla\phi(x) = \pi\rho(x) \equiv \pi\left(\rho_R(x) + \rho_L(x)\right). \tag{20.23}$$

So the gradient of ϕ measures the total density of particles, and $\phi(x)$ increases by π each time x passes through a particle. The expression (20.23) also shows that we can interpret $\phi(x)$ as the displacement of the particle at position x from a reference state in which the particles are equally spaced as in a crystal; that is, $\phi(x)$ is something like a phonon displacement operator whose divergence is equal to the local change in density. Turning to $\theta(x)$, one interpretation follows from (20.20), which shows that $\Pi_\phi(x) \equiv -\nabla\theta(x)/\pi$ is the canonically conjugate momentum variable to the field $\phi(x)$. In other words, Π_ϕ^2 is the kinetic energy associated with the "phonon"

displacement $\phi(x)$. Using this interpretation, we can easily apply the methods of Chapter 3 to obtain the Lagrangean form of (20.21):

$$\mathcal{S}_{TL} = \frac{1}{2\pi K v_F} \int dx d\tau \left[(\partial_\tau \phi)^2 + v_F^2 (\nabla \phi)^2 \right] \tag{20.24}$$

where the subscript TL represents Tomonaga-Luttinger. This is just the action of a free, massless, relativistic scalar field. Conversely, we also have a "dual" formulation of $\mathcal{S}_{TL}$ in which we interpret $\theta(x)$ as the fundamental degree of freedom and $\Pi_\theta \equiv -\nabla\phi/\pi$ as its canonically conjugate momentum; then we obtain the same action but with $K \to 1/K$

$$\mathcal{S}_{TL} = \frac{K}{2\pi v_F} \int dx d\tau \left[(\partial_\tau \theta)^2 + v_F^2 (\nabla \theta)^2 \right] \tag{20.25}$$

for $\tilde{H}_R + \tilde{H}_L$. In this approach a direct physical interpretation of $\theta(x)$ is lacking; we see below that we can interpret it as an angular variable corresponding to the O(2) orderparameter correlations associated with the antiferromagnet H_{XX} in (16.6). In particular we find $\hat{\sigma}_+ \sim (\hat{\sigma}_x + i\hat{\sigma}_y) \sim (\phi_1 + i\phi_2) \sim (n_1 + in_2) \sim e^{i\theta}$ (here we have used the notation of Part II, where $\vec{\phi}$ and $\mathbf{n}$ represent an O(2) order parameter). Thus a slowly varying θ corresponds to ordering in the $x-y$ plane in the original antiferromagnet. Also, if, as in Section 16.1, we interpret the $S = 1/2$ antiferromagnet as a hard-core Bose gas, then $e^{i\theta}$ is the superfluid order parameter. Another important property of θ is obtained by taking the gradient of (20.20), and we obtain the analog of (20.23):

$$\nabla\theta(x) = \pi \left(\rho_R(x) - \rho_L(x) \right); \tag{20.26}$$

hence gradients of θ measure the difference in density of right- and left-moving particles. Let us also note a representation of the functional integrals in (20.24) and (20.25) which integrates over both θ and ϕ in a democratic manner. Such a representation is an integral over phase space, rather than configuration space, and has the action

$$\mathcal{S}_{TL} = \frac{v_F}{2\pi} \int dx d\tau \left[\frac{(\nabla\phi)^2}{K} + K(\nabla\theta)^2 \right] + i\pi \int dx d\tau \nabla\theta \partial_\tau \phi \tag{20.27}$$

The final links in the bosonization procedure are expressions for the fermionic fields $\Psi_{R,L}(x)$ in terms of $\phi(x)$ and $\theta(x)$. The details of such a representation depend upon microscopic features of the particular model under consideration. These have been worked
out explicitly for a fermion Hamiltonian known as the Luttinger model [189]; here we are considering H_{XX}, and for this more general case we are satisfied by an operator correspondence that gets the correct long-distance behavior but abandons attempts to get prefactors like those in (20.4) correct (for recent progress in computing prefactors for H_{12} at $J_2 = 0$ see [11,306]). With this limited aim, the basic result can be obtained by some simple general arguments. First, note that if we annihilate a particle at the position x, from (20.23) the value of $\phi(y)$ at all $y < x$ has to be shifted by π. Such a shift is produced by the exponential of the canonically conjugate momentum operator Π_ϕ :

$$\exp\left(i\pi \int_{-\infty}^{x} \Pi_\phi(y) dy \right) = \exp(-i\theta(x)) \tag{20.28}$$

However, it is not sufficient to merely create a particle. We are creating a fermion, and the fermionic antisymmetry of the wavefunction can be accounted for if we pick up a minus sign for every particle to the left of x, that is, with a Jordan-Wigner-like factor

$$\exp\left(im\pi \int_{-\infty}^{x} \Psi_F^\dagger(y) \Psi_F(y) dy \right) = \exp\left(imk_F x + im\phi(x) \right) \tag{20.29}$$

where m is any odd integer, and $\Psi_F^\dagger \Psi_F$ measures the total density of fermions (see (10.23)), including the contributions well away from the Fermi points. In the second expression in (20.29), the term proportional to k_F represents the density in the ground state, while $\phi(x)$ is the integral of the density fluctuation above that. Combining the arguments leading to (20.28) and (20.29) we can assert the basic operator correspondence [213-215]

$$\Psi_F(x) = \sum_{m \text{ odd}} A_m e^{imk_F x + im\phi(x) - i\theta(x)} \tag{20.30}$$

where the A_m are a series of unknown constants, which depend upon microscopic details. We see shortly that the leading contribution to (20.30) comes from the terms with $m = \pm 1$, and the remaining terms are subdominant at long distances. Comparison with (16.28) shows clearly that we may make the operator identifications for the right- and leftmoving continuum Fermion fields

$$\Psi_R \sim e^{-i\theta + i\phi}, \quad \Psi_L \sim e^{-i\theta - i\phi} \tag{20.31}$$

The other terms in (20.30) arise when these basic fermionic excitations are combined with particle-hole excitations at wavevectors that are integer multiples of $2k_F$.

Similar arguments, and the above expressions, can also be applied to spin operators $\hat{\sigma}^\alpha$ via the relations (20.2). For $\hat{\sigma}^+$the arguments are as above except that the "string" factor in (20.2) exactly compensates for the change in sign discussed above. We have then

$$\hat{\sigma}_j^+ = (-1)^j \sum_{m \text{ even}} B_m e^{imk_F x_j + im\phi(x_j) - i\theta(x_j)} \tag{20.32}$$

for some unknown B_m. The most important term in this expansion is $m = 0$, so that

$$\hat{\sigma}_j^+ \sim (-1)^j e^{i\theta} \tag{20.33}$$

establishing our earlier claim of $e^{i\theta}$ as the order parameter for $x - y$ spin correlations. Finally, $\hat{\sigma}^z$ is related to the fermion density, the slowly varying component of which can be reconstructed from (20.23), while additional contributions come from evaluating $\Psi_F^\dagger(x)\Psi_F(x)$ using (20.30):

$$\frac{\hat{\sigma}_j^z}{a} = -\frac{2}{\pi}\nabla\phi\left(x_j\right) + \sum_{m \neq 0, \text{ even}} C_m e^{imk_F x_j + im\phi(x_j)} \tag{20.34}$$

for some C_m, with a the lattice spacing. Note that the coefficient of the slowly varying term (which does not oscillate at a multiple of the wavevector k_F) is precisely determined; this is ultimately related to the fact that $\sum_j \hat{\sigma}_j^z = -2Q$ commutes with the Hamiltonian.

We have completed our derivation of the bosonization technology and are ready to apply it to obtain new results. The basic result is the equivalency of the fermionic Hamiltonian (20.8), and its left-moving partner, to the bosonic theory defined by (20.20), (20.21), and (20.22). Also key are the operator correspondences in (20.23), (20.30), (20.32), and (20.34).

We turn to the evaluation of the correlators of the spin operators, (20.32) and (20.34), under the theory (20.21), (20.24), or (20.25). These can be obtained by use of the basic identity

$$\left\langle e^{i\mathcal{O}} \right\rangle = e^{-\left\langle \mathcal{O}^2 \right\rangle/2} \tag{20.35}$$

where $\mathcal{O}$ is an arbitrary linear combination of ϕ and θ fields at different spacetime points; this identity is a simple consequence of the free-field (Gaussian) nature of (20.21). In particular, all results can be reconstructed by combining (20.35) with repeated application of some elementary correlators. The first of these is the two-point correlator of ϕ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\left\langle (\phi(x,\tau) - \phi(0,0))^2 \right\rangle &= \pi v_F K \int \frac{dk}{2\pi} T \sum_{\omega_n} \frac{1 - e^{i(kx - \omega_n \tau)}}{\omega_n^2 + v_F k^2} \\ &= \frac{K}{4} \ln\left[\frac{\cosh\left(2\pi T x / v_F\right) - \cos(2\pi T \tau)}{\left(2\pi T / v_F \Lambda\right)^2} \right] \end{aligned} \tag{20.36}$$

where Λ is a large-momentum cutoff. Similarly, we have for θ, the correlator

$$\frac{1}{2}\left\langle (\theta(x,\tau) - \theta(0,0))^2 \right\rangle = \frac{1}{4K} \ln\left[\frac{\cosh\left(2\pi T x / v_F\right) - \cos(2\pi T \tau)}{\left(2\pi T / v_F \Lambda\right)^2} \right]. \tag{20.37}$$

To obtain the θ, ϕ correlator we use the relation $\Pi_\phi = -\nabla\theta/\pi$ and the equation of motion $i\Pi_\phi = \partial_\tau\phi/(\pi v_F K)$ that follows from the Hamiltonian (20.21); then by an integration and differentiation of (20.36) we can obtain

$$\langle\theta(x,\tau)\phi(0,0)\rangle = \frac{i}{2}\arctan\left[\frac{\tan(\pi T\tau)}{\tanh(\pi T x/v_F)}\right]. \tag{20.38}$$

This expression can also be obtained directly from (20.27).
Applying (20.35) and (20.37) to (20.33) we get

$$(-1)^j\left\langle\hat{\sigma}_j^+(\tau)\hat{\sigma}_0^-(0)\right\rangle \sim \left[\frac{T^2}{\sin(\pi T(\tau+ix_j/v_F))\sin(\pi T(\tau-ix_j/v_F))}\right]^{\frac{1}{4K}}. \tag{20.39}$$

At the value $K = 1$ for H_{XX}, this agrees precisely with the result claimed earlier in (16.76) and (16.86). In this previous case we had obtained the $T > 0$ crossover functions by appealing to the mapping (10.47) between $T = 0$ and $T > 0$ correlators, which was claimed to be a consequence of the conformal invariance of the low-energy theory. Here we have shown that the low-energy theory is given by (20.24) or (20.25) and that its $T = 0$ and $T > 0$ correlators are indeed related by (10.47). Very similar arguments can also be advanced by a bosonization analysis of the quantum Ising chain to establish (10.47) for the model of Chapter 10. At $T = 0$, (20.39) gives an equal-time correlator that decays as $1/\sqrt{x}$, which is in agreement with the exact result (20.4). We can also obtain the form of the subleading terms by considering the correlators of the complete expression (20.32). At $T = 0$ we have the following structure in the asymptotic expansion of the equal-time correlators:

$$(-1)^j\left\langle\hat{\sigma}_j^+\hat{\sigma}_0^-\right\rangle = \sum_{m=0}^{\infty}\frac{\tilde{B}_m}{(x_j)^{2m^2K+1/(2K)}}\cos(2mk_Fx_j) \tag{20.40}$$

for some unknown coefficients $\tilde{B}_m$. Note, as claimed earlier, the $m > 0$ terms all decay faster than the dominant $m = 0$ term.

Precisely the same methods can be applied to the correlators of $\hat{\sigma}^z$. From (20.34), the analog of the expansion (20.40) for the $T = 0$ equal-time correlator is

$$\frac{1}{a^2}\left\langle\hat{\sigma}_j^z\hat{\sigma}_0^z\right\rangle = -\frac{2K}{\pi^2x^2} + \sum_{m=1}^{\infty}\frac{\tilde{C}_m}{(x_j)^{2m^2K}}\cos(2mk_Fx_j) \tag{20.41}$$

for some unknown $\tilde{C}_m$. Note that the leading, nonoscillating, term agrees precisely with the first term in (20.5). For the special case of H_{XX}, we get $K = 1$, and the oscillating terms in (20.41) are in agreement with that in (20.5) for the special values $\tilde{C}_1 = 2/\pi^2$ and $\tilde{C}_{m>1} = 0$. The subleading terms in (20.41) do not appear for this special free fermion point, but there is no reason for them to vanish in the general case, which is considered in the following section.

Finally, we can also consider H_{12} in (20.3) to be a generic Hamiltonian of interacting spinless fermions in one dimension. Generally, as discussed in Chapter 18, such interacting fermion models, in greater than one dimension, are expected to be Fermi liquids, with a discontinuity in the momentum distribution function, $n(k)$ of the fermions at the Fermi wavevector; see (18.25). We now have the tools to compute $n(k)$ in one dimension. Using (20.30), and the results above for the correlation functions under (20.27) we obtain

$$\left\langle\Psi_F^\dagger(x)\Psi_F(0)\right\rangle \sim \frac{\sin(k_F|x|)}{|x|^{(K+1/K)/2}} \tag{20.42}$$

Taking the Fourier transform of this, we conclude that $n(k)$ does indeed have a singularity at $k = k_F$, but that this singularity is not generally a step discontinuity:

$$n(k) \sim -\operatorname{sgn}(k-k_F)\,|k-k_F|^{(K+1/K)/2-1}. \tag{20.43}$$

For $K = 1$, (20.43) does indeed have a step discontinuity. However, as demonstrated in Section 20.2, the full theory of interacting fermions in H_{12} does have phases which are adequately

described by (20.27) at low energies but with $K \neq 1$. We refer to such a phase in Section 20.2 as a Tomonaga-Luttinger liquid. Thus, interpreted as a phase of interacting fermions, a Tomonaga-Luttinger liquid is a non-Fermi liquid: its momentum distribution function has a singularity at the Fermi surface, but the singularity is not a step discontinuity, and is instead given by (20.43). Note the similarity of this singularity to the non-Fermi liquids in two and higher dimensions noted in (18.44).

21.5.2 20.2 Phases of H_{12}

We are ready to address the properties of the Hamiltonian H_{12} in (20.1) for the case of general J_1, J_2 and λ [190]. We use exactly the same bosonization procedure developed in Section 20.2 for H_{XX} but apply it to the more interacting fermion Hamiltonian in (20.3). The first step, as in Section 20.1, is to focus on the low-energy degrees of freedom, which consist of fermionic excitations near the wavevectors $\pm k_F$. This is facilitated by taking the continuum limit of (20.3) by inserting the parameterization (10.23) and (16.28). Before doing this it is important to "normal-order" the terms in (20.3); in other words, we first perform a Hartree-Fock factorization to obtain the suitably renormalized one-particle Hamiltonian. In this manner we obtain the following continuum limit of H_{12} :

$$H_{12} = H_{FL} + H_a + H_b, \tag{20.44}$$

where H_{FL} was considered earlier in (20.6), and H_a and H_b are the two new terms arising from nonzero λ and J_2. The first of these has the form

$$H_a = 8\left(J_1\lambda + 2J_2\right) a \int dx \left[\left(\rho_R + \rho_L\right)\left(\rho_R + \rho_L\right)\right] \tag{20.45}$$

where ρ_R was defined in (20.15), and similarly for ρ_L; this term involves interactions in which left- or right-moving fermions scatter off each other while exchanging small momenta near the respective Fermi points. The second term, H_b, is more subtle. Its appearance relies on the special value of $k_F = \pi/2a$ demanded by a half-filled fermion band [190]. For this value of k_F, two right-moving fermions at k_F have a total momentum $2k_F = \pi/a$, which differs from the total momentum of two left-moving fermions ($-2k_F = -\pi/a$), by a reciprocal lattice vector, $2\pi/a$. Hence it is possible to have an "umklapp" scattering event between these, as in

$$H_b = 4\left(J_1\lambda - 6J_2\right) \int dx \left[\Psi_R^\dagger \nabla \Psi_R^\dagger \Psi_L \nabla \Psi_L + \Psi_L^\dagger \nabla \Psi_L^\dagger \Psi_R \nabla \Psi_R\right] \tag{20.46}$$

Note that this is the only instance in this chapter where the precise value of k_F has been important - all other expressions apply for general k_F and have been written as such.

We proceed to bosonize H_a and H_b using the prescriptions of Section 20.1. The case of H_a is straightforward: we use (20.23) to write H_a as

$$H_a = \frac{8\left(J_1\lambda + 2J_2\right)}{\pi^2} \int dx (\nabla\phi)^2 \tag{20.47}$$

This can be easily absorbed into the bosonized version of H_{FL} in (20.21) by a redefinition of v_F and K. In this way we have shown that the Hamiltonian $H_{FL} + H_{12}$ is equivalent to (20.21), but with the parameters

$$\begin{aligned} v_F &\approx 4a\left[J_1\left(J_1 + \frac{4\left(J_1\lambda + 2J_2\right)}{\pi}\right)\right]^{1/2} \\ K &\approx \left[1 + \frac{4\left(J_1\lambda + 2J_2\right)}{J_1\pi}\right]^{-1/2} \end{aligned} \tag{20.48}$$

The values of the parameters only hold for small λ and J_2; however, the general result of a renormalization of v_F and K, but with no other change, is expected to hold more generally. Note that $K \neq 1$, but the results in Section 20.1 were quoted for general K and can now be used.

The consequences of H_b are slightly less trivial. We insert the expansions (20.30) into H_b and generate a number of terms; the most important of these arises from simply using the leading terms in (20.31), which yields

$$H_b = -v \int dx \cos(4\phi(x)) + \cdots \tag{20.49}$$

where $v \sim (J_1\lambda - 6J_2)$. This is an important interaction modifying the simple Gaussian action in (20.21). The final bosonized version of H_{12} is then given by the action

$$\mathcal{S}_{SG} = \int dx d\tau \left[\frac{1}{2\pi K v_F} \left((\partial_\tau \phi)^2 + v_F^2 (\nabla\phi)^2 \right) - v \cos(4\phi) \right] \tag{20.50}$$

This action represents the so-called sine-Gordon model and its properties are examined in the following subsection.

For now, let us note the physical implication of the $\cos(4\phi)$ term and some related issues. Recall from the commutation relations (20.20) that $\nabla\phi$ is canonically conjugate to the $x-y$ order represented by the angular variable θ (see the relation above (20.25) that $\Pi_\theta = -\nabla\phi/\pi$). Then we can write the $\cos(4\phi)$ term as

$$\exp\left(-4\pi i \int_{-\infty}^{x} \Pi_\theta(y) dy \right) + h.c. \tag{20.51}$$

In this form it is clear that this operator translates $\theta \to \theta + 4\pi$ for all $y < x$. But this is the same as inducing a 4π vortex in the angular order parameter θ. Thus the effect of the $\cos(4\phi)$ term is to allow for 4π vortex tunneling events between different winding number sectors of the angular variable θ representing spin ordering in the $x-y$ plane. This interpretation is also consistent with (20.26) and (20.46). In the latter equation we see that H_b turns two left-moving particles into two right-moving particles, and so by the former equation there must be a step of 4π in θ at the point this happens.

It is interesting that there is no 2π vortex event allowed above in H_{12}. We see shortly that the absence of such single vortices, and the presence only of double vortices, has some important consequences. The single 2π vortices are certainly permitted on general topological grounds, but to induce them requires modifying H_{12}. One possibility is a staggered exchange interaction

$$H_{12} \to H_{12} + J_3 \sum_i (-1)^i \overrightarrow{\hat{\sigma}}_i \cdot \overrightarrow{\hat{\sigma}}_{i+1}. \tag{20.52}$$

To obtain the bosonized version of this additional term, examine the structure of $\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_{i+1}^-$ under the mapping (20.32); the staggering of the exchange means that we have to pick up the coefficient of $(-1)^i = e^{i2k_F x_i}$; this gives us the term $\int dx \sin(2\phi)$. The same term also arises from the corresponding mapping using (20.34) of the $\hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_{i+1}^z$ term. So we have the operator correspondence

$$(-1)^i \overrightarrow{\hat{\sigma}}_i \cdot \overrightarrow{\hat{\sigma}}_{i+1} \sim \sin(2\phi). \tag{20.53}$$

A second possibility is a staggered field in the z direction; by a very similar argument from (20.34) we obtain the operator correspondence

$$(-1)^i \hat{\sigma}_i^z \sim \cos(2\phi). \tag{20.54}$$

The arguments in the previous paragraph show that adding either of the $\sin(2\phi)$ or $\cos(2\phi)$ terms to $\mathcal{S}_{SG}$ allows 2π vortex tunneling events. It is also interesting to note the fermionic form of these 2π tunneling events. By reversing the bosonization mapping, it is simple to see that (20.53) and (20.54) correspond to single-fermion scattering terms that turn left into right movers and vice versa and change total momentum by $2k_F$. In contrast, the original scattering term in (20.46) scattered two particles and changed momentum by $4k_F$.

20.2.1 Sine-Gordon model

We discuss some important properties of the sine-Gordon field theory $\mathcal{S}_{SG}$ in (20.50) as a function of the dimensionless coupling K and the dimensionful parameter v. The velocity v_F simply sets the relative scales of time and space but does not otherwise modify physical properties.

We have already obtained results for $\mathcal{S}_{SG}$ along the line $v = 0$. The model is a free, gapless, Gaussian field theory characterized by the following $T = 0$ equal-time correlators

$$\left\langle e^{ip\theta(x)} e^{-ip'\theta(0)} \right\rangle \sim \delta_{pp'}/x^{p^2/2K}, \quad \left\langle e^{ip\phi(x)} e^{-ip'\phi(0)} \right\rangle \sim \delta_{pp'}/x^{p^2K/2}; \tag{20.55}$$

for $p = p'$ these results follow directly from (20.35)-(20.37), while for $p \neq p'$ application of (20.35) leads to an infrared divergent integral in the exponent, and so the correlator vanishes. Note that these correlators are both power laws, indicating that the theory is scale invariant along the line $v = 0$ (indeed it is conformally invariant). From (20.55) we see that this is a line of critical points along which the exponents vary continuously as a function of the dimensionless parameter K. The technology of renormalization group scale transformations can therefore be applied freely at any point along this line. We can talk of scaling dimensions of operators, and the results (20.55) show that

$$\dim\left[e^{ip\theta}\right] = \frac{p^2}{4K}, \quad \dim\left[e^{ip\phi}\right] = \frac{p^2K}{4}. \tag{20.56}$$

Also, the relativistically invariant structure of the derivative terms in $\mathcal{S}_{SG}$ makes it clear that the dynamic exponent $z = 1$. Using this, and the scaling dimensions (20.56) for $p = 4$, we immediately obtain the scaling dimension $\dim[v] = 2 - 4K$ along the $v = 0$ line. This can be written as a renormalization group flow equation under the rescaling $\Lambda \to \Lambda e^{\ell}$:

$$\frac{dv}{d\ell} = (2 - 4K)v \tag{20.57}$$

So the critical fixed line $v = 0$ is stable for $K < 1/2$. However, this flow equation is not the complete story, especially when K approaches $1/2$. For $|K - 1/2| \sim |v|$ we see that the term on the right-hand side is not linear in the small parameter v, but quadratic. To be consistent, then, we also have to consider other terms of order v^2 that might arise in the flow equations. As we see below, there is a renormalization of K that appears at this order.

The flow equations at order v^2 are generated using an approach similar to that used in Section 12.1 for the $N \geq 3$ rotor model in $d = 1$. As in (12.5), we decompose the field $\phi(x, \tau)$ into a background slowly varying component $\phi_<(x, \tau)$ and a rapidly varying component $\phi_>(x, \tau)$, which is out to order v^2 :

$$\phi(x, \tau) = \phi_<(x, \tau) + \phi_>(x, \tau) \tag{20.58}$$

where $\phi_<$has spatial Fourier components at momenta smaller than $\Lambda e^{-\ell}$, while $\phi_>$has components between $\Lambda e^{-\ell}$ and Λ. Inserting (20.58) into (20.50), to linear order in v we generate the following effective coupling for $\phi_<$:

$$\begin{aligned} & v \int d^2X \left\langle \cos\left(4\phi_<(X) + 4\phi_>(X)\right)\right\rangle_0 \\ & = v \int d^2X \cos\left(4\phi_<(X)\right) \left\langle e^{i4\phi_>(X)}\right\rangle_0 \\ & = v \int d^2X \cos\left(4\phi_<(X)\right) e^{-8\left\langle \phi_>^2\right\rangle_0} \\ & \approx v \left(1 - 4K\frac{d\Lambda}{\Lambda}\right) \int d^2X \cos\left(4\phi_<(X)\right) \end{aligned} \tag{20.59}$$

where $X \equiv (x, \tau)$ is a spacetime coordinate, the subscript 0 indicates an average with respect to the free $v = 0$ Gaussian action of $\phi_>$, and $d\Lambda = \Lambda\left(1 - e^{-\ell}\right)$. When combined with

a rescaling of coordinates $X \to Xe^{-\ell}$ to restore the cutoff to its original value, it is clear that (20.59) leads to the flow equation (20.57). The same procedure applies to quadratic order in v. As the algebra is a bit cumbersome, we only schematically indicate the steps. We generate terms such as

$$v^2 \int d^2X d^2Y \cos\left(4\phi_<(X) \pm 4\phi_<(Y)\right) \exp\left(\mp 16 \left\langle \phi_>(X)\phi_>(Y)\right\rangle_0\right)$$
$$= v^2 \int d^2X d^2Y \cos\left(4\phi_<(X) \pm 4\phi_<(Y)\right) \exp(\mp f(X-Y)d\Lambda) \tag{20.60}$$

where $f(X-Y)$ is some regularization-dependent function that decays on spatial scale $\sim \Lambda^{-1}$. For this last reason we may expand the other terms in (20.60) in powers of $X-Y$. The terms with the $+$ sign then generate a $\cos(8\phi)$ interaction; we ignore this term as the analog of the arguments used to obtain (20.57) show that it is strongly irrelevant for $K \sim 1/2$. The terms with the $-$ sign generate gradients on $\phi_<$and therefore lead to a

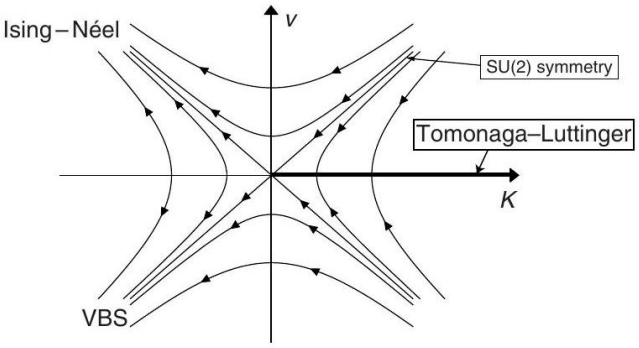


Fig. 20.2 Renormalization group flow trajectories and phase diagram of the sine-Gordon model $\mathcal{S}_{SG}$ in (20.50), as obtained from (20.57) and (20.61). The origin is at $K = 1/2, v = 0$. The attractive fixed line $v = 0, K \geq 1/2$ controls the Tomonaga-Luttinger liquid phase, which is described in Section 20.2.2. The points flowing off to $v \to -\infty$ are in the VBS phase described in Section 20.2.3. Finally, the points flowing to $v \to \infty$ are in an Ising-Néel state discussed in Section 20.2.4. The separatrices between these regions are $v = \pm(2K-1)/\sqrt{\delta}$. The line $v = (2K-1)\sqrt{\delta}$ corresponds to the SU(2) symmetric H_{12} with $\lambda = 1$; different points on this line are accessed by varying J_2/J_1.

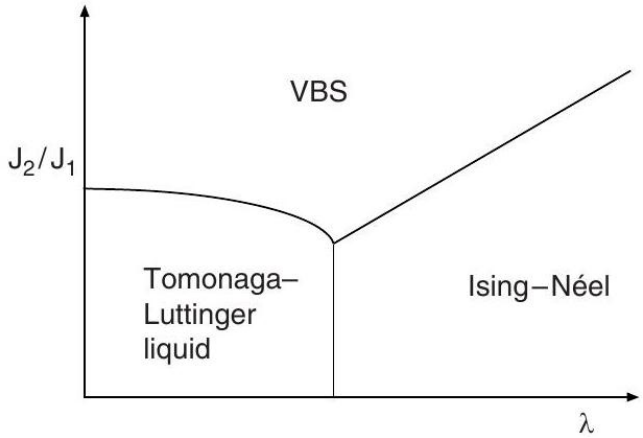


Fig. 20.3 Phase diagram of H_{12}, (20.1) deduced from the flows in Fig. 20.2 by [190]. The vertical line $\lambda = 1$ has SU(2) symmetry and maps onto the line $v = (2K-1)/\sqrt{\delta}$ in Fig. 20.2. The multicritical point where all three phases meet is the point $v = 0, K = 1/2$in Fig. 20.2.
renormalization of K. In this manner we obtain the flow equation

$$\frac{dK}{d\ell} = -\delta v^2, \tag{20.61}$$

where δ is a positive, regularization-dependent constant (it also depends upon K, but we can ignore this by setting $K = 1/2$ in δ at this order).

A nearly complete understanding of the properties of $\mathcal{S}_{SG}$ follows from an analysis of (20.57) and (20.61). The flow trajectories are shown in Fig. 20.2: they lie along the hyperbolae $4\delta v^2 - (2-4K)^2 =$ constant. There are three distinct possibilities for the ultimate long-distance fate of the couplings, leading to three separate phases of $\mathcal{S}_{SG}$. We consider each of these phases in the following subsections, followed by a discussion of the critical lines and points between them. We also show the implications of the properties of $\mathcal{S}_{SG}$ for a phase diagram of H_{12} in Fig. 20.3, with some needed justification to follow in the subsections below.

20.2.2 Tomonaga-Luttinger liquid

For $K \geq 1/2$ and $|v| \leq (2K-1)/\sqrt{\delta}$, the flow is into the fixed line $v = 0, K \geq 1/2$. This line is described by the free Gaussian theory in (20.21) or (20.24) or (20.25). The ground state is a spin singlet (total $S_z = 0$) and there are gapless excitations with a linear dispersion that lead to the $T = 0$ power-law decay of correlators in (20.40) and (20.41). The dynamic finite-T properties follow from correlators such as (20.39), whose properties were discussed in some detail in Section 10.4.3, where we considered the critical point of the quantum Ising chain. The only change is that we now have a general exponent K (compare (20.39) with (10.95)), but this does not make a qualitative change to the physical discussion; only some quantitative factors change, and these can be easily computed for arbitrary K.

20.2.3 Valence bond solid order

In this case the flow is toward $v = -\infty$. This happens for all $K \leq 1/2$ and $v < 0$, and for $K > 1/2, v < (1-2K)/\sqrt{\delta}$ (see Fig. 20.2).

The flow of $|v|$ to large values indicates that the $\cos(4\phi)$ term in $\mathcal{S}_{SG}$, (20.50) dominates the long-distance properties. A good first step is to assume that this is the dominant term, which then indicates that the values of ϕ will be pinned predominantly at the minima of the $\cos(4\phi)$ potential. For $v < 0$ these are at

$$\phi = \phi_n = (2n+1)\pi/4, \tag{20.62}$$

where n is an arbitrary integer. In principle, each value of n labels a different ground state of $\mathcal{S}_{SG}$. However, ϕ is an angular variable, and physical observables depend only upon gradients or trigonometric functions of ϕ; one observable that can distinguish between the different ϕ_n is the staggered bond exchange energy in (20.53):

$$\left\langle (-1)^i \overrightarrow{\hat{\sigma}}_i \cdot \overrightarrow{\hat{\sigma}}_{i+1} \right\rangle \sim \sin(2\phi_n) = (-1)^n. \tag{20.63}$$

Thus there are only two distinct ground states, corresponding to even or odd values of n. There is a spontaneously broken translational symmetry in both of these states owing to the appearance of a staggering in the bond exchange energy. This is known as valence bond solid (VBS) ordering, as discussed for the $d = 2$ case in Section 19.3.3; the VBS is also referred to as a "spin-Peierls" state. A schematic of these VBS states is shown in Fig. 20.4. We emphasize that this ordering appears spontaneously in H_{12} and is not induced by a staggering of the exchange constants as in (20.52); the latter requires an explicit $\sin(2\phi)$ term in the action, which we have not included.

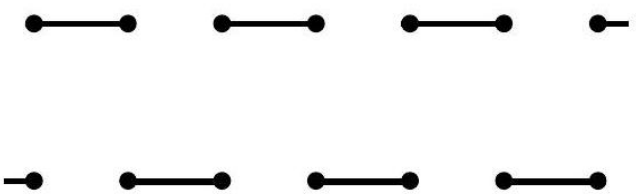


Fig. 20.4 The two VBS ground states of H_{12}. The thick lines represent larger values of $\left\langle \overrightarrow{\hat{\sigma}}_i \cdot \overrightarrow{\hat{\sigma}}_{i+1} \right\rangle$, while the unmarked near-neighbor pairs have smaller values.

We consider the excitations above either of the ground states. From the framework of the sine-Gordon theory it appears natural to parameterize $\phi(X) = \phi_n + \tilde{\phi}(X)$ and to expand the action in powers of $\tilde{\phi}$. At quadratic order the curvature at the minimum of the $\cos(4\phi)$ potential gives rise to a $\tilde{\phi}^2$ mass term, and so we can expect that there is a gap and the lowest-lying

excitation is a massive $\tilde{\phi}$ particle. This expectation turns out to be incorrect, and there is an alternative massive excitation with a lower energy. For reasons we shall not fully discuss here, the most important excitation turns out to be a "soliton" (the reader can consult the book by Rajaraman [389] for further details). This is a topological excitation consisting of a localized lump at which ϕ interpolates between the two ground states. Thus, for example, we have $\phi(x \to \infty) = \phi_n$ and $\phi(x \to -\infty) = \phi_{n-1}$, and $\phi(x)$ moves between the two limits in the immediate vicinity of some point $x = x_0$. The disturbance around x_0 can move, and this constitutes a quantum particle of mass Δ/v_F^2. This solitonic particle has a lower energy than the $\tilde{\phi}$ particle for $K > 1/8$, and so, in keeping with the general notation in this book, we have used the symbol Δ for the energy gap of the VBS state (the action $\mathcal{S}_{SG}$ is relativistically invariant and so the energy-momentum dispersion of the solitonic particle is $\varepsilon_k = (\Delta^2 + v_F^2 k^2)^{1/2}$). The $\tilde{\phi}$ particle can be considered as a soliton/antisoliton bound state, and it is found to be stable toward decay into a pair of widely separated soliton and antisoliton particles only for $K < 1/4$. In any case, the low-temperature properties are dominated by those of a dilute gas of solitons and antisolitons for all $K > 1/8$.

It is also useful to have an interpretation of the soliton in terms of the underlying spin Hamiltonian H_{12} [468]. Note that each soliton involves a change $\Delta\phi = \pm\pi/2$. By the relation (20.23) between gradients of ϕ and the charge density, we see that each soliton carries a charge $Q = \pm 1/2$. This is to be contrasted with the charge $Q = \pm 1$ carried by the underlying Jordan-Wigner fermion Ψ_F. Of course this charge is also equal to the total spin S^z, and so the soliton is an $S_z = \pm 1/2$ particle - a spinon, in the terminology of Section 19.3.4. This suggests the simple pictorial representation shown in Fig. 20.5: the domain between the two VBS states requires a shift in the singlet bonds by one site, leading to a free $S_z = 1/2$ spin at the boundary.

Note that the $\cos(4\phi)$ in the action, representing tunneling only by $\pm 4\pi$ vortices, was crucial for the existence of free spinons. If we had an explicit staggering of the exchange constants, as in (20.52), the resulting action would allow $\pm 2\pi$ vortices with a corresponding $\cos(2\phi)$ term in the action, and a solitonic analysis similar to the one above would show that excitations were particles with integer spin. This confinement of spinons is also easy to understand from the pictorial representation in Fig. 20.5, as the explicit staggering would lead to an energy cost proportional to the length of the "wrong" domain between two spinons.

We turn to the low-temperature static and dynamic properties of this VBS phase. As already noted, these are dominated by a dilute gas of $S_z = \pm 1/2$ particles. The latter system can be analyzed using a method essentially identical to that employed in Section 12.2



for the low-temperature properties of the $d = 1, \mathrm{O}(3)$ quantum rotor model. In the latter case, we had particles with $S_z = 1, 0, -1$; this is one of the main substantive differences, and the presence here of particles with $S_z = 1/2, -1/2$ only leads to simple changes in various numerical prefactors, for the physical properties of the transport of magnetization density are identical to those discussed in Section 12.2. In particular, the spinon collisions are described by the low-momentum S matrix in (12.13), with the m_1, m_2, m_1', m_2' now taking the values $\pm 1/2$. (The arguments for this key property are the same as those presented below (12.13).) A second important difference is that the spin structure factor is not given by a single-particle propagator as in (12.28)-(12.30); instead we have to consider a convolution of two single-particle propagators, as in (19.72)-(19.75).

An explicit demonstration of the existence of the $S_z = \pm 1/2$ spinons in this phase can be given at the special value $K = 1/4$. This relies on a commonly used trick of "refermionization" of sine-Gordon-like field theories in $d = 1$, and this appears to be a convenient occasion to introduce it. Consider the fermionic fields

$$\psi_R \sim e^{-i\theta/2 + i2\phi}, \quad \psi_L \sim e^{-i\theta/2 - i2\phi} \tag{20.64}$$

Note that $\theta/2$ and 2ϕ obey the same commutation relations as those in (20.20), and so by working backwards through the arguments leading to (20.31), we see that $\psi_{R,L}$ are indeed fermionic operators annihilating particles with a linear dispersion. By the same arguments as those leading to (20.21) we may conclude that

$$-iv_F \int dx \left(\psi_R^\dagger \frac{\partial \psi_R}{\partial x} - \psi_L^\dagger \frac{\partial \psi_L}{\partial x} \right) = \frac{v_F}{2\pi} \int dx \left[4(\nabla\phi)^2 + \frac{1}{4}(\nabla\theta)^2 \right] \tag{20.65}$$

However, this is precisely the Hamiltonian corresponding to the gradient terms in $\mathcal{S}_{SG}$ at $K = 1/4$. Furthermore, it is easy to see from (20.64) that the cosine term in $\mathcal{S}_{SG}$ can be obtained by bilinear combinations of the $\psi_{L,R}$. So we have the remarkable result that, at $K = 1/4, \mathcal{S}_{SG}$ is equivalent to the free fermion Hamiltonian

$$\int dx \left(-iv_F \psi_R^\dagger \frac{\partial \psi_R}{\partial x} + iv_F \psi_L^\dagger \frac{\partial \psi_L}{\partial x} + \frac{\Delta}{v_F} \left(\psi_R^\dagger \psi_L + \psi_L^\dagger \psi_R \right) \right) \tag{20.66}$$

where $\Delta \sim v$ multiplies a term arising from $\cos(4\phi)$ in $\mathcal{S}_{SG}$. However, (20.66) describes a free massive Dirac particle in $d = 1$. Also note that an identity analogous to (20.23) is

$$\frac{1}{2} \left(: \psi_R^\dagger \psi_R : + : \psi_L^\dagger \psi_L : \right) = \frac{1}{\pi} \nabla \phi \tag{20.67}$$

the leading $1/2$ shows that the Dirac particle/antiparticles carry charges $\pm 1/2$ and identifies them as the spinons.

An important caution about the discussion above at $K = 1/4$ is in order. While the free Dirac particle mapping gives an appropriate picture of the elementary excitations above the ground state, its naive extension to $T > 0$ properties is quite misleading. In particular, if the spinons were really free, their two-particle S matrix for the collision in Fig. 12.2 would take the form

$$S^{m_1,m_2}_{m_1',m_2'} = (-1)\delta_{m_1 m_2}\delta_{m_1' m_2'} \tag{20.68}$$

here we have included the (-1) arising from the exchange of two fermions explicitly in the S matrix. Comparing this with (12.13), we see a crucial difference in the structure of the spin indices: the spins are now "passing through" the collision, rather than "bouncing off." In fact (20.68) is never the appropriate result for any realistic condensed-matter system, and (12.13) always applies at low momenta. The important point is that it is not possible to ignore additional "irrelevant" terms not explicitly included in $\mathcal{S}_{SG}$. When these terms are carried through the refermionization above, they invariably lead to some four-fermion scattering terms; such terms are always important in the scattering of massive particles in $d = 1$, as discussed below (12.13), and lead to the "super-universal" S matrix in (12.13).

20.2.4 Néel order

Now the flow is toward $v = +\infty$. This happens for all $K \leq 1/2$ and $v > 0$, and for $K > 1/2, v > (2K-1)/\sqrt{\delta}$ (see Fig. 20.2).
The reasoning then closely parallels that in Section 20.2.3 for $v \to -\infty$. The important minima of the $\cos(4\phi)$ potential are at

$$\phi = \tilde{\phi}_n = n\pi/2 \tag{20.69}$$

The physical properties of these minima are distinguished by the expectation value

$$\left\langle (-1)^i \hat{\sigma}_i^z \right\rangle \sim \cos(2\phi_n) = (-1)^n. \tag{20.70}$$

Thus there is a spontaneously broken symmetry characterized by a staggered expectation value in the z component of the spins. This is a Néel state with an Ising symmetry; it is to be contrasted with the Néel state in Section 19.3.3 in which the staggered moment could point in any direction in spin space. Here the anisotropy in the Hamiltonian picks out the z direction as a preferred one, and there is only a twofold degeneracy in the resulting Ising/Néel ground state. (Note that a fully isotropic Néel state is not possible in $d = 1$, as was indicated in Section 19.3.2, and discussed further below in Section 20.2.5.)

Apart from the shift in the minima of the cosine potential from (20.62) to (20.69) (and the resulting difference in the physical interpretation of the broken symmetry of the ground state), there is essentially no difference in the analysis of the fluctuations here from that in Section 20.2.3; indeed, we can map $v \to -v$ in $\mathcal{S}_{SG}$ by the shift $\phi \to \phi + \pi/4$. For $K > 1/8$ the lowest lying excitations are massive $S_z = \pm 1/2$ spinons, which interpolate between the two Ising/Néel ground states. Their collisions are described at low momenta by (12.13), and the low- T properties are as in Section 12.2 with the modifications noted above in Section 20.2.3.

20.2.5 Models with SU(2) (Heisenberg) symmetry

Here we focus on the special point $\lambda = 1$ in H_{12}, where the Hamiltonian has full $SU(2)$ symmetry. We have argued in Sections 19.3.1 and 19.3.2 that this model should also be described by the $d = 1, \mathrm{O}(3)$ nonlinear sigma model (19.51) with an additional topological term (19.53) at $\theta = \pi$ (this θ represents the coefficient of the topological term and should not be confused with the angular bosonization field θ used elsewhere in this chapter).

The latter model is characterized by a single dimensionless coupling g (apart from the momentum cutoff Λ), and we can answer the following important question: what trajectory in the $v - K$ phase diagram of $\mathcal{S}_{SG}$ in Fig. 20.2 does the $d = 1, \mathrm{O}(3)$ nonlinear sigma model at $\theta = \pi$ map onto as a function of g ?

A first guess would be to simply set $\lambda = 1$ in the values of the couplings in (20.48) and in the value of v below (20.49). However, these results hold for small λ and J_2 and are not acceptable for $\lambda = 1$. A strategy that works is the following: let us focus on the Tomonaga-Luttinger phase of Section 20.2.2 and ask if there is any trajectory within it which corresponds to $\lambda = 1$. If there was such a trajectory, then $SU(2)$ symmetry demands that the $\hat{\sigma}^z\hat{\sigma}^z$ and $\hat{\sigma}^+\hat{\sigma}^-$correlators should decay with the same exponent. We compare the expansions in (20.40) and (20.41) and notice that their leading terms coincide only at $K = 1/2$ (the first subleading term also coincides at this value of K). So one point with $SU(2)$ symmetry in Fig. 20.2 is the very symmetrical point in the center $v = 0, K = 1/2$. Now if the renormalization group respects the underlying symmetry of the Hamiltonian, points flowing into and away from $v = 0$ and $K = 1/2$ could also be $SU(2)$ symmetric. By examining the trends in (20.48), and in the value of v below (20.49), we are then led to assert the following important result:

$$\text{the line } v = (2K - 1)/\sqrt{\delta} \text{ has } SU(2) \text{ symmetry,} \tag{20.71}$$

and therefore it corresponds to $\lambda = 1$ in H_{12}; we access different points on this line by varying J_2/J_1, and increasing J_2/J_1 corresponds to decreasing v and K. This line also maps onto the O(3) nonlinear sigma model at $\theta = \pi$, and increasing g also corresponds to decreasing v and K. The renormalization group flow along this line is easily deduced from either (20.57) or (20.61), and we have

$$\frac{dv}{d\ell} = -2\sqrt{\delta}v^2 \tag{20.72}$$

This flow has a fixed point at $v = 0$, which corresponds to some critical value of $J_2/J_1 = J_{2c}$ or $g = g_c$, as in Fig. 19.1. The O(3) nonlinear sigma model also has an additional unstable fixed point at $g = 0$, but that is inaccessible in the present sine-Gordon theory. This fixed point corresponds to the classical limit $S \to \infty$ (as $g \sim 1/S$) and so it is not surprising that it does not appear in an analysis set up explicitly for $S = 1/2$. Presumably, the $g = 0$ fixed point is present somewhere in the large K, v region of Fig. 20.2.

All points with $v > 0$ ($J_2/J_1 < J_{2c}$ or $g < g_c$) flow into $v = 0$ (Figs. 19.1 and 20.2). For these values the ground state is a Tomonaga-Luttinger liquid with correlations given by (20.40) and (20.41) at $K = 1/2$. The flow into the fixed point is logarithmically slow ($v(\ell) \sim 1/\ell$ for large ℓ), and this leads to logarithmic corrections to the correlators in a manner rather similar to the $d = 3$ quantum rotor model examined in Chapter 14. This critical state at $v = 0, K = 1/2$ is the closest a spin model in $d = 1$ can get to achieving long-range Néel order - the equal-time order parameter correlations decay as $1/x$. Without the topological term in the nonlinear sigma model, the correlations decay even faster (exponentially) as discussed in Chapters 11 and 12.

Points with $v < 0$ ($J_2/J_1 > J_{2c}$ or $g > g_c$) flow away to large negative values of v. This puts us in the gapped VBS phase already discussed in Section 20.2.3. Additional
support for this identification comes from an interesting exact result of Majumdar and Ghosh [315,468]. They noted that at the special $SU(2)$ symmetric point, $\lambda = 1, J_2 = J_1/2$, it is possible to write down the exact wavefunction of the ground state of H_{12}. It can be checked that the following simple ansatz consisting of a product of pairs of singlet bonds is an exact eigenstate of H_{12} :

$$...\mathcal{B}_{12}\mathcal{B}_{34}\mathcal{B}_{56}\mathcal{B}_{78}... \tag{20.73}$$

where $\mathcal{B}_{ij} = \left(|\uparrow\rangle_i|\downarrow\rangle_j - |\uparrow\rangle_j|\downarrow\rangle_i\right)/\sqrt{2}$; this state is degenerate with its symmetryrelated partner

$$...\mathcal{B}_{23}\mathcal{B}_{45}\mathcal{B}_{67}\mathcal{B}_{89}... \tag{20.74}$$

Arguments proving that these are also the ground states are given by Majumdar and Ghosh. It should be clear that these are precisely the VBS states sketched in Fig. 20.4. (We also note that there are some interesting generalizations of the Majumdar-Ghosh construction of exact ground states to antiferromagnets on the square lattice [52, 469] (one of which has found a recent experimental realization [257,343]), but these are for cases where the Hamiltonian does not have the full square lattice symmetry.)

We can also use the flow equation (20.72) to deduce how the energy gap vanishes, or the VBS order disappears, as $v \nearrow 0$ (or $g \searrow g_c$ or $J_2/J_1 \searrow J_{2c}$). The runaway flow for $v < 0$ from the $v = 0$ fixed point in (20.72) has precisely the same structure as the flow in (12.8) for the $d = 1, \mathrm{O}(3)$ rotor model. Using precisely the same arguments as those presented in Section 12.1 we may conclude here that the energy gap $\Delta \sim \exp(-1/(2\sqrt{\delta}|v|))$ for small $|v|$. Also, from (20.56), the VBS order parameter in (20.63) has scaling dimension $\dim[\sin(2\phi)] = 2^2 K/2 = 1$; so its expectation value vanishes as $\langle \sin(2\phi) \rangle \sim \Delta \sim \exp(-1/(2\sqrt{\delta}|v|))$.

20.2.6 Critical properties near phase boundaries

There are three phase boundaries in Fig. 20.3 and we consider properties in their vicinity in turn. The multicritical point where all three phases meet will not be considered since this point lies on the $SU(2)$ symmetric line $\lambda = 1$ and has therefore already been described in Section 20.2.5.

We first consider the transition from the Tomonaga-Luttinger liquid to the Néel phase. We cross the phase boundary by moving the initial values of v and K in Fig. 20.2 across the separatrix $v = (2K - 1)/\sqrt{\delta}$. Note that the last point within the Tomonaga-Luttinger liquid is on the separatrix, which was asserted earlier to have $\lambda = 1$ and $SU(2)$ symmetric correlations. To understand the growth of the Néel order parameter, we have to examine the flows from an initial point just across the separatrix, that is, from the point $v = (2K - 1 + \epsilon)/\sqrt{\delta}$ for small ϵ. To facilitate integration of the flow equations (20.57) and (20.61) we change variables to

$$y_{1,2} = \sqrt{\delta} v \mp (2K - 1). \tag{20.75}$$

Then (20.57) and (20.61) become

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{d\ell} &= y_1 (y_1 + y_2) \\ \frac{dy_2}{d\ell} &= -y_2 (y_1 + y_2) \end{aligned}$$

It is clear from these equations that one integral is simply $y_1 y_2 = C$, where C is a constant determined by the initial conditions; the first equation is then easily integrated to give

$$\tan^{-1} \frac{y_1(\ell)}{\sqrt{C}} - \tan^{-1} \frac{y_1(0)}{\sqrt{C}} = \sqrt{C}\ell \tag{20.76}$$

By the usual scaling argument, the characteristic energy gap, Δ, in the Néel phase is of order $e^{-\ell^*}$, where ℓ^* is the value of ℓ over which y_1 grows from an initial value of order $\epsilon \ll 1$ to a value of order unity. From the initial conditions, we expect the constant C to be of order ϵ also, and so let us choose $C = \epsilon$; then a straightforward analysis of (20.76) gives us

$$\Delta \sim \exp\left(-\frac{\pi}{2\sqrt{\epsilon}}\right). \tag{20.77}$$

This singularity, and the flow analysis above, are characteristic of a "Kosterlitz-Thouless" transition, which occurs in a variety of physical situations in both classical and quantum systems (the reader may find more details in the book by Itzykson and Drouffe [244]). Also note the difference between this singularity and that found for the $SU(2)$ case in Section 20.2.5 - there was no square root within the exponential in the latter case. By arguments similar to those presented in Section 20.2.5, we may also conclude here that the order parameter grows as $\sim \Delta$.

The transition between the Tomonaga-Luttinger liquid and the VBS phase is essentially identical to the above case, and little needs to be said. The energy gap in the VBS phase obeys (20.77) near the phase boundary, and the VBS order parameter vanishes as $\sim \Delta$. We note that the terminus of the Tomonaga-Luttinger liquid again has $K = 1/2, SU(2)$ symmetric exponents because the flow is again into the $v = 0, K = 1/2$ point; this happens even though the underlying model has $\lambda < 1$ (see Figs. 20.2 and 20.3).
Finally, let us consider the phase boundary between the VBS and Néel phases. This coincides with the line $K < 1/2, v = 0$ in Fig. 20.2. Along this line correlations of both order parameters decay with a power law determined by their common scaling dimension (from (20.53), (20.54), and (20.56)) $\dim[\sin(2\phi)] = \dim[\cos(2\phi)] = K$, that is, equaltime correlators decay as x^{-2K}. For nonzero v an energy gap appears, and its magnitude is determined by the relevant flow away from the $v = 0$ line in (20.57). This flow equation tells us that $1/v = \dim[v] = (2 - 4K)$, and as $z = 1$, the energy gap Δ behaves as

$$\Delta \sim |v|^{1/(2-4K)}. \tag{20.78}$$

The scaling dimensions of the order parameters above show that they vanish as Δ^K on either side of the phase boundary.

One interesting feature of this last phase boundary deserves further comment. Note that we have distinct broken symmetries on either side of the transition, characterized by very different order parameters, VBS and Néel. If we had attempted to construct a generic Landau-like mean-field theory for such distinct order parameters, we would have concluded that the two phases would not be separated by a second-order transition: a first-order line or coexistence between the two phases is generic. Nevertheless, we have found here a second-order transition across a line with continuously varying exponents. This is clearly a consequence of the strong quantum fluctuations in a low-dimensional system, and meanfield theory is not a suitable guide for the expected behavior. Recall also that a generic second-order phase boundary between Néel and VBS phases has also been proposed in certain collinear antiferromagnets in $d = 2$, as discussed in Section 19.3.5.

21.5.3 20.3 O(2) rotor model in $d = 1$

In Part II we examined the quantum/Ising rotor models in all spatial dimensions d and for all values of the number of rotor components, N. Only one case was omitted, as noted in Chapter 12: $d = 1$ and $N = 2$. For completeness, we discuss this case here, as only a simple extension of the methods already introduced is necessary.

We consider a chain of O(2) quantum rotors (defined in Section 6.3 and (6.35)) with the Hamiltonian

$$H_R = \frac{Jg}{2} \sum_i \hat{L}_i^2 - J \sum_i \hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_{i+1}, \tag{20.79}$$

where $\hat{\mathbf{n}}_i$ are two-component unit vectors, there is only a single generator of O(2) rotations $\hat{L}_i$ on each site, and these operators obey the on-site commutation relations (6.34).

Let us parameterize

$$\mathbf{n}_i = (\cos\theta_i, \sin\theta_i), \tag{20.80}$$

and take the naive continuum limit of (20.79). This can be done using the methods discussed in Chapter 3; we obtain a continuum $d = 1$ quantum field theory for θ that has precisely the same action as $\mathcal{S}_{TL}$ in (20.25) but with the couplings

$$K \approx \frac{\pi}{\sqrt{g}}, \quad v_F \approx \sqrt{g} Ja. \tag{20.81}$$

Under this action, equal-time correlators, from (20.55), decay as

$$\langle \hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_j \rangle \sim \frac{1}{|x_i - x_j|^{1/(2K)}}. \tag{20.82}$$

However, this is clearly not the complete story. This naive continuum limit has explicitly prevented the introduction of vortices in the angular θ field. These are tunneling events in which the spatial winding number

$$\frac{1}{2\pi}\int dx \nabla\theta \tag{20.83}$$

changes between integer values. Such vortices can be conveniently introduced in the dual ϕ field formulation, as discussed below (20.51). In the present situation elementary 2π vortices are certainly allowed by the lattice Hamiltonian (20.79), and so by the arguments just before and after (20.51) we obtain the dual action

$$\tilde{\mathcal{S}}_{SG} = \int dx d\tau \left[\frac{1}{2\pi K v_F} \left((\partial_\tau \phi)^2 + v_F^2 (\nabla\phi)^2 \right) - \tilde{v}\cos(2\phi) \right] \tag{20.84}$$

The most important difference from $\mathcal{S}_{SG}$ in (20.50) is that we have a $\cos(2\phi)$ rather than a $\cos(4\phi)$ term. Much of the analysis of $\mathcal{S}_{SG}$ in Section 20.2.1 can now be applied. The renormalization group equations (20.57) and (20.61) are modified to

$$\frac{d\tilde{v}}{d\ell} = (2-K)\tilde{v}$$
$$\frac{dK}{d\ell} = -\tilde{\delta}\tilde{v}^2$$

This leads to a renormalization group flow diagram as in Fig. 20.2, but in the vicinity of the point $K = 2, v = 0$ (instead of $K = 1/2, v = 0$). The model H_R therefore has a Kosterlitz-Thouless transition from a gapless phase with correlations decaying as (20.82) to a gapped phase (the gap increases as in (20.77)), and equal-time correlations decay exponentially as in (1.26). The exponent K takes the value $K = 2$ at this critical point. This is the most important difference from the corresponding transition in H_{12} where we had $K = 1/2$. As a result, the critical order parameter correlators decay as $1/x^{1/4}$. Also, the excitations in the gapped phase carry charges $Q = \pm 1$. This is a consequence of the transition being driven by single 2π vortices.

21.5.4 20.4 Applications and extensions

There is a great deal of experimental and theoretical work on $S = 1/2$ spin chains, and a complete survey will not be attempted here. For a discussion mainly of neutron scattering experiments see the review articles by Cowley [95] and Broholm [63]. Nuclear magnetic resonance experiments have also been important in measuring thermodynamic and lowfrequency spin relaxation properties; a discussion of these may be found in [126,416,452, 486, 487, 499]. The VBS phase of Section 20.2.3 has an experimental realization in the intensively studied compound $CuGeO_3$, although the coupling between the spins and the phonon excitations [97] almost certainly has to be considered for a complete understanding of the experiments; a neutron scattering analysis may be found in [16], and a discussion of some theoretical issues in [30,181].

21.6 Magnetic ordering transitions of disordered systems

This chapter has been co-authored with T. Senthil, and adapted from the Ph.D. thesis of T. Senthil, submitted to Yale University (1997, unpublished).

The last two chapters of this book move beyond the study of regular Hamiltonians that have the full translational symmetry of an underlying crystalline lattice and consider the physically important case of disordered systems described by Hamiltonians with couplings that vary from point to point in space. By the standards of the regular systems we have already discussed, the quantum phase transitions of disordered systems are very poorly understood, and only a few well-established results are available. A large amount of theoretical effort has been expended toward unraveling the complicated phenomena that occur, and they remain active topics of current research. The aims of our discussion here are therefore rather limited: we highlight some important features that are qualitatively different from those of nondisordered systems,

make general remarks about insights that can be drawn from our understanding of the finite-T crossovers in Part II, and discuss the properties of some simple solvable models.

In keeping with the general strategy of this book, we introduce some basic concepts by studying the effects of disorder on the magnetic ordering transitions of quantum Ising/rotor models studied in Part II; we also make some remarks in Section 21.4 on the effects of disorder on the ordering transitions of Fermi liquids considered in Chapter 18. Models with much stronger disorder and frustrating interactions that have new phases not found in ordered systems are considered in Chapter 22.

Almost all of this chapter considers the following disordered Hamiltonians: for the case $N = 1$, we generalize (10.1) to

$$H_{Id} = -\sum_i g_i \hat{\sigma}_i^x - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z, \tag{21.1}$$

while for $N \geq 2$, we have the disordered version of (11.1):

$$H_{Rd} = \frac{1}{2} \sum_i g_i \hat{\mathbf{L}}_i^2 - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_j, \tag{21.2}$$

where $\langle ij \rangle$ represents the sum over nearest neighbors on the sites, i, of a regular lattice, and the couplings $g_i \geq 0, J_{ij} \geq 0$ are random functions of position (note that g_i has the dimensions of energy, unlike the dimensionless g in (10.1) and (11.1), and the nondisordered case obtains with $g_i = gJ$ and $J_{ij} = J$). The restriction that the couplings all be nonnegative has an important simplifying consequence: there is no frustration in the exchange terms in (21.1) and (21.2), and so for small enough g_i, there is a magnetically ordered ground state,
characterized by the same order parameter used for the nonrandom case. In the present case we define

$$N_0 = \overline{\langle \hat{\sigma}_i^z \rangle}, \quad T = 0 \tag{21.3}$$

where the overbar denotes an average over different disorder configurations, and the generalization to $N \geq 2$ is obvious. For a specific realization of the disorder, the value of $\langle \hat{\sigma}_i^z \rangle$ in the magnetically ordered ground state varies from point to point due to the microscopic disorder, but there is an average uniform component, which is measured by N_0. This average can be computed by summing $\langle \hat{\sigma}_i^z \rangle$ over all sites i for a specific realization of the disorder, or by performing the disorder average as in (21.3) - the result is expected to be the same. Now, as we raise the value of all the g_i (say, by increasing their mean, while keeping their variance fixed), we expect a phase transition at a critical value of $\bar{g} = \langle g_i \rangle$ to a quantum paramagnet with $N_0 = 0$; for sufficiently large g_i, the strong-coupling methods of Sections 5.2 and 6.1 apply and show that the ground state must be a quantum paramagnet. It is this transition from a magnetically ordered state to a quantum paramagnet that forms the basis of most of our discussion of quantum phase transitions in disordered systems in this chapter.

We begin in Section 21.1 by discussing a general stability criterion that must be satisfied by a quantum critical point in any disordered system. This leads to the requirement that the correlation length exponent ν satisfy $\nu \geq 2/d$. Further general considerations appear in Section 21.2 where we discuss the low-energy spectrum of the phases away from the critical point. The presence of disorder introduces the so-called Griffiths-McCoy singularities. A first analysis of the models H_{Id} and H_{Rd} appears in Section 21.3 using the field-theoretic methods of Chapter 14. Two solvable cases of H_{Id} are considered next: models near the percolation transition in Section 21.5 and models in $d = 1$ in Section 21.6. Some concluding remarks then appear in Section 21.7.

21.6.1 21.1 Stability of quantum critical points in disordered systems

Because a random system is intrinsically inhomogeneous, it is not a priori clear that it can display a sharp second-order phase transition at a specific average coupling $\bar{g} = \bar{g}_c$ (say) at which the response functions become singular. After all, the couplings vary from point to point, and there will always be localized regions that are well away from the critical point,

even though the average coupling is critical; consistency requires that such localized regions do not occur often enough. The restrictions this places on the classical critical point were first considered by Harris [200], who actually looked at the simpler question of whether the classical critical point of the nonrandom system was stable toward the introduction of a small amount of disorder. However, the restrictions that emerge apply also to quantum critical points of random systems, as was discussed by Chayes et al. [81] who also presented a rigorous argument.

We will be satisfied here presenting a simple heuristic argument, along the lines of Harris [200]. Let us tune the transition by varying the value of $\bar{g}$. Focus now on any region of size L; we can define a local critical point $\bar{g}_{c,r}$ at which this region will cross over from a magnetically ordered to a quantum paramagnetic state. The value of $\bar{g}_{c,r}$ will not necessarily equal the global value $\bar{g}_c$. We can expect that local random fluctuations will cause a deviation of order $L^{-d/2}$; this follows from the central limit theorem-like argument that the variance of order $\mathcal{N} = L^d$ independent random numbers (the local values of g_c) is of order $\sqrt{\mathcal{N}}$. Such a deviation is significant if it starts becoming of order $|\bar{g} - \bar{g}_c|$. This will happen at length scales shorter than $L = L_r \sim |\bar{g} - \bar{g}_c|^{-2/d}$. Now if L_r is shorter than the correlation length ξ, then by the time we renormalize out to the scale $\xi \sim |\bar{g} - \bar{g}|^{-\nu}$, the system has unambiguously decided what its critical point is, and local random fluctuations have been smoothed out. So we now have our stability requirement $L \ll \xi$, or

$$|\bar{g} - \bar{g}_c|^{-2/d} \ll |\bar{g} - \bar{g}_c|^{-\nu} . \tag{21.4}$$

Consistency of (21.4) leads to the main result of this section:

$$v \geq \frac{2}{d} \tag{21.5}$$

an inequality that must be satisfied by all quantum critical points of disordered systems. In our discussion above we considered the consequences of fluctuations in the local position of the critical point. In a field-theoretic language, we can induce such a fluctuation by perturbing the action with a random coupling multiplying the operator that tunes the system across the transition. More generally, consider the case where the randomness couples to some local operator $O(x, \tau)$, which has a scaling dimension $\dim[O] = \zeta_O$. This means that the effective action for the system will have an additional term

$$\int d^d x \int d\tau r(x) O(x, \tau) \tag{21.6}$$

where $r(x)$ is a fixed random function of space only. We assume that the spatial correlations in $r(x)$ are short-ranged (i.e. $r(x)$ and $r\left(x'\right)$ are considered as independent random variables for moderate values of $|x - x'|$). In contrast, note that as $r(x)$ is time independent, there is an infinite correlation "length" along the imaginary time direction. It is this longrange correlation which makes the effects of randomness particularly severe in quantum systems. Now consider averaging over the disorder using replicas (this method is discussed briefly in Section 21.3). This generates a term $\delta^2 \int d^d x d\tau_1 d\tau_2 \sum_{ab} O_a\left(x, \tau_1\right) O_b\left(x, \tau_2\right)$, where δ^2 is the variance of r, and a, b are replica indices. The scaling of δ^2 is given by power counting to be $\dim\left[\delta'^2\right] = d + 2z - 2\zeta_O$. This type of randomness is therefore relevant if $d + 2z - 2\zeta_O > 0$. For the case of the energy density, the scaling dimension of the associated coupling constant is $1/\nu$, and so the dimension of the energy operator is $\zeta_o = d + z - 1/v$; the criterion for its relevance then becomes $v < 2/d$, as expected. Conversely, such random fluctuations are perturbatively irrelevant if $v > 2/d$.

21.6.2 21.2 Griffiths-McCoy singularities

In addition to the singularities in the spectrum at the quantum critical point, all disordered systems have additional "Griffiths-McCoy" (GM) singularities [180, 328, 329] that affect the phases on either side of the critical point (related singularities are also present in the statics and dynamics of classical spin systems [116,117,393]). The physics behind their appearance is quite different from those of the critical singularities, and the complicated interplay of these two distinct phenomena is at the heart of the difficulty of analyzing quantum phase transitions in disordered systems. One possibility is that GM singularities of the phases are quite weak and are simply idle spectators that are decoupled from the critical singularities - they are then

not part of the universal scaling functions describing the crossover between the phases. At the other end of the possibilities, the GM and critical singularities could be tightly coupled, with no sharp distinction between the two - the GM singularities then become the critical singularities as one approaches the critical point. In any case, theoretical analyses cannot deal with one without considering the other, and unraveling the two is often quite difficult.

The central idea becomes clear by considering a specific case: the $N = 1$ model H_{Id} (see (21.1)). We are interested in the nature of the low-energy spectrum ($\omega \to 0$) in the quantum paramagnetic phase ($\bar{g} > \bar{g}_c$) not too far from the critical point; this is controlled by the GM singularities. (Notice the order of limits ($\omega \to 0$ followed by $\bar{g} \to \bar{g}_c$) characterizing these singularities; the opposite order of limits ($\bar{g} \to \bar{g}_c$ first and then $\omega \to 0$) lead to the critical singularities.) In the nondisordered case there was an energy gap $\Delta_+ \sim (g - g_c)^{z\nu}$ and so all spectral densities vanished for $\omega < \Delta_+$. We now argue, following [140, 142, 187, 400, 404, 503, 552] that there is no such gap for the disordered system, and there is always a nonzero spectral density at arbitrarily low energies. Due to the randomness, there would, in general, be a nonzero probability that any given bond is stronger than the critical bond strength at which the system orders as a whole. This would happen in an entire, compact region of linear size L with probability $P(L) \sim \exp\left(-cL^d\right)$, where c is a constant determined by the microscopic couplings, width of the random distribution, etc. Such regions constitute clusters of spins that are coupled strongly enough that if they were infinite in size, they would order.

Consider any such cluster of size L. For large L, all the spins in the cluster behave coherently in space, and it is legitimate to treat the cluster as a single giant spin in the presence of some effective transverse field g_L. Thus the cluster has two low-lying energy levels with an energy difference $2g_L$ well-separated from other higher energy levels. This effective field, and hence the splitting between the two levels, goes to zero as $L \to \infty$, thus giving rise to broken symmetry and "long-range" order within the cluster. For finite L, g_L can be estimated in perturbation theory as the ratio of the transverse field to the bond strength. To zeroth order of perturbation theory, there is no transverse field, and the cluster has two degenerate ground states (all spins up or down) and other excited states separated by a large energy (of order the bond strength). A nonzero transverse field breaks this ground state degeneracy, and there remains instead a doublet with a nonzero but small
splitting. It is clear that this effect will appear only in a large order of the perturbation theory (= number of spins in the cluster) $\sim L^d$. Thus the splitting and hence g_L are exponentially small in L^d : $g_L \sim \bar{g} \exp\left(-c_1 L^d\right)$.

Now, we assume that different clusters in the system may be treated independently of one another. Consider the density of low-energy excitations as measured by the disorder average of the imaginary part of the local dynamic susceptibility, $\operatorname{Im} \chi_L(\omega) = \int d^d k / \ (2\pi)^d \operatorname{Im} \chi(k, \omega)$, with χ defined in (7.7):

$$\operatorname{Im} \chi_L(\omega) = \overline{\sum_\alpha \left| \langle \alpha | \hat{\sigma}_i^z | \, 0 \right\rangle |^2 \, \delta \left(\omega - (E_\alpha - E_0) \right)}, \tag{21.7}$$

where $|\alpha\rangle$ refer to eigenstates of the system with energy E_α, and $|0\rangle$ is the ground state. For low ω in the paramagnetic phase, the only contribution will be from the rare clusters discussed above. Thus

$$\operatorname{Im} \chi_L(\omega) \sim \int dL P(L) \delta \left(\omega - 2g_L \right) \tag{21.8}$$

$$\sim \int dL e^{-cL^d} \delta \left(\omega - h e^{-c_1 L^d} \right) \tag{21.9}$$

$$\sim \frac{\omega^{d/\tilde{z}-1}}{(\ln(1/\omega))^{d/(d-1)}} \tag{21.10}$$

where $\tilde{z} = c_1 d / c$. Therefore we have the striking result that the paramagnetic phase is gapless with a singular power-law (up to logarithmic corrections) density of states at low energies. The power depends upon the nonuniversal exponent $\tilde{z}$ and could in principle even lead to a divergent density of states at zero energy. This power-law singularity leads to singularities in the thermodynamic properties of the system at low temperature. We have chosen the informative

notation $\tilde{z}$ for the exponent, as it plays the role of the dynamic exponent for the GM singularities. The spectral density has units of density per unit energy, or (length) $^{-d}$ /frequency, or the "scaling" dimension $d - \tilde{z}$ (the quotes emphasize that it is really not appropriate to think of the GM singularities as reflecting some underlying scale invariance).

The value of the exponent $\tilde{z}$ varies continuously with $\bar{g}$, and its limiting value as $\bar{g} \backslash \bar{g}_c$ is of some interest. However, it is important not to confuse this limiting value with the true critical exponent z of the critical singularities at $g = g_c$. For this we have, by (11.41),

$$\mathrm{Im}\, \chi_L(\omega) \sim \omega^{(d-2+\eta)/z} \tag{21.11}$$

The values of $\lim_{\bar{g} \backslash \bar{g}_c} \tilde{z}$ and z are obtained from $\chi''_L(\omega)$ by different orders of limits and could, in principle, be distinct. There is numerical evidence in some simulations [403] that these two quantities coincide for H_{Id}, but there is no clear physical understanding why this should be so.

We emphasize that the GM singularities arise due to the presence of statistically rare clusters that are anomalously strongly coupled, and hence they are unique features of the disordered system. The effect becomes weaker with increasing dimension, ultimately vanishing in the limit of infinite dimension. Increasing the range of the interactions also weakens the effect - for infinite range interactions, there are no singularities. Finally, the effect
is strongest for the $N = 1$ model with discrete symmetry. We turn below to the $N \geq 2$ cases and find much weaker singularities.

The analysis of the $N \geq 2$ case also focuses on the contribution of rare regions of size L that are almost ordered. We found above that such regions had a gap of order $\exp\left(-c_1 L^d\right)$ for $N = 1$, and we now need the corresponding result for $N \geq 2$. For this, we first offer an alternative interpretation of the magnitude of the gap for $N = 1$: we can model the time evolution of the correlated region of size L as a one-dimensional classical Ising chain, as is clear from the arguments in Section 5.5; this chain has an "exchange" of order L^d, and then the results (5.37) and (5.49) lead to the correct exponentially small gap. The same interpretation also works for $N \geq 2$; we again have an "exchange" of order L^d, but now, by (6.23) and (6.32), the gap is inversely proportional to the exchange (i.e. it now takes a much larger value of order L^{-d}). This larger gap indicates that the correlated region changes its orientation far more frequently and is less important for the low-energy physics. Inserting this gap into the analog of (21.10), we get

$$\chi''_L(\omega) \sim \int dL e^{-cL^d} \delta\left(\omega - c_1/L^d\right) \tag{21.12}$$

$$\sim \exp\left(-cc_1/\omega\right) \tag{21.13}$$

which is only a very weak essential singularity. It appears unlikely that such a weak GM effect will play an important role in the fluctuations at the quantum critical point.

It should be mentioned here that the above analysis of models with a continuous O(N) symmetry is special to the rotor models and does not apply to random versions of the Heisenberg spin systems of Chapter 19. The GM of singularities of the latter are quite strong and have been considered in [46, 142].

21.6.3 21.3 Perturbative field-theoretic analysis

In this section, we attempt to analyze H_{Id} and H_{Rd} for the case of weak disorder, by extending the nondisordered system field-theoretic analysis of Chapter 14. For $N = 1$, the very strong GM singularities, and the dominance of rare regions suggests that the fieldtheoretic approach below is unlikely to be valid near the critical point. For $N \geq 2$, the weak GM singularities indicate that the field-theoretic approach is plausible.

A first question to ask is whether the nondisordered (or "pure") fixed point is stable against disorder. The arguments of Section 21.1 show that this will be the case if $v_{\mathrm{pure}} > 2/d$. For $N = 1$ we know that $v_{\mathrm{pure}} = 1/2$ for $d \geq 3$, and $v_{\mathrm{pure}} \approx .632$ for $d = 2$ and $v_{\mathrm{pure}} = 1$ for $d = 1$; thus weak randomness is relevant for all dimensions $d < 4$. A similar result holds for higher N. So for $d > 4$, sufficiently weak disorder should not change the critical properties from those of the pure system. For $d < 4$, we might hope that a renormalization group analysis would allow us to access a stable fixed point, at least for small $4 - d$. Such an analysis requires a disordered

version of the pure system field theory $\mathcal{S}_\phi$ in (14.2). This is clearly realized by simply allowing all the coupling constants to become random functions of the spatial coordinate x. However, as could be
expected from the arguments above, the most important spatial dependence is that of the parameter r, which controls the position of the critical point; we therefore consider the disordered action

$$\mathcal{S}_{\phi d} = \int d^d x \int d\tau \left\{ \frac{1}{2} \left[(\partial_\tau \phi_\alpha)^2 + c^2 (\nabla_x \phi_\alpha)^2 + (r_0 + r(x)) \phi_\alpha^2(x) \right] + \frac{u}{4!} \left(\phi_\alpha^2(x) \right)^2 \right\} \tag{21.14}$$

with $r(x)$ a random function of position with probability distribution $P[r(x)] \sim \exp\left(-\int d^d x r^2(x)/(2\delta^2)\right)$.

While it is possible to work directly with $\mathcal{S}_{\phi d}$, the subsequent analysis is made simpler by making an explicit average over disorder using the replica method. We do not discuss this method in any detail here but refer the reader to introductory discussions in the literature (e.g. the book by Fischer and Hertz [138]).

We are interested here in average correlators of the random system defined by

$$\overline{\int \mathcal{D}\phi e^{-\mathcal{S}_{\phi d}} O / Z_d} \tag{21.15}$$

where O is any observable, and note that the average over disorder must include the disorder-dependent partition function, $Z_d = \int \mathcal{D}\phi e^{-\mathcal{S}_{\phi d}}$, in the denominator. To overcome this technical difficulty, we introduce n replicas of the field, $\phi_{\alpha a} (a = 1, ..., n$ is the replica index). Then if the operator O involves only the field with $n = 1$, the integral over the remaining replicas gives a contribution Z_d^{n-1} in the functional integral over $\mathcal{S}_{\phi d}$. Now note that in the limit $n \to 0$, this yields precisely the factor Z_d^{-1} appearing in (21.15). So the prescription of the replica method is to compute correlators with n arbitrary, and then we take the peculiar step of analytically continuing to a system with $n = 0$ field components. The advantage is that this allows us to average over the disorder in $e^{-\mathcal{S}_{\phi d}}$ at an early stage.

Introducing n replicas of (21.14) and then averaging over $r(x)$, we obtain the following translationally invariant action of the field $\phi_{\alpha a} (\alpha = 1, ..., N, a = 1, ..., n)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{\phi d} = & \int d^d x \int d\tau \sum_a \left\{ \frac{1}{2} \left[(\partial_\tau \phi_{\alpha a})^2 + c^2 (\nabla_x \phi_{\alpha a})^2 + r_0 \phi_{\alpha a}^2 \right] + \frac{u}{4!} \left(\phi_{\alpha a}^2 \right)^2 \right\} \\ & - \frac{\delta^2}{2} \int d^d x \int d\tau d\tau' \sum_{a,b} \phi_{\alpha a}^2(x,\tau) \phi_{\beta b}^2(x,\tau') \end{aligned} \tag{21.16}$$

where all summations over replica indices are explicitly noted. The renormalization group analysis of this action can be carried out by standard methods - we simply treat n as an arbitrary integer, and only take the $n \to 0$ limit after the scaling equations are obtained. We perturb the theory in powers of the nonlinearities u and δ^2. First, simple power counting at zeroth order gives us the flow equations:

$$\begin{aligned} \frac{dr_0}{dl} &= 2 r_0 \\ \frac{du}{dl} &= (3 - d) u \\ \frac{d\delta^2}{dl} &= (4 - d) \delta^2 \end{aligned} \tag{21.17}$$

Thus δ^2 becomes relevant below four dimensions, as expected from the arguments at the beginning of this section. Note that the interaction strength u, however, remains irrelevant down to $d = 3$. At next order, these flow equations get modified to

$$\frac{dr_0}{dl} = 2r_0 + c_1 u - c_2 \delta^2 \tag{21.18}$$

$$\frac{du}{dl} = (3-d)u - c_3 u^2 + c_4 u \delta^2 \tag{21.19}$$

$$\frac{d\delta^2}{dl} = (4-d)\delta^2 + c_5 \delta^4 - c_6 u \delta^2 \tag{21.20}$$

where the c_i are all positive constants. These equations do not allow for a fixed point for small $4-d$; instead δ^2 has runaway flows, suggesting a fundamental instability in the perturbation theory. This is a disappointing result, and we are unable to obtain any reliable information about the quantum critical point by this approach. Analysis of this problem by the large- N expansion [268] also fails, again because of runaway flows for the strength of the randomness. Thus the fixed-point theory presumably has a strong amount of randomness. At the level of the noninteracting theory, one expects that the lowest energy modes will be strongly localized. Physically, it is clear then that we cannot ignore the effects of interactions: condensation into a localized state leads to enhancement in interaction effects. It is necessary to include both disorder and interactions in a fundamental way.

An alternative approach was taken by Dorogovstev [122] and Boyanovsky and Cardy [54]. They extended (21.16) to a quantum field theory in d space and ϵ_τ time dimensions; formally this amounts to replacing $\int d\tau$ by $\int d^{\epsilon_\tau}\tau$ and using the standard field-theoretic methods of dimensional continuation. The quantum critical point of course corresponds to $\epsilon_\tau = 1$, but these authors suggested making an expansion in small ϵ_τ. The validity of such a procedure is not a priori clear because (21.16) represents the quantum mechanics of a Hamiltonian system only for $\epsilon_\tau = 1$, and it is also clear that a small ϵ_τ suppresses the GM singularities. Simple power counting shows that the equations for r_0 and δ in (21.17) remain unchanged, while that for u gets modified to

$$\frac{du}{d\ell} = (4 - \epsilon_\tau - d)\, u \tag{21.21}$$

Now note that for small ϵ_τ, both u and δ become relevant about the $u = \delta = 0$ fixed point near $d = 4$. This allows interactions to control the instabilities due to disorder, and it raises the possibility that a stable fixed point may be found. This was indeed shown to be the case in [54], where it was found that a fixed point with nonzero disorder and interactions in a double expansion in ϵ_τ and $(4-d)$ exhibited conventional dynamic scaling with exponents

$$z = 1 + \frac{(4-N)(4-d) + (2N+4)\epsilon_\tau}{16(N-1)}$$

$$v = \frac{1}{2} + \frac{(13N+20)(4-d) + 4(6N+11)\epsilon_\tau}{32(N-1)}, \tag{21.22}$$

at lowest order for $N > 1$. It would be useful to examine the GM singularities of the paramagnetic phase in this approach and to compute the value of $\tilde{z}$. This intriguing possibility for future work could lead to further insight into the validity of the ϵ_τ expansion.

21.6.4 21.4 Metallic systems

We now turn to the random case of the transitions of metallic systems considered in Chapter 18. We focus our attention here on the random version of the spin density wave transition in Section 18.3. It is assumed here that disorder does not remove the paramagnetic metallic phase itself, as may happen due to localization in low d (though, even for this case, there can still be a magnetic phase transition). Also, we ignore the complexities associated with the validity of the Hertz action which were investigated in Section 18.3.5.

We reverse the order of our discussion of the insulating quantum Ising/rotor models, and first consider the analog of the field-theoretic analysis of Section 21.3. Then, the central difference from the Ising/rotor models, as in the pure case, is that the frequency-dependent ω^2 term in the

propagator for the order parameter gets replaced by a $|\omega|$ term as in (18.67). In this manner, the replicated field theory (21.16) generalizes to

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_{Hd} = & \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} T \sum_{\omega_n} \frac{1}{2} \left[k^2 + |\omega_n| + r\right] |\phi_{\alpha a}(k, \omega_n)|^2 \\ & + \frac{u}{4!} \int d^d x d\tau \left(\phi_{\alpha a}^2(x,\tau)\right)^2 \\ & - \frac{\delta^2}{2} \int d^d x \int d\tau d\tau' \sum_{a,b} \phi_{\alpha a}^2(x,\tau) \phi_{\beta b}^2(x,\tau')\end{aligned} \tag{21.23}$$

This theory has been analyzed in a double expansion in $(4-d)$ and ϵ_τ in [270].
Let us now turn to a discussion of the rare region arguments of Section 21.2, and consider Griffiths-McCoy effects in random metallic systems. As was pointed out in important recent work by T. Vojta and collaborators [225,226,529], the GM effects are actually much stronger for metallic systems than they are for insulators.

For the case of the insulating Ising/rotor models, Section 21.2 focused attention on rare nearly ordered regions of size L, and computed the quantum dynamics of this single region on its own. By considering the quantum tunneling between the degenerate ordered states, it was found that the order parameter correlations decayed exponentially in a time τ given by

$$\tau \sim \begin{cases} \exp\left(c_1 L^d\right), & N = 1 \\ L^d, & N \geq 2 \end{cases} \qquad \text{insulators.} \tag{21.24}$$

Let us now consider the quantum dynamics of a similar ordered region in a metallic system. Then we can represent it by a path integral over the order parameter $\phi_\alpha(\tau)$ using
an action obtained by localizing (21.23) to a single site, and Fourier transforming the $|\omega|$ to imaginary time dependence $\sim 1/\tau^2$; this yields

$$\frac{\mathcal{S}_V}{L^d} = -\int d\tau \int d\tau' \frac{\phi_\alpha(\tau)\phi_\alpha(\tau')}{(\tau - \tau')^2} + u \int d\tau \left(\phi_\alpha^2(\tau) - m^2\right)^2 \tag{21.25}$$

here m is the mean order parameter in the cluster. Thus the quantum tunneling of a single cluster maps onto the one-dimensional classical statistical mechanical model defined by (21.25): this is a classical N component spin system with inverse square ferromagnetic interactions. Such spin systems have been thoroughly studied, and they have the following correlation "times" at large, but finite L :

$$\tau \sim \begin{cases} \infty, & N = 1 \\ \exp\left(c_2 L^d\right), & N \geq 2 \end{cases} \qquad \text{metals.} \tag{21.26}$$

For $N = 1$, the infinite correlation time for $N = 1$ in (21.26) implies the presence of long-range order. In the quantum context, this means that a cluster of large, but finite, size L has its quantum tunneling suppressed by the dissipation from the low-energy metallic excitations. Thus at $T = 0$, even a rare cluster can acquire an ordered moment on its own. Vojta [529] examined the implication of this result for the thermodynamic system, using probabilistic arguments similar to those in Section 21.2. He concluded that such effects led to a smeared transition. Thus in the presence of metallic dissipation, there is no quantum phase transition as a function of the couplings, and there are always rare regions that contribute a nonzero ordered moment.

For $N \geq 2$, the key observation is that the correlation time in metals in (21.26) has a similar functional form to that for insulators at $N = 1$ in (21.24). We can immediately conclude that the GM singularities in the $N \geq 2$ metallic systems are the same as those for the insulating random quantum Ising model, which were computed in Section 21.2. Hoyos et al. [226] argued that this correspondence extended also to the quantum critical point: the $N \geq 2$ metallic systems do have a sharp quantum phase transition, and its universality class is the same as that of the insulating random quantum Ising model. Detailed numerical studies [113,114] in the large- N limit have provided strong numerical evidence in support of this rather surprising conclusion.

The above conclusions reinforce the importance of the studies of the random quantum Ising model. So far, we have studied their GM singularities in Section 21.2, and examined a field-theoretic approach to their quantum critical point in Section 21.3. As we indicated earlier, the very strong GM singularities, and the dominance of rare regions suggests that the field-theoretic approach is unlikely to be valid near the critical point. The studies in the following two sections present evidence that this is indeed the case.

We focus on two simpler insulating models, which are amenable to an essentially exact analysis. Both models are restricted to the Ising case $N = 1$ and have very strong GM singularities. We are able to explicitly follow their evolution upon the approach to the critical point: we find that in these cases the GM singularities in fact become the critical singularities, and the resulting dynamic scaling is quite different from the one suggested above in (21.22) by the small ϵ_τ expansion above. Interpretations and attempts at a synthesis follow in the final section.

21.6.5 21.5 Quantum Ising models near the percolation transition

We consider here a special limiting case of the quantum Ising model H_{Id} in (21.1). Consider the following probability distribution of the exchange interactions:

$$J_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{with probability } p, \\ J & \text{with probability } 1-p, \end{cases} \tag{21.27}$$

and let us choose, for simplicity, all the transverse fields $g_i = g$ site independent (the results discussed below can be shown to hold also for a random distribution of g_i). Hence two neighboring sites either interact with an exchange J (such sites are "connected") or they have no direct coupling. Sets of mutually connected sites form clusters, and much is known about the geometry of such clusters in d spatial dimensions. (This is the geometrical "percolation" problem, and we quickly review some needed results for percolation theory in Section 21.5.1.) This sharp separation of sites into sets of disconnected clusters is an important simplifying feature and allows us to obtain a number of exact properties of the quantum critical point for general d. This simplification clearly relies upon the fact that J_{ij} becomes precisely zero with probability p. After our review of percolation in Section 21.5.1, we consider the classical Ising model (with $g = 0$) at nonzero T in Section 21.5.2 and finally consider the nonzero g case in Section 21.5.3.

21.5.1 Percolation theory

Removing bonds on a lattice with probability p (see (21.27)) yields the statistical problem of the geometry of connected clusters on the diluted lattice. This has been reviewed in the book by Stauffer and Aharony [488], and we will quote some needed results. There is a critical p_c, such that for $p > p_c$ there are (in the thermodynamic limit) only connected clusters of a finite size, while for $p < p_c$ there is a thermodynamically large connected cluster. Right at $p = p_c$, there are a large number of clusters with a broad distribution of sizes. These clusters are known to have a fractal structure. Though no cluster is thermodynamically large (i.e. the ratio of the number of sites in any cluster to the total number of sites in the system tends to zero in the thermodynamic limit), there is an infinite connected cluster with a fractal dimension $d_f < d$. An important fact about the critical percolating cluster is that it consists of arbitrarily long one-dimensional segments, which are crucial for its connectedness. Breaking these segments splits the cluster into two disjoint units.

For $p > p_c$ there is a finite probability that any given site belongs to the infinite cluster; this probability vanishes as $p \searrow p_c$ with the power law $\sim (p_c - p)^{\beta_p}$. We can also consider the probability $P(N, p)$ that any site belongs to a finite, large cluster of N sites; for p close to p_c this satisfies the scaling form

$$P(N, p) \sim N'^{-\tau} G\left(N/\xi^{d_f}\right), \tag{21.28}$$

where $\xi \sim |p - p_c|^{-\nu_p}$ is a characteristic finite cluster size, which diverges at $p = p_c$; τ, d_f, and ν_p are universal critical exponents; and G is a universal scaling function.

The exponents and scaling functions have been computed either exactly or numerically in $d = 2$ and 3 , and we simply treat them here as known quantities. For some of our later results, we also need the limiting form of the function $G(y)$; it approaches 1 for $y \ll 1$, while for $y \gg 1$,

$$G(y, p > p_c) \sim y^{-\theta+\tau} e^{-c_+ y}$$
$$G(y, p < p_c) \sim y^{-\theta'+\tau} e^{-c_- y^{1-1/d}} \tag{21.29}$$

where θ and θ' are additional known exponents.
Finally, we also need information on the correlation between pairs of sites. For $p \geq p_c$ the probability that two sites belong to the same cluster decays for large x as $\sim x^{-d+2-\eta_p} F(x/\xi)$, where η_p is another exponent ($2\beta_p = (d - 2 + \eta_p)\,\nu_p$) and F a scaling function.

21.5.2 Classical dilute Ising models

We warm up with a discussion of the properties of the classical Ising model, where $g = 0$ and T is nonzero; its phase diagram is shown in Fig. 21.1. At $p = 0$, as T is increased, there is a phase transition from an ordered state to a disordered one (see Fig. 21.1). On the other axis, when $T = 0$ there is a percolation transition at $p = p_c$; this transition coincides with loss of magnetic long-range order, as there is no infinite cluster and hence no spontaneous magnetization for $p > p_c$. The boundary of critical temperatures $T = T_c(p)$ approaches zero at $p = p_c$ as $T_c \sim \ln(1/(p_c - p))$. These results can be understood in the following way. As we mentioned earlier, the critical percolating cluster consists of a number of arbitrarily large one-dimensional segments. These segments are the weakest links in the cluster; correlations in the cluster will be destroyed if they are destroyed along the segments. From the low-temperature behavior of the classical Ising chain in Section 5.5, we know that any finite T will destroy correlations in a large segment over a length scale ξ_T that is exponentially large in $1/T$. Now consider the infinite cluster at $p < p_c$. This resembles the critical clusters at scales $\ll \xi$, where $\xi \sim (p_c - p)^{-\nu_p}$ is the percolation correlation length. At larger scales, there is a crossover to the geometry of a d-dimensional

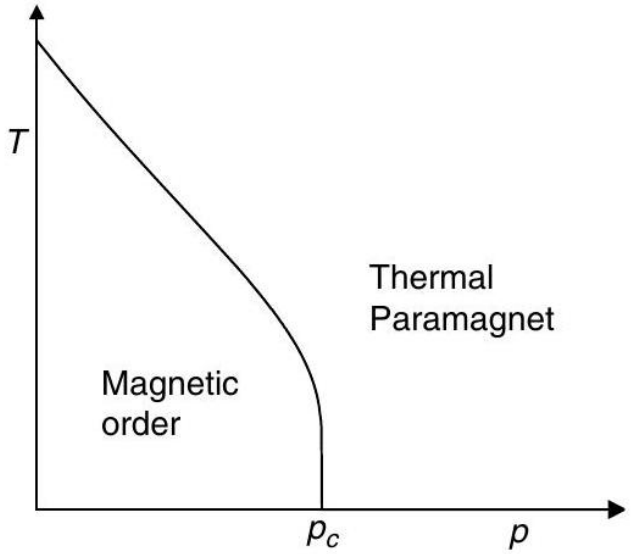


Fig. 21.1 Phase diagram of the classical dilute Ising model at finite temperature. The dilution probability is p. The phase boundary goes to zero as $p \to p_c$ as $T_c \sim 1/\ln(1/(p_c - p))$.
lattice. Thus thermal effects will destroy correlations in this cluster when $\xi_T \sim \xi$, which leads to $T_c \sim \ln(1/(p_c - p))$.

21.5.3 Quantum dilute Ising models

We are ready to consider the $T = 0$ properties of the quantum Ising model for $g \neq 0$. Its phase diagram as a function of g and p is shown in Fig. 21.2. At $p = 0$, as g is increased, there is a $T = 0$ transition from a magnetically ordered ground state to a quantum paramagnetic state, which is in the universality class of the models of Part II. On the other axis, when $g = 0$, so that the system is classical, there is a percolation transition at $p = p_c$. For $p < p_c$, for small enough g, the system retains long-range order. This is ultimately destroyed for some $g > g_c(p)$, with $g_c(p)$ expected to be a monotonically decreasing function of p. In contrast, if $p > p_c$, there is no long-range order for any g.

We now argue, as first noted by Harris [124, 201, 491], that the phase boundary of Fig. 21.2 remains vertical at $p = p_c$ for a finite range of $g \leq g_M$; we then show that a number of properties of the quantum phase transition across this vertical phase boundary can be computed exactly, as shown in [461]. The system in fact remains critical along the line $p = p_c, g < g_M$; to see this, note that, although there is no thermodynamically large connected cluster at p_c, there remains an infinite connected cluster with a fractal dimension smaller than d. The spins on this cluster align together at $g = 0$. A small but nonzero g is not sufficient to destroy this order on the critical cluster. That this is true can be seen by the following argument: the critical cluster is definitely more strongly connected than a onedimensional chain of Ising spins. Even in $d = 1$ where fluctuation effects are strongest, a small g preserves long-range order in the Ising spins, as we know from Chapter 10. Thus a small g will certainly preserve the order in the critical cluster. Note that the effects of quantum fluctuations are thus quite different from the effects of thermal fluctuations discussed in the previous section. The root of this difference lies in the observation that whereas any

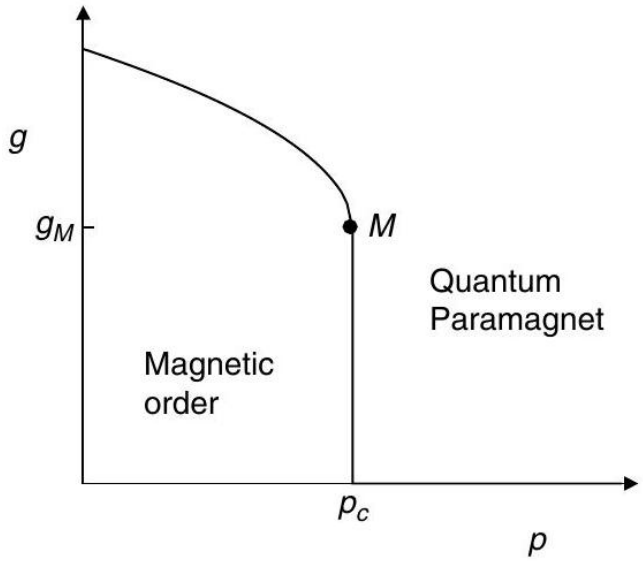


Fig. 21.2 Phase diagram of the dilute lsing model in a transverse field (g) at $T = 0$. The dilution probability is p. The multicritical point M is at $p = p_c, g = g_M$. The quantum transition along the vertical phase boundary ($g < g_M$, $p = p_c$) is controlled by the classical percolation fixed point at $p = p_c, g = 0$; quantum effects (due to a nonzero g) are dangerously irrelevant and lead to activated dynamic scaling near the $g < g_M, p = p_c$ line.

amount of thermal fluctuations destroys the order in the $d = 1$ Ising chain, it takes a finite strength of quantum fluctuations to do so. In fact, two spins on any sufficiently large finite cluster remain strongly correlated with each other in space for small g. (Of course, for a finite cluster there will be no long-range correlation in time.) The critical cluster eventually loses order when g reaches g_M.

Let us consider the equal-time two-point spin correlation function $C(x, 0)$ (see (10.2)). Spins at points 0 and x are correlated only if they belong to the same cluster; however, as argued above for $g < g_M$, once two spins are on the same cluster, they have an essentially perfect correlation (normalized to unity) even if they are very far apart. So the disorderaveraged $\overline{C(x, 0)}$ will be simply proportional to the probability that the two spins are on the same cluster; by the results of Section 21.5.1 we can then conclude at $p = p_c$ and for $h < h_M, \overline{C(x, 0)} \sim x^{-d+2-\eta_p}$. Therefore this line is critical with exponents given by that of ordinary percolation.

We can also compute a variety of static, dynamic, and thermodynamic properties across the $p = p_c, g < g_M$ critical line.

First, we describe some static properties. By precisely the same arguments as those above for $p = p_c$, we can conclude that for $p \geq p_c, \overline{C(x, 0)} \sim x^{-d+2-\eta_p} F(x/\xi)$; so the off-critical exponents and crossover functions are also those of percolation. For $p < p_c$, the spontaneous magnetization, N_0, is simply proportional to the probability that a given site lies on the infinite cluster, and so $N_0 \sim (p_c - p)^{\beta_p}$.

Now consider dynamic correlations. We compute the low-energy part of the contribution to $\chi_L''(\omega)$ by a cluster of N sites. The mean χ_L can then be computed by an average over $P(N, p)$. The energy levels of a cluster of N sites can be described for $g \ll J$ as follows: the

two lowest levels correspond to the states of a single effective Ising spin with magnetic moment $\sim N$ in an effective transverse field $g_{\text{eff},N}$. For large N, $g_{\text{eff},N}$ can be estimated in N th-order perturbation theory to be $\tilde{g}\exp(-cN)$, as discussed in Section 21.2. The quantities $\tilde{g}$ and c are of order h and $\ln(J/g)$, respectively, but their precise values depend on the particular cluster being considered. As the distributions of $\tilde{g}$ and c are not expected to become very broad near the transition, we replace them by their typical values g_0 and c_0, respectively. Apart from these two lowest levels, there are other levels separated from these by energies $\sim J$. These can be ignored for the low-energy physics, and for small $\omega \ll g$, we only need to consider large clusters. Averaging over all sites using $P(N,p)$ as written in (21.28), we obtain

$$\begin{aligned}\overline{\chi_L''(\omega)} &\sim \int \frac{dN}{N^{\tau-1}} G\left(N/\xi^{d_f}\right)\delta\left(\omega - g_0 e^{-c_0 N}\right) \\ &\sim \frac{1}{\omega\left(\ln\left(g_0/\omega\right)\right)^{\tau-1}} G\left(\frac{\ln\left(g_0/\omega\right)}{c_0\xi^{d_f}}\right)\end{aligned} \tag{21.30}$$

This scaling form describing the dynamical properties across the vertical transition line in Fig. 21.2 is one of the central results of this section, and the reader should pause to consider its implications. Its most striking feature is that the characteristic length ξ scales as a power of the logarithm of the frequency ω; this is known as activated dynamic scaling and should be contrasted with the conventional behavior (considered in Section 21.3) where $\omega \sim \xi^{-z}$. The exponent z is effectively infinite if the dynamic scaling is activated. In the present case, the critical point $p = p_c$ contains clusters of all sizes, and as we have already seen, the characteristic excitation energy of a cluster of size L scales as $\exp\left(-cL^{d_f}\right)$, which indicates the origin of the activated scaling.

The explicit results for the function G in (21.29) allow us to study the low-energy spectrum across the transition. For $p > p_c$ we get

$$\overline{\chi_L''(\omega)} \sim \frac{\omega^{d/\tilde{z}-1}}{\left(\ln\left(g_0/\omega\right)\right)^{\theta-1}} \tag{21.31}$$

which, apart from logarithms, is of the form (21.10) discussed earlier as a consequence of GM singularities. The dynamic "exponent" $\tilde{z}$ can be explicitly computed, and we find

$$\tilde{z} \sim \xi^{d_f} \tag{21.32}$$

that is, $\tilde{z}$ diverges as we approach the quantum critical point. So the value of $\lim_{p\backslash p_c}\tilde{z}$ coincides with the activated dynamic scaling value of $z = \infty$. Precisely at $p = p_c$, the conventional dynamic scaling result (21.11) is replaced here by

$$\overline{\chi_L''(\omega)} \sim \frac{1}{\omega\left(\ln\left(g_0/\omega\right)\right)^{\tau-1}} \tag{21.33}$$

Finally, on the ordered side with $p < p_c$, the presence of the infinite cluster (and the associated long-range order) gives rise to a delta function at $\omega = 0$; for $\omega \neq 0, \chi_L''(\omega)$ is still determined by contributions from the finite clusters, and we find

$$\chi_L''(\omega \neq 0) \sim (1/\omega)\left(\ln\left(g_0/\omega\right)\right)^{1-\theta'} \exp\left(-\kappa\left(\ln\left(g_0/\omega\right)\right)^{1-1/d}\right), \tag{21.34}$$

with $\kappa \sim \xi^{-d_f(1-1/d)}$. Again the system is gapless, reflecting the GM singularities of the ordered phase.

Now we turn to the thermodynamic properties. The magnetization in response to a uniform external applied magnetic field h coupling to $\hat{\sigma}^z$ can be calculated similarly by an average over the response of clusters of size N. For small $h \ll g$, only large clusters contribute, and the magnetization per site is that of an Ising spin of magnetic moment N in a transverse field $g_{\text{eff},N}$; it is therefore given by

$$M_N(h) = \frac{Nh}{\left((Nh)^2 + g_{\text{eff},N}^2\right)^{1/2}} \tag{21.35}$$

Thus the total magnetization per site (after subtracting the regular contribution of the infinite cluster for $p < p_c$) is

$$M(h) - M(h=0) \sim \int dN \frac{1}{N^{\tau-1}} G\left(N/\xi^{d_f}\right) M_N(h) \tag{21.36}$$

The singular part therefore has the scaling form

$$M_{\text{sing}}(h) \sim \frac{1}{\left(\ln\left(g_0/h\right)\right)^{\tau-2}} \Phi_M\left(c \frac{\ln\left(g_0/h\right)}{\xi^{d_f}}\right) \tag{21.37}$$

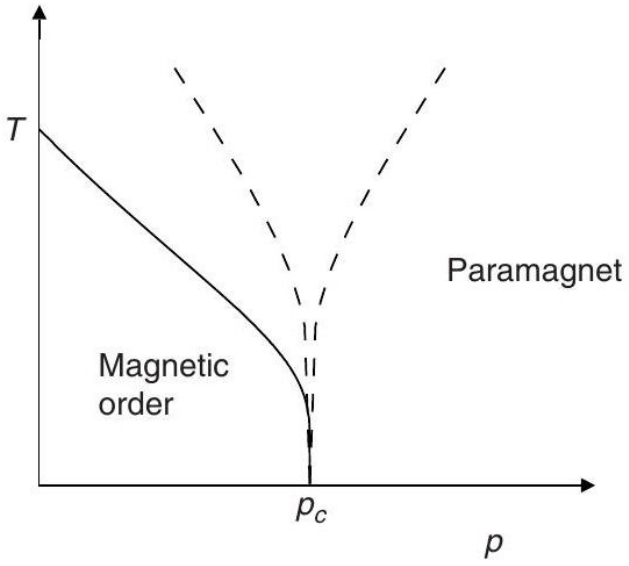


Fig. 21.3 Finite-temperature phase diagram for $g < g_M$. The dashed lines ($T \sim 1/\ln\left(1/\left|p-p_c\right|\right)$) represent crossovers from the high- T regime, characterized by spin fluctuations on the critical infinite cluster, to the low- T regimes. The solid line for $p < p_c$ is the phase transition ($T = T_c \sim 1/\ln\left(1/\left(p_c - p\right)\right)$) where long-range order is destroyed.

with c a nonuniversal constant and $\Phi_M(y)$ a universal function, which is related to $G(y)$ by $\Phi_M(y) = \int_1^\infty w^{1-\tau} dw G(wy)$. Thus the consequence of activated scaling is that a power of the logarithm of the field scales as the correlation length. Using our earlier results for G, we can conclude that for $p > p_c, M_{\text{sing}}(h)$ rises as a power of h, with a continuously varying exponent that approaches 0 as $p \searrow p_c$, and so the linear susceptibility diverges over a whole region. At $p = p_c$ the magnetization is a power of $\ln(1/h)$. On the ordered side, $p < p_c, dM/dh \sim 1/h$ with weak corrections; thus the linear susceptibility diverges in the ordered side as well.

What about the finite- T properties of this quantum Ising model? For the classical dilute Ising model at $p = p_c$, the correlation length at finite T behaves as exp(constant $/T$). This is essentially due to the presence of one-dimensional segments in the critical percolating clusters. For the quantum problem for $g < g_M$, these one-dimensional segments would give rise to a thermal correlation length (ξ_T) with a similar exponential dependence on $1/T$ and a prefactor that is a power law in T; this is the behavior in the "high- T " region of Fig. 21.3. Away from the critical point, the crossovers are as shown in Fig. 21.3. The low- T behavior appears when $\xi \sim \xi_T$, or $T \sim \ln^{-1}\left(1/\left(\left|p-p_c\right|\right)\right.$. On the paramagnetic side, the low- T system is described well as a collection of rigid Ising clusters with effective transverse fields and a size distribution as before; this leads, for instance, to a linear susceptibility $\chi_T \sim T^{-1+\kappa}$ (up to log corrections) with $\kappa \sim \xi^{-d_f}$. On the ordered side, there is a finite-temperature phase transition; as in the classical case, as $p \nearrow p_c$, the transition temperature falls to zero as $T_c \sim \ln^{-1}\left(1/\left(p_c - p\right)\right)$. Finally, it would be interesting to understand the real-time dynamics at nonzero T, along the lines of our analysis in Part II. This remains an open problem of considerable experimental interest.

In summary, we have presented a simple example of a random quantum transition in dimensions $d > 1$ that exhibits activated dynamics scaling with $\ln(1/$ energy scale $) \sim \xi^{d_f}$. There were Griffiths-McCoy regions on either side of the transition, with a singular density of states and a diverging susceptibility. Theoretically, an important feature of this transition is that it

was controlled by a classical, static, percolation fixed point at $g = 0, p = p_c$, with dynamic, quantum fluctuations being "dangerously irrelevant." To see this, consider again the calculation of the field-dependent magnetization at the critical point. At the fixed point with $g = 0$, all the spins in the system align for any strength of the external field and the magnetization per spin would be 1 for any (positive) value of the field. This is, however, not correct. Quantum fluctuations prevent spins belonging to small clusters from contributing anything to the magnetization. Spins belonging to large clusters, however, contribute an amount of order 1 . The crossover occurs for a cluster size $N_h \sim \ln(1/h)$. The leading scaling result is obtained by aligning all clusters with size bigger than N_h. Similarly, for the dynamics, the spin autocorrelation function is clearly just 1 at all times at the fixed point as it is classical. (Hence, we may describe such fluctuationless fixed points as static.) Again this is not correct, and we need to include the irrelevant quantum fluctuations to get the results we presented earlier.

21.6.6 21.6 The disordered quantum Ising chain

This section examines H_{Id} in (21.1) in dimension $d = 1$. In this case, as was shown by Fisher [140, 142], we find that for a general distribution of the couplings $g_i, J_{i,i+1}$ the quantum phase transition exhibits activated dynamic scaling very similar to that introduced in Section 21.5 for models on percolating clusters. This result is established using a renormalization group analysis of the entire probability distributions of the g_i and $J_{i,i+1}$, and it relies on the fact that these probability distributions become extremely broad at low-energy scales. So if we focus on the response at a given energy scale, ω, all couplings of nearby sites are either much smaller or much larger than ω : this suggests that we can set all the small couplings to zero and tightly couple the spins into clusters with the large couplings. This clustering now appears quite similar to the percolation model of Section 21.5 and explains the appearance of activated dynamic scaling in the present situation.

We begin by setting up the renormalization group analysis that will establish the above claims. We assume that the distribution of couplings is broad to begin with. Subsequent analysis shows this assumption to be self-consistent, and the resulting renormalized distributions have a large basin of attraction. The basic idea behind the procedure, first used by Dasgupta, Ma, and Hu [110,313] in their study of the random antiferromagnetic spin chain, is to successively decimate the strongest coupling

$$\Omega \equiv \max\{g_i, J_{i,i+1}\}, \tag{21.38}$$

in the chain and get an effective Hamiltonian for the low-energy degrees of freedom. Consider the case when the maximum coupling is a field, say g_i. We first solve for the part of the Hamiltonian involving g_i : the ground state is the symmetric combination $|+\rangle_i = (|\uparrow\rangle_i + |\downarrow\rangle_i)/\sqrt{2}$, while the excited state $|-\rangle_i = (|\uparrow\rangle_i - |\downarrow\rangle_i)/\sqrt{2}$ is an energy $2g_i$ higher (see Section 5.2). As g_i is the largest energy around, it is legitimate to project the remaining Hamiltonian into the space with the state at i constrained to be $|+\rangle_i$, thereby eliminating the site i. This can be done in a simple perturbation theory in $1/g_i$, and to
lowest nontrivial order the result is a new effective bond between the sites $i-1$ and $i+1$ of strength

$$J = \frac{J_{i-1,i} J_{i,i+1}}{g_i} \tag{21.39}$$

We now have a new random quantum Ising chain with one fewer sites and one fewer bonds. However, if the maximum coupling is a bond, say $J_{i,i+1}$, we first solve for the part of the Hamiltonian involving $J_{i,i+1}$. This is just the exchange interaction between the spins at sites i and $i+1$: its ground state is doubly degenerate, $|\uparrow\rangle_i|\uparrow\rangle_{i+1}$ or $|\downarrow\rangle_i|\downarrow\rangle_{i+1}$, and the two excited states with the spins oriented in opposite directions are energy $2J_{i,i+1}$ higher (see Section 5.3). Clearly, we may think of the two degenerate ground states as corresponding to the two states of a single effective Ising degree of freedom with a magnetic moment equal to the sum of the moments of the individual spins. For large $J_{i,i+1}$, it is legitimate to project the remaining Hamiltonian into the space with the spins at i and $i+1$ constrained to be in the same state. Again, we do this in second-order perturbation theory. The result is that the two sites i and $i+1$ are replaced by a single Ising spin with an effective transverse field of strength

$$g = \frac{g_i g_{i+1}}{J_{i,i+1}} \tag{21.40}$$

To this order of perturbation theory, the interaction of this effective site with the neighboring spins remains unmodified. We now again have a random quantum Ising chain with one fewer sites and one fewer bonds.

This decimation procedure is the basic renormalization group transformation. The strategy is to iterate this transformation till the maximum remaining coupling is of the order the energy at which we wish to probe the system. Note that no correlations are introduced between any of the couplings by this procedure. Thus the different bonds and fields continue to be independent random variables, though with probability distributions that are renormalized.

It is convenient to convert these recursion relations into flow equations for the distributions. From the form of the recursion relations, it is clear that it is natural to work in terms of the logarithmic variables. We therefore define

$$\begin{aligned} \Gamma &= \ln\left(\Omega_I/\Omega\right) \\ \zeta &= \ln(\Omega/J) \geq 0 \\ \beta &= \ln(\Omega/g) \geq 0 \end{aligned} \tag{21.41}$$

where Ω_I is the maximum coupling in the initial distributions, and Ω is the maximum at any given stage of the renormalization group. We denote the normalized probability distribution for the exchange constants by $P(\zeta;\Gamma)$ (satisfying $\int_0^\infty d\zeta P(\zeta;\Gamma) = 1$), and similarly the probability distributions for the transverse field by $R(\beta;\Gamma)$. As we reduce the high-energy cutoff Ω, notice that Γ becomes larger. The ultimate low energy is therefore controlled by the limit $\Gamma \to \infty$, and we are interested in the forms of the distributions P and R in this limit.

This paragraph contains a few intermediate steps showing how to transcribe the transformations (21.39) and (21.40) into partial differential equations for $P(\zeta;\Gamma)$ and $P(\beta;\Gamma)$; readers not interested in the details can move on to the next paragraph. Let $\mathcal{N}(\Gamma)$ be the total number of clusters at scale $\Gamma, \mathcal{N}_B(\zeta,\Gamma)$ be the total number of bonds of strength ζ at this scale, and $\mathcal{N}_S(\beta,\Gamma)$ be the total number of sites with transverse field of strength β. Then, by definition

$$P(\zeta;\Gamma) = \frac{\mathcal{N}_B(\zeta,\Gamma)}{\mathcal{N}(\Gamma)}, \quad R(\beta;\Gamma) = \frac{\mathcal{N}_S(\beta,\Gamma)}{\mathcal{N}(\Gamma)} \tag{21.42}$$

Now perform the basic renormalization group transformation by increasing Γ by an infinitesimal amount $d\Gamma$. This involves eliminating bonds with $\zeta \approx 0$ and sites with $\beta \approx 0$. In terms of Ω_I instead of Ω we have $\zeta = \ln\left(\Omega_I/J\right) - \Gamma$, and so when Γ is changed, ζ changes by $d\zeta = -d\Gamma$, and similarly for β. Therefore all bonds and sites with $0 < \zeta$, $\beta < d\Gamma$ are eliminated, which implies

$$\mathcal{N}(\Gamma + d\Gamma) = \mathcal{N}(\Gamma) - d\Gamma\left[\mathcal{N}_B(0,\Gamma) + \mathcal{N}_S(0,\Gamma)\right]. \tag{21.43}$$

Now consider the changes in $\mathcal{N}_B(\zeta,\Gamma)$. The transformation (21.39) will remove two bonds and add a new one. This leads to

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_B(\zeta,\Gamma+d\Gamma) =& \mathcal{N}_B(\zeta-d\zeta,\Gamma) + d\Gamma \int d\zeta_1 d\zeta_2 \mathcal{N}_S(0,\Gamma) P\left(\zeta_1;\Gamma\right) P\left(\zeta_2;\Gamma\right) \\ & \times \left[\delta\left(\zeta-\zeta_1-\zeta_2\right) - \delta\left(\zeta-\zeta_1\right) - \delta\left(\zeta-\zeta_2\right)\right] \end{aligned} \tag{21.44}$$

the first term within the square brackets represents the new bond that has been created and thus increases the probability (the delta function multiplying it is the logarithmic version of (21.39)), while the next two terms represent the two eliminated bonds. A very similar result holds for $\mathcal{N}_S$ from the transformation (21.40).

By combining (21.42)-(21.44) we obtain the required differential equations for the probability distributions:

$$\begin{aligned}\frac{\partial P(\zeta;\Gamma)}{\partial \Gamma} =& \frac{\partial P(\zeta;\Gamma)}{\partial \zeta} + P(\zeta;\Gamma)(P(0;\Gamma) - R(0;\Gamma)) \\ &+ R(0;\Gamma)\int d\zeta_1 d\zeta_2 P(\zeta_1;\Gamma)\, P(\zeta_2;\Gamma)\, \delta(\zeta - \zeta_1 - \zeta_2) \\ \frac{\partial R(\beta;\Gamma)}{\partial \Gamma} =& \frac{\partial R(\beta;\Gamma)}{\partial \beta} + R(\beta;\Gamma)(R(0;\Gamma) - P(0;\Gamma)) \\ &+ P(0;\Gamma)\int d\beta_1 d\beta_2 R(\beta_1;\Gamma)\, R(\beta_2;\Gamma)\, \delta(\beta - \beta_1 - \beta_2) \end{aligned} \tag{21.45}$$

We are now faced with the following applied mathematics problem: given two initial arbitrary distributions $P(\zeta;\Gamma)$ and $R(\beta;\Gamma)$, evolve them with increasing Γ under (21.45); is it possible to make any general statements about possible universal forms of these distributions in the limit $\Gamma \to \infty$? This problem was solved by Fisher [142] through some rather intricate, but in principle straightforward, mathematical analysis. We are not interested in the details of this analysis here but simply assert the main results, which are then not difficult to verify a posteriori.

It was found that, for almost all initial conditions, the ultimate flow is toward one of two classes of probability distributions. In the first, most exchange constants are larger than all of the transverse fields, and this clearly represents a system that will then acquire magnetic long-range order in its ground state, as in Section 5.3. Conversely, in the second, most transverse fields are larger than all of the exchange constants, and this corresponds to a system with a quantum paramagnetic ground state, as in Section 5.2. It is of interest to first examine the critical point between these two classes of solution, in which case the two distributions P and R turn out to have precisely the same form (this a reflection of the "self-duality" of the quantum Ising chain [142]). Indeed, by setting $P = R$, it can be shown that in the limit $\Gamma \to \infty$ essentially all solutions of (21.45) are attracted to a unique fixed-point distribution; this distribution takes the scaling form

$$\begin{aligned} P(\zeta;\Gamma) &= \frac{1}{\Gamma}\mathcal{P}\left(\frac{\zeta}{\Gamma}\right) \\ R(\beta;\Gamma) &= \frac{1}{\Gamma}\mathcal{R}\left(\frac{\beta}{\Gamma}\right) \end{aligned} \tag{21.46}$$

and the scaling functions take the simple explicit from

$$\mathcal{P}(y) = \mathcal{R}(y) = e^{-y} \tag{21.47}$$

The reader is invited to verify that (21.46) and (21.47) constitute exact solutions of (21.45). Thus, even in terms of the logarithmic variables ζ and β, the distributions become extremely broad at low energies (the width of the distribution is $\sim \Gamma$, which rises indefinitely as we go to lower energies). This broad distribution justifies a posteriori the second-order perturbation theory used to obtain (21.39) and (21.40). If we choose the biggest transverse field g_i (say), it is overwhelmingly likely that the exchange couplings $J_{i-1,i}$ and $J_{i,i+1}$ to the neighboring sites will be much smaller. This also suggests that the results obtained by the flow equations (21.45) are asymptotically exact. In terms of the original physical couplings J and g, the fixed-point results (21.46) and (21.47) correspond to the distribution

$$P(J) \sim \frac{1}{J^{1-1/\Gamma}} \tag{21.48}$$

and similarly for g. Note that the power in the denominator approaches 1 as Γ approaches ∞. Thus the distribution is highly singular at the origin - in fact for large enough Γ, the expectation value of $1/J$ will be divergent. It is this extreme broadness of the distribution that enables us to obtain physical properties of the system with the critical distribution through simple calculations, as we see shortly.

Let us consider perturbations of this critical solution. Linearizing the flow equations in the vicinity of the fixed point yields, as expected, a single relevant perturbation whose strength we parameterize by the coupling r; thus, as in Chapter 14, r represents the deviation from the critical point, with $r > 0$ putting the system in the quantum paramagnet. Fisher [140, 142] was also able to find a complete solution of (21.45) valid in the limit $\Gamma \to \infty, |r| \to 0$, but with $\Gamma|r|$ arbitrary. These solutions are expressed in scaling forms that generalize (21.47):

$$P(\zeta;\Gamma) = \frac{1}{\Gamma}\mathcal{P}\left(\frac{\zeta}{\Gamma}, r\Gamma\right),$$
$$R(\beta;\Gamma) = \frac{1}{\Gamma}\mathcal{R}\left(\frac{\beta}{\Gamma}, r\Gamma\right), \tag{21.49}$$

and the explicit solutions for the scaling functions are

$$\mathcal{P}(y,y') = \frac{2y'}{e^{2y'}-1}\exp\left(-\frac{2yy'}{e^{2y'}-1}\right),$$
$$\mathcal{R}(y,y') = \mathcal{P}(y,-y'). \tag{21.50}$$

Again, the reader can verify that (21.49) and (21.50) constitute exact solutions of (21.45). So we have available a family of probability distributions, parameterized by the single tuning parameter r, and there is a quantum critical point at $r = 0$ separating the magnetically ordered phase ($r < 0$) from the quantum paramagnetic phase ($r > 0$).

Let us look at the explicit predictions of the above results for the low-energy properties of the quantum paramagnet. For this we place ourselves in the paramagnet by fixing $r > 0$ and then access low energies by sending $\Gamma \to \infty$ (recall that this was the order of limits discussed in Section 21.2). Then we find the probability distribution of transverse fields to be given by

$$P(g) \sim g^{-1+2\delta}, \tag{21.51}$$

while all exchange constants are essentially at zero energy with $P(J) = \delta(J)$. The spins are therefore effectively decoupled; each site can be independently diagonalized and has two energy levels separated by $2g$. From this we can determine the leading low-energy behavior of the average local spectral density $\overline{\chi''_L(\omega)}$. A naive calculation, using the form (7.6), suggests that

$$\overline{\chi''_L(\omega)} \sim \omega^{-1+1/\tilde{z}}, \tag{21.52}$$

where we have used the notation suggested by (21.10), and the value of the exponent $\tilde{z}$ is given by

$$\tilde{z} = \frac{1}{2r}. \tag{21.53}$$

However, this result is not entirely correct. We also need to know the probability that any given original spin $\hat{\sigma}^z_i$ will be active in the set of effective spins upon which transverse fields given by (21.51) act (i.e. we must ensure that this spin has not been decimated in the renormalization group transformation). We do not have the information yet to compute this precisely (although it can be reconstructed from [142]), but it becomes clear from the analysis below that the only consequence of rectifying this omission is to change (21.52) by powers of logarithms, as in (21.10). So our result for $\overline{\chi''_L(\omega)}$ is consistent with the general arguments of the GM singularities. Further, we have found that the "dynamic exponent" $\tilde{z}$ diverges as we approach the critical point with $r \to 0$. This is also precisely the behavior found in (21.32) for the dilute quantum Ising models in $d > 1$ in Section 21.5. By analogy, we may then expect that the present model also exhibits activated dynamic scaling with the critical dynamic exponent $z = \infty$; further, at the critical point $r = 0$, we may expect from (21.52) that $\overline{\chi''_L(\omega)} \sim 1/\omega$ times powers of $\ln(1/\omega)$, as in (21.33).

To truly establish the existence of activated dynamic scaling, we need information about length scales. In particular, we need to know the average spacing between the spins when

we have renormalized down to a characteristic energy scale $\omega \sim \Omega_I e^{-\Gamma}$. We can obtain this information by simply keeping track of the total number of spins, $\mathcal{N}(\Gamma)$, that have not been decimated at a scale Γ. From (21.43) and (21.42) we know that this quantity satisfies the differential equation

$$\frac{d\mathcal{N}(\Gamma)}{d\Gamma} = -(P(0,\Gamma) + R(0,\Gamma))\mathcal{N}(\Gamma) \tag{21.54}$$

Using the result (21.47) we can now conclude that at the critical point $r = 0$

$$\mathcal{N}(\Gamma) \sim \frac{1}{\Gamma^2} \tag{21.55}$$

Thus the average spacing between the spins increases as Γ^2; we may identify this as the characteristic length scale, ℓ, and we have

$$\ell \sim \Gamma^2 \sim [\ln(1/\omega)]^2. \tag{21.56}$$

This is precisely the behavior characteristic of activated dynamic scaling, as exhibited in the scaling form (21.30). We can now also obtain the correlation length, ξ, as the system moves away from criticality. From the scaling (21.49), we know that $\Gamma \sim 1/r$, and therefore from (21.56) we have

$$\xi \sim \Gamma^2 \sim \frac{1}{r^2} \tag{21.57}$$

This gives us an exponent $v = 2$, which saturates the bound (21.5) in $d = 1$. The length ξ actually sets the scale for the decay of the disorder-averaged correlation functions; typical spin correlations (i.e. the most probable), however, decay at a different length scale that diverges with exponent 1 [466]. For the dilute Ising model of Section 21.5, the typical spin correlations were simply zero, as two spins chosen at random typically belong to different clusters.

Fisher [142] has obtained far more precise information on the nature of the spatial correlations. We will not discuss the details of this here, but review the general strategy and indicate some further results. So far we have only kept track of the probability distributions of the coupling constants, but it is also possible to include additional information about the nature of the renormalized spins as the decimation proceeds. In particular, we can associate with each spin a magnetic moment m_i. Initially, all spins have $m_i = 1$. However, when we decimate a large $J_{i,i+1}$, the two spins at i and $i+1$ combine to form a single effective spin
with moment $m = 2$. So, in general, parallel with the recursion relation (21.40) for each bond decimation, we have the recursion relation for the magnetic moments

$$m = m_i + m_{i+1} \tag{21.58}$$

In addition, we can also associate a length ℓ_B with each bond and a length ℓ_S with each spin. We begin with a spin chain with unit lattice spacing. Let us associate a length of $1/2$ with each spin and with each bond. Then, when we decimate the bond $J_{i,i+1}$ we get a new spin of length $3/2$. In general, the recursion relation corresponding to the decimation (21.40) is

$$\ell_S = \ell_{S,i} + \ell_{S,i+1} + \ell_{B,i,i+1}. \tag{21.59}$$

Similarly, along with the decimation of the spin with transverse field g_i in (21.39) we have the length recursion

$$\ell_B = \ell_{B,i-1,i} + \ell_{B,i,i+1} + \ell_{S,i}. \tag{21.60}$$

We can transcribe (21.58)-(21.60) into renormalization group flow equations, just as we mapped (21.39) and (21.40) into (21.45). For this, we generalize the earlier distributions for the couplings $P(\zeta;\Gamma)$ and $R(\beta;\Gamma)$ into joint probability distributions $P(\zeta,\ell_B;\Gamma)$ and $R(\beta,\ell_S,m;\Gamma)$. The joint distributions account for the fact that the length or moment of any given spin is certainly correlated with the size of the transverse field acting on it a spin with a very weak transverse field must have been obtained after substantial decimation and is thus more likely to be longer and have a larger moment; similarly for the bonds. However, the couplings, lengths, and bonds of neighboring spins remain uncorrelated, as they have been obtained by independent decimation steps. The transformations (21.39), (21.40), (21.58), (21.59), and (21.60) imply flow

equations for $P(\zeta, \ell_B; \Gamma)$ and $R(\beta, \ell_S, m; \Gamma)$ that are very similar to (21.45); we will not write them out explicitly but note that the first two terms on the right-hand sides have essentially the same form (the distributions only have additional obvious arguments), while the last term has additional integrals over ℓ and/or m along with delta functions imposing (21.58)-(21.60).

A thorough analysis of these new flow equations has been carried out by Fisher [142]. Here we simply note that in the limit $\Gamma \to \infty$ the distribution functions satisfy scaling forms that generalize (21.49):

$$\begin{aligned} P(\zeta, \ell_B; \Gamma) &= \frac{1}{\Gamma^3} \mathcal{P}\left(\frac{\zeta}{\Gamma}, \frac{\ell_B}{\Gamma^2}, r\Gamma\right) \\ R(\beta, \ell_S, m; \Gamma) &= \frac{1}{\Gamma^{3+\mu}} \mathcal{R}\left(\frac{\beta}{\Gamma}, \frac{\ell_S}{\Gamma^2}, \frac{m}{\Gamma^\mu}, r\Gamma\right). \end{aligned} \tag{21.61}$$

The prefactor of the power of Γ can be deduced simply from the requirement that P and R are normalized probability distributions. The scaling $\ell \sim \Gamma^2$ was already obtained in (21.56), but it also follows from an analysis of the present flow equations. Finally, there is a nontrivial exponent μ, which controls the scaling of m; it differs from that of ℓ because of the difference in the structure of (21.58) from that of (21.59) and (21.60); it was shown by Fisher that $\mu = (\sqrt{5}+1)/2$, the golden mean.

We can use these results to analyze the response to a uniform field h coupling to $\hat{\sigma}^z$, as was also done for the dilute Ising model in $d > 1$ below (21.35). Consider (at $T = 0$) the magnetization $M(h, r)$ of the system as a function of external applied field h. In the presence of a magnetic field h, the energy levels of an otherwise-free cluster of magnetic moment m split into two with an energy splitting $E_h = 2mh$. We stop the renormalization when the maximum coupling $\Omega \sim E_h$. The extreme broadness of the distribution implies that almost all the clusters that have already been eliminated have transverse fields considerably bigger than E_h while almost all that are yet to be eliminated have transverse fields considerably smaller than E_h. Therefore, an asymptotically exact expression for $M(h, r)$ is obtained by aligning all the remaining clusters at $\Omega = E_h$ in the direction of the magnetic field. Thus

$$M(h, r) = \bar{m} \times (\text{ total number of active spins at scale } \Gamma_h = \ln(D_h/h) + \cdots, \tag{21.62}$$

where $\bar{m}$ and D_h are nonuniversal constants. This total number is easily reconstructed from the probability distributions, and we therefore have the scaling form

$$\begin{aligned} M(h, r) &= \bar{m}\mathcal{N}(\Gamma_h) \int d\zeta d\ell dm \frac{m}{\Gamma^{3+\mu}} \mathcal{R}\left(\frac{\zeta}{\Gamma}, \frac{\ell}{\Gamma^2}, \frac{m}{\Gamma^\mu}, r\Gamma\right) \\ &= \bar{m}\Gamma_h^{\mu-2} \bar{\Phi}_M(r\Gamma_h) \\ &= \frac{\bar{m}}{(\ln(D_h/h))^{2-\mu}} \Phi_M\left(\frac{\ln(D_h/h)}{\xi^{1/2}}\right) \end{aligned} \tag{21.63}$$

We see that this scaling form is identical in structure to (21.37) of the $d > 1$ dilute Ising model. This is clearly another consequence of activated dynamic scaling. Using standard scaling arguments, we can obtain the following results from (21.63): as we approach the transition from the ordered side, the spontaneous magnetization vanishes as $N_0 \sim |r|^\beta$ with $\beta = 2 - \mu$; right at the critical point, $M_{cr}(h) \sim (\ln(D_h/h))^{\mu-2}$. Both forms are identical to those in Section 21.5.3.

Similar arguments can be made to obtain the exact scaling forms for the T dependence of the linear susceptibility χ_h. At the critical point, $\chi_h(T) \sim 1/T(\ln(1/T))^{2-2\mu}$ while it has power-law T dependence in the ordered and disordered phases, reflecting the GM singularities.

21.6.7 21.7 Discussion

We have met two rather distinct scenarios for quantum critical points in random Ising/rotor models in this chapter. Let us review their main properties in turn.

The first was discussed in Section 21.3. For the most part, the scaling structure of the quantum critical point was similar to those discussed in Part II for clean systems. Dynamic scaling was conventional, with characteristic length (ℓ) and frequency (ω) scales
at the critical point obeying $\omega \sim \ell^{-z}$, with z the usual dynamic critical exponent. The phases flanking the critical point exhibited Griffiths-McCoy singularities in their lowenergy behavior. For $N \geq 2$ these were only very weak essential singularities. However, they were stronger for $N = 1$ and led to a power-law divergence in the low-energy density of states, which we characterized by the exponent $\tilde{z}$. The value of $\tilde{z}$ varied continuously in the phases, and it remains an open question whether it approaches z as we move toward the critical point. Note that there is no obvious mathematical inconsistency with the two values remaining different, as they characterize regions of the spectrum reached by distinct orders of limits.

The second scenario of activated dynamic scaling was realized in two solvable models in Sections 21.6. This is a special property of the $N = 1$ case and has been argued to occur for the generic $N = 1$ quantum transition in $d = 1$ (Section 21.6); it was also found for a rather special dilute Ising model in all $d > 1$ in Section 21.5 but is only expected to occur for the generic transition for low values of d, possibly $d = 2$. The characteristic property of activated dynamic scaling is that the diverging scales ℓ and $1/\omega$ of the critical point are related by $\ln(1/\omega) \sim \ell^{z_a}$, where z_a is now the universal dynamic exponent. There were very strong power-law GM singularities on either side of the transition, and the exponent $\tilde{z}$ diverged as $\tilde{z} \sim \xi^{z_a}$ upon the approach to the critical point.

It is interesting that both solvable models belonged to the second class showing activated behavior. We believe that this is not an accident, and the activated scaling is a simplifying physical property that leads to the solvability. In particular, there is a clear separation of scales at which the predominant effects of quantum and disorder-induced fluctuations appear. At any given energy scale, the underlying quantum mechanics mainly serves to separate the system into mutually decoupled clusters of "active" spins. The subsequent physical properties are then determined by the random geometry and statistics of these active clusters. The spins in each cluster are tightly coupled and each contributes a term of order unity to the magnetization. As we approach the critical point, the contribution of the active spins to the magnetization does not go to zero (as it would if quantum mechanics were playing a more central role); rather the vanishing of the magnetization at the critical point is due to the vanishing of the number of active spins at the lower energy scales.

Further progress in this field would be greatly aided by solvable models with disorder and interactions that exhibit conventional dynamic scaling.

21.6.8 21.8 Applications and extensions

The exact results for the random quantum Ising chain in Section 21.6 have been very successfully compared with numerical computation [143,550,552]. Closely related methods have also been applied to other one-dimensional random spin models, including $S = 1/2$ Heisenberg and XY spin chains [141,212,222], Potts and clock models [460], $S = 1$ antiferromagnetic spin chains [231,232], and the experimentally realizable case of chains with mixed ferromagnetic and antiferromagnetic exchange [157, 159, 540].

Turning to higher dimensions, the quantum transition in the random Ising model in $d = 2$ has been studied in sophisticated Monte Carlo simulations [233,379], and there are indications that the activated dynamic scaling behavior is generic. As we noted earlier, the large- N limit of the random quantum rotor model was studied in [268] by a renormalization group analysis, but no stable fixed point was found; the quantum phase transition of this model has been studied numerically [199] and by an alternative renormalization group defined directly on the saddle-point equations [208].

Useful reviews of theoretical and experimental studies of random metallic systems near magnetic ordering transitions can be found in the work of Vojta [517,530,531].

In three dimensions, random Heisenberg antiferromagnets have been studied by the renormalization group of Section 21.6 and applied to properties of doped semiconductors [46].

Random versions of the boson models of Chapters 9 and 16 have also been studied [148, 167, 317, 484, 535] and are of considerable experimental importance.

21.7 Quantum spin glasses

In this chapter, we want to move beyond the simplest disordered models considered in Chapter 21 and consider systems that have magnetically ordered states rather more complicated than those in which the average moments are in a regular arrangement, as in (21.3). In the context of the Ising/rotor models, such states can be obtained by relaxing the constraint $J_{ij} > 0$ and allowing the J_{ij} to fluctuate randomly over both negative and positive values (we can always choose the g_i to be positive by a local redefinition of the spin orientations, and we assume this is the case below). In particular, we are interested here in the magnetically ordered "spin-glass" state in which orientation of the spontaneous moment varies randomly from site to site, with a vanishing average over sites, $\overline{\langle \hat{\sigma}_i^z \rangle} = 0$ (or $\overline{\langle \hat{\mathbf{n}}_i \rangle} = 0$); such states are clearly special to disordered systems. For classical spin systems, that is models (21.1) and (21.2) at $g_i = 0$, such ordered states have been reviewed at length elsewhere [48, 138, 551]. The structure of the ordered spin-glass phases of quantum models is very similar, and so this is not the focus of our interest here. Rather, we are interested in the quantum phase transition from the spin glass to a quantum paramagnet, and in the nature of the finite-temperature crossovers in its vicinity, where quantum mechanics plays a more fundamental role.

The quantum Ising/rotor models of Part II also form the basis of much of our discussion of quantum spin glasses. However, in parallel, we also consider the appearance of spinglass order in the metallic systems of Chapter 18. One of our interests is the transition from a paramagnetic Fermi liquid to a spin density glass state. Such a state is characterized by the analog of the order parameter defined in Section 18.3 for the ordinary spin density wave state, but now the orientation and magnitude of ϕ_α vary randomly in space and there are random phase offsets in the cosine.

We begin by introducing the order parameter that characterizes a spin-glass phase [48, 138] using, for now, the familiar terrain of the quantum Ising/rotor models. While a spin glass has no magnetic moment when averaged over all sites, its characteristic property is that each spin has a definite orientation whose memory it retains for all time. We can use this long-time memory to introduce the Edwards-Anderson order parameter, $q_{\rm EA}$, defined, for $N = 1$, by

$$q_{\rm EA} = \lim_{t\to\infty} \overline{\langle \hat{\sigma}_i^z(t)\hat{\sigma}_i^z(0)\rangle}, \tag{22.1}$$

and similarly using rotor variables for $N > 1$. For each site i the long-time limit gives the square of the local static moment; this is nonnegative, and so $q_{\rm EA}$ has a nonzero average in the spin-glass phase.

One of the primary objectives of the theory of quantum spin glasses is to understand the nature of dynamics of spin fluctuations in the vicinity of the quantum critical point where $q_{\rm EA}$ vanishes. As in Chapter 21, we expect Griffiths-McCoy singularities to appear in both the spin-glass and quantum paramagnetic phases. Reliable information on these and the critical singularities for low-dimensional systems with short-range interactions is so far only available through numerical simulations. A great deal of work has also been done on simplified models with infinite-range interactions that display spin-glass phases [51, 74, 173, 276, 335, 361, 519, 548], and the solution of classical infinite-range models was an important step in the development of spin-glass theory [48,138]. Here, we restrict our attention to the development of a mean-field theory of the quantum critical point (and its vicinity) between a spin glass and a paramagnet in the systems noted earlier. The physical properties of the mean-field theory are closely related to those of the models with infiniterange interactions, but the former also offers a formalism for understanding fluctuations in systems with shorter-range interactions; initial attempts at understanding such fluctuations have been made [400,436], but these are not discussed here.

We present a derivation [400, 548] of the effective action controlling quantum fluctuations of the spin-glass order parameter in Section 22.1. The mean-field solution of this effective action and its physical properties then follow in Section 22.2.

21.7.1 22.1 The effective action

We begin by considering, for definiteness, the appearance of spin-glass order in the quantum rotor Hamiltonian H_{Rd} in (21.2); the results also apply to the Ising case simply by restricting the O(N) vector indices $\alpha, \beta...$ to just one value. The extension to the metallic systems of Chapter 18 follows in Section 22.1.1.

We set all the $g_i = g$ and take the J_{ij} to be distributed independently according to the Gaussian probability

$$P\left(J_{ij}\right) \sim \exp\left(-\frac{J_{ij}^2}{2J^2}\right) \tag{22.2}$$

We average over this distribution using the replica method, which was introduced briefly in Section 21.3 (see [138] for a more complete treatment). The averaged, replicated partition function becomes

$$\bar{Z}^n = \int \mathcal{D}n_{i\alpha a}\delta\left(n_{i\alpha a}^2 - 1\right)\exp\left[-\frac{1}{2g}\int d\tau \sum_{i,a}\left(\frac{\partial n_{i\alpha a}}{\partial \tau}\right)^2 - \frac{J^2}{2}\sum_{\langle ij\rangle}\int d\tau_1 d\tau_2 \sum_{ab} n_{i\alpha a}\left(\tau_1\right) n_{j\alpha a}\left(\tau_1\right) n_{i\beta b}\left(\tau_2\right) n_{j\beta a}\left(\tau_2\right)\right] \tag{22.3}$$

where i, j are site indices, α, β are $\mathrm{O}(N)$ vector indices, and a, b are replica indices; we employ the usual summation convention over repeated $\mathrm{O}(N)$ vector indices, but all other summations are explicitly noted. We now want to manipulate this into a form in which the on-site spin correlations responsible for the spin-glass order in (22.1) are somehow related to a primary "order parameter" field; to this end we use the Hubbard-Stratanovich transformation, which we first met in Section 9.3, to decouple the quartic term in (22.3). Among the several possible transformations, we choose to decouple the four spin-operators by picking out the one which emphasizes the correlations appearing in (22.1); this gives us

$$\bar{Z}^n = \int \mathcal{D}Q_{i\alpha\beta}^{ab} \exp\left(-\int \frac{d\tau_1 d\tau_2}{2J^2}\sum_{ijab} Q_{i\alpha\beta}^{ab}\left(\tau_1,\tau_2\right) K_{ij}^{-1} Q_{j\alpha\beta}^{ab}\left(\tau_1,\tau_2\right)\right)\prod_i Z_i\left[Q_i\right], \tag{22.4}$$

where K_{ij} is the connectivity matrix of the lattice (its matrix elements are unity for sites i, j that were coupled by a random exchange, and zero otherwise), and the subsidiary partition function Z_i is a functional of the values of the field $Q_{i\alpha\beta}^{ab}\left(\tau_1,\tau_2\right)$ only on the site i. It is obtained after a functional integral only over the site i quantum field $n_{i\alpha a}$:

$$Z_i\left[Q_i\right] = \int \mathcal{D}n_{\alpha a}\delta\left(n_{\alpha a}^2 - 1\right)\exp\left[-\frac{1}{2g}\int d\tau \sum_a\left(\frac{\partial n_{\alpha a}}{\partial \tau}\right)^2 - \int d\tau_1 d\tau_2 \sum_{ab} Q_{i\alpha\beta}^{ab}\left(\tau_1,\tau_2\right) n_{\alpha a}\left(\tau_1\right) n_{\beta b}\left(\tau_2\right)\right] \tag{22.5}$$

We have dropped the dummy site index on $\mathbf{n}$ as this field is integrated over. Note that the functional integral in $Z_i\left[Q_i\right]$ is closely related to those considered in Chapter 3 in our study of classical $d = 1$ spin chains. The latter models are exactly soluble, and their known correlators can be used to construct an expansion for $Z_i\left[Q_i\right]$ in powers of Q_i for an arbitrary time-dependent Q_i. It should be kept in mind that there are n decoupled copies of the classical chain here, and this does lead to an interesting and important structure in the resulting action. After evaluating $Z_i\left[Q_i\right]$ in this manner, we take the spatial continuum limit and obtain our spin-glass partition function, which we write schematically in the form

$$Z_{sg} = \int \mathcal{D}Q_{\alpha\beta}^{ab}\left(x,\tau_1,\tau_2\right)\exp\left(-\mathcal{S}_{sg}[Q]\right). \tag{22.6}$$

Now the focus of our attention is the field $Q_{\alpha\beta}^{ab}\left(x,\tau_1,\tau_2\right)$, which plays the role of an order parameter for the quantum spin glass. Before turning our attention to the structure of the

action $\mathcal{S}_{sg}[Q]$, we discuss the physical interpretation of Q. From the structure of the Hubbard-Stratanovich transformation it is clear that we have the correspondence

$$Q^{ab}_{\alpha\beta}\left(x_i,\tau_1,\tau_2\right) \sim n_{i\alpha a}\left(\tau_1\right) n_{i\beta b}\left(\tau_2\right), \tag{22.7}$$

where the symbol $\sim$ indicates that correlators of Q are closely related to the corresponding correlators of the right-hand side; for simplicity we assume the proportionality constant is unity and replace (22.7) by an equality. From (22.7) we see that the replica diagonal components have the mean value

$$\begin{aligned}\lim_{n\to 0}\frac{1}{n}\sum_a \left\langle\left\langle Q^{aa}_{\alpha\beta}\left(x_i,\tau_1,\tau_2\right)\right\rangle\right\rangle &= \overline{\left\langle n_{i\alpha}\left(\tau_1\right) n_{i\beta}\left(\tau_2\right)\right\rangle} \\ &= \delta_{\alpha\beta}\overline{\chi_L\left(\tau_1-\tau_2\right)}\end{aligned} \tag{22.8}$$

where the double angular brackets represent averages taken with the translationally invariant replica action $\mathcal{S}_{sg}$ in (22.6) (recall that single angular brackets represent thermal/ quantum averages for a fixed realization of randomness, and overlines represent averages over disorder). So the mean value of Q contains information on the entire time (or frequency) dependence of the average dynamic local susceptibility, which we also considered earlier in (21.7); in a sense, it is the time-dependent χ_L which is the "order parameter functional" for the quantum spin glass. From (22.1) and (22.8), we see that the EdwardsAnderson order parameter, q_{EA}, can be extracted for the replica diagonal components of Q by taking the long-time limit of (22.8) for real times t. Precisely at $T=0$, this longtime limit can also be taken along the imaginary time axis (for $T>0, \chi_L(\tau)$ is a periodic function with period $1/T$, and so the long-time limit is only defined for real times), and we have

$$q_{\mathrm{EA}} = \lim_{\tau\to\infty}\lim_{n\to 0}\frac{1}{n}\sum_a \left\langle\left\langle Q^{aa}\left(x,\tau_1=0,\tau_2=\tau\right)\right\rangle\right\rangle, \quad T=0 \tag{22.9}$$

Turning to the replica off-diagonal components, we see by a standard application of replica technology [48, 138] that

$$\begin{aligned}\lim_{n\to 0}\frac{1}{n(n-1)}\sum_{a\neq b}\left\langle\left\langle Q^{ab}_{\alpha\beta}\left(x_i,\tau_1,\tau_2\right)\right\rangle\right\rangle &= \overline{\left\langle n_{i\alpha}\left(\tau_1\right)\right\rangle\left\langle n_{i\beta}\left(\tau_2\right)\right\rangle} \\ &= q_{\mathrm{EA}}\end{aligned} \tag{22.10}$$

The thermal average in the second step leads to time-independent values, and so the expectation value of the off-diagonal components is independent of both τ_1 and τ_2. In the last step, we have assumed that the thermal ensemble has the "clustering" property, which demands that the long-time limit of the correlator in (22.1) is simply the square of the static magnetic moment on the site, as discussed in Section 1.4: although it is certainly possible to construct states that do not obey clustering, imposing a suitable infinitesimal external field on each site will select the ensemble that does obey (22.10). In (22.10) we have also ignored subtleties that may arise as a consequence of the intricate phenomenon known as "replica symmetry breaking." In the simple mean-field theory we consider below, replica symmetry breaking does not occur; however, it does appear when additional higher order couplings are included [400], but fortunately the structure and analysis of replica symmetry breaking in the spin-glass phase turn out to be essentially identical to those discussed elsewhere in the classical case [48, 138]. For these reasons, and also because our interest is primarily in the spin fluctuations in the paramagnetic phase, we do not consider this phenomenon here further.

Returning to our determination of the form of $\mathcal{S}_{sg}[Q]$, recall that we noted that the only realistic option was an expansion in powers of Q. It is worthwhile to ponder a bit on the validity of such an expansion. In the vicinity of the quantum critical point, we expect q_{EA} to become small; in the spirit of Landau theory, it would then certainly be appropriate to expand in powers of q_{EA}. However, for the quantum transition we need the full timedependent Q, and not just its long-time limit. For very short $|\tau_1-\tau_2|$, the local on-site spin correlations will certainly be of order unity, and so Q will not be small for these times.

What we need to do is to "subtract out" the uninteresting short-time part of Q and focus on only its long-time part for which a Landau-like expansion could possibly be valid. To do this we consider the following transformation:

$$Q_{\alpha\beta}^{ab}(x,\tau_1,\tau_2) \to Q_{\alpha\beta}^{ab}(x,\tau_1,\tau_2) - C\delta^{ab}\delta(\tau_1-\tau_2), \tag{22.11}$$

where C is a constant, and the delta function $\delta(\tau_1-\tau_2)$ is a schematic for a function that decays rapidly to zero on a short microscopic time. The value of C should be adjusted so that the resulting Q contains only the interesting long-time physics. (At this point, it is not clear how this can be done, but we see shortly that a simple constraint on the effective action allows us to do this quite easily.)

Let us consider the expansion of $Z_i[Q_i]$ in (22.5) in powers of Q : we discuss the nature of the low-order terms explicitly, and from these the principles that restrict the structure of the general term emerge.

The first term is one linear in Q. It is multiplied by a two-point correlator of n, which is nonzero only if both replica indices are the same. Further, the subsequent replica-diagonal average correlates the two time arguments in Q, and we get an expression such as

$$\int d^dx d\tau_1 d\tau_2 Q_{\alpha\alpha}^{aa}(x,\tau_1,\tau_2)\,\chi_L^0(\tau_1-\tau_2) \tag{22.12}$$

where the superscript 0 on the local susceptibility reminds us that this is a bare susceptibility, evaluated without accounting for intersite correlations. Now an important property of $\chi_L^0(\tau)$ (and all other multipoint correlations of n) is that it decays rapidly to zero over a time τ of order $1/g$. In frequency space, we have in the low-frequency limit

$$\chi_L^0(\omega_n) \sim \left(\omega_n^2+\Delta_0^2\right)^{-1} \sim \Delta_0^{-2} - \omega_n^2\Delta_0^{-4} + \cdots, \tag{22.13}$$

where $\Delta_0 \sim g$ is the gap of the classical chain model $Z_i[Q=0]$ studied in Chapter 3. If we just take the leading frequency-independent term in (22.13), we have effectively replaced χ_L^0 by a constant and set $\tau_1=\tau_2$. This is an important principle, which applies also to higher order terms: an even number of replica indices can take the same value, but then the associated time "indices" must also be set equal, as they can be correlated by quantum fluctuations of the underlying rotors. Subleading corrections involve derivatives of the difference in times, and it turns out to be necessary to retain the additional ω_n^2 dependence in (22.13) only for the linear term in (22.12).

Moving on to higher order terms, we see that the number of allowed terms proliferates very rapidly. In particular, at nth order there are terms that can have between 1 and n independent replica indices summed over; associated with each independent replica index is a time "index," which is integrated over in the action. Thus the terms have a variable number of time integrations, and it turns out that most important are those with a maximum number of independent time (and replica) indices. This is not difficult to see from a renormalization group perspective, because each additional time integration increases the scaling dimension of the associated coupling constant.

Proceeding in this manner, we can assert the following results for $\mathcal{S}_{sg}$ for the quantum Ising/rotor spin glass; we have used the benefit of hindsight and retained only the terms necessary to obtain the leading critical singularities within mean-field theory:

$$\mathcal{S}_{sg} = \frac{1}{w}\int d^dx\{\ \frac{1}{\kappa}\int d\tau \sum_a \left[\frac{\partial}{\partial\tau_1}\frac{\partial}{\partial\tau_2} + r\right] Q^{aa}_{\alpha\alpha}(x,\tau_1,\tau_2)\Big|_{\tau_1=\tau_2=\tau}$$
$$+\frac{1}{2}\int d\tau_1 d\tau_2 \sum_{ab}\left[\nabla Q^{ab}_{\alpha\beta}(x,\tau_1,\tau_2)\right]^2$$
$$-\frac{\kappa}{3}\int d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \sum_{abc} Q^{ab}_{\alpha\beta}(x,\tau_1,\tau_2)\, Q^{bc}_{\beta\rho}(x,\tau_2,\tau_3)\, Q^{ca}_{\rho\alpha}(x,\tau_3,\tau_1)$$
$$+\frac{1}{2}\int d\tau \sum_a \left[u Q^{aa}_{\alpha\beta}(x,\tau,\tau) Q^{aa}_{\alpha\beta}(x,\tau,\tau)\right.$$
$$\left.+v Q^{aa}_{\alpha\alpha}(x,\tau,\tau) Q^{aa}_{\beta\beta}(x,\tau,\tau)\right]\}$$
$$-\frac{1}{2w^2}\int d^dx \int d\tau_1 d\tau_2 \sum_{ab} Q^{aa}_{\alpha\alpha}(x,\tau_1,\tau_1)\, Q^{bb}_{\beta\beta}(x,\tau_2,\tau_2) \tag{22.14}$$

There are seven terms in the action, but only five coupling constants: w, r, κ, u, and v. Rescaling of space and time coordinates has allowed us to absorb the other two. The first two terms are linear in Q and are clearly a transcription of the two terms retained explicitly in (22.13). As the notation suggests, the coupling r turns out to be the relevant tuning parameter that moves the system between its two phases, and we are interested in the phase diagram in the $r - T$ plane. The spatial gradient term arises from the K^{-1} coupling in (22.4), which couples different sites. This last coupling, and also the expansion of $Z_i[Q]$, also allow the simple quadratic term

$$\int d^dx d\tau_1 d\tau_2 \sum_{ab}\left[Q^{ab}_{\alpha\beta}(x,\tau_1,\tau_2)\right]^2 \tag{22.15}$$

which we have not included in $\mathcal{S}_{sg}$; instead we have chosen the freedom allowed by the transformation (22.11) to demand that the coefficient of this term be exactly zero. At the moment, this appears just as a convenient choice, but it is seen later to be exactly the criterion required to focus on only the interesting low-frequency behavior of Q. The quadratic terms proportional to u and v have only a single replica index and account for the nonlinear, quantum mechanical interactions of the quantum rotors. We have retained only a single cubic term, proportional to κ/w, the one with the maximum possible three time integrations; other allowed cubic terms are not as important.

Finally, the last term, proportional to $1/w^2$, actually does not appear in the expansion for $\mathcal{S}_{sg}$ as we have chosen to explicitly generate it. To obtain it, we have to allow for on-site disorder in the value of g_i as can be schematically seen in a "soft-spin" approach where randomness in g corresponds to a random mass multiplying $\phi^2 \sim Q^{aa}$; averaging over the random mass then leads to the last term in (22.14). However, even in the present model with g fixed, the $1/w^2$ term is generated upon any renormalization with the remaining couplings in $\mathcal{S}_{sg}$. In any case, this $1/w^2$ term plays no role in the mean-field theory to
follow, and so we will not discuss it further. It is, however, important to retain it in any analysis of fluctuations.

22.1.1 Metallic systems

Let us consider extension of the analysis of phase transition of Fermi liquids in Chapter 18 to the case of a "spin density glass" [368, 369, 409, 436, 457]. For this we generalize to a model with a random exchange interaction

$$H_{\rm sdg} = \int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\left(\varepsilon_k - \mu\right) c^\dagger_{\vec{k}\mu} c_{\vec{k}\mu} - \sum_{\langle ij\rangle} J_{ij}\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j, \tag{22.16}$$

where

$$\hat{\mathbf{S}}_i \equiv \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} c_{i\mu}^\dagger \overrightarrow{\hat{\sigma}}_{\mu\nu} c_{i\nu} \tag{22.17}$$

are the electron spin operators on site i. As was the case for the Ising/rotor models above, we take the J_{ij} to be independent Gaussian random variables. We refer the reader to a review by the author [423] for the arguments motivating (22.16) as an appropriate lowenergy model for a large class of disordered metallic systems; a discussion of the strong Griffiths-McCoy singularities in such models [45,338] may also be found there.

Our analysis of $H_{\rm sdg}$ follows closely the steps presented above for the Ising/rotor models. The field $\mathbf{S}$ replaces $\mathbf{n}$ and so now we have

$$Q_{\alpha\beta}^{ab}(x_i, \tau_1, \tau_2) \sim S_{i\alpha a}(\tau_1) S_{i\beta b}(\tau_2), \tag{22.18}$$

replacing (22.7). Also, the on-site action $(\partial n/\partial\tau)^2/(2g)$ is replaced by the first kinetic energy term in (22.16). All other steps are the same, and we obtain an expression identical to (22.4), with the modifications just noted in the definition of $Z_i[Q_i]$. The steps in the derivation of $\mathcal{S}_{sg}$ are also the same, except the functional integral over the metallic electrons leads to differences in the time dependence of the terms. In particular, from the arguments just above (18.33) we see that the expression (22.13) for the local susceptibility is replaced by

$$\chi_L(\omega_n) \sim A_1 - A_2 |\omega_n| + \cdots, \tag{22.19}$$

for some constants A_1 and A_2. This turns out to be the only significant change in $\mathcal{S}_{sg}$. Hence the final result takes exactly the form (22.14) except that the single time-derivative term (with coefficient $1/(w\kappa)$) is replaced by (after a Fourier transform of (22.19))

$$-\frac{1}{\pi w\kappa} \int d^d x d\tau_1 d\tau_2 \sum_a \frac{Q_{\alpha\alpha}^{aa}(x, \tau_1, \tau_2)}{(\tau_1 - \tau_2)^2}. \tag{22.20}$$

This change in the time-derivative term is completely analogous to the change between (14.2) and (18.33) for the case of regular magnetic order.

21.7.2 22.2 Mean-field theory

We now analyze the action $\mathcal{S}_{sg}$ in (22.14), and its metallic extension modification (22.20), in a simple mean-field theory. An analysis of the rather complex structure of fluctuations about this mean field has been attempted [400, 436], but we do not discuss it here as the results are quite inconclusive. The mean-field theory is useful in that it gives a simple picture of the quantum critical point and the finite-temperature crossovers in its vicinity, which should serve as a starting point for more sophisticated analyses.

Our strategy is to obtain saddle points of $\mathcal{S}_{sg}$ over variations in a mean-field value of the field $Q(x, \tau_1, \tau_2)$. We expect the saddle point to be invariant under translation in space and time, which implies that Q is independent of x and a function only of $\tau_1 - \tau_2$. Fourier transforming to Matsubara frequencies by

$$Q_{\alpha\beta}^{ab}(x, \omega_{n1}, \omega_{n2}) = \int_0^{1/T} d\tau_1 \int_0^{1/T} d\tau_2 Q_{\alpha\beta}^{ab}(x, \tau_1, \tau_2) e^{-i(\omega_{n1}\tau_1 + \omega_{n2}\tau_2)} \tag{22.21}$$

motivates the following saddle-point ansatz:

$$Q_{\alpha\beta}^{ab}(x, \omega_{n1}, \omega_{n2}) = \frac{q_{\rm EA}}{T^2} \delta_{\omega_{n1},0} \delta_{\omega_{n2},0} \delta_{\alpha\beta} + \frac{\chi_L(\omega_{n1})}{T} \delta^{ab} \delta_{\omega_{n1}+\omega_{n2},0} \delta_{\alpha\beta} \tag{22.22}$$

The first term is independent of the replica indices, and it therefore has been parameterized in terms of the Edwards-Anderson order parameter by (22.10). The second replica diagonal term is related to the local susceptibility by (22.8) (we have dropped the overline representing the disorder average because it is always implied in the present context). Quite independent of these physical interpretations it is clear that (22.22) is the most general replica-symmetric ansatz for Q in terms of the parameters $q_{\rm EA}$ and $\chi_L(\omega_n)$. We insert (22.21) and (22.22) into (22.14) and (22.20) and obtain for the mean-field free energy density per replica, $\mathcal{F}/n$:

$$\frac{\mathcal{F}}{Nn} = \frac{T}{w}\sum_{\omega_n}\left[\left(\frac{M(\omega_n)+r}{\kappa}\right)\chi_L(\omega_n) - \frac{\kappa}{3}\chi_L^3(\omega_n)\right] + \frac{u+Nv}{2w}\left[q_{\rm EA} + T\sum_{\omega_n}\chi_L(\omega_n)\right]^2 + \frac{q_{\rm EA}}{w}\left(\frac{r}{\kappa} - \kappa\left[\chi_L(0)\right]^2\right), \tag{22.23}$$

where

$$M(\omega_n) = \begin{cases} \omega_n^2 \text{ for the Ising/rotor models} \\ |\omega_n| \text{ for the metallic system} \end{cases} \tag{22.24}$$

There should also be an additional term in (22.23) coming from the last term in (22.14), but it is proportional to n and therefore does not contribute in the replica limit $n \to 0$. Under these circumstances, the coupling $1/t$ appears only as a prefactor in front of the total free energy, and so the value of w therefore plays no role in the mean-field theory. The replica limit $n \to 0$ has also been taken to simplify terms arising from the cubic coupling in $\mathcal{S}_{sg}$. Also, because we are considering a metallic system with Heisenberg symmetry, we should set $N = 3$.

We now determine the saddle point of (22.23) with respect to variations in $q_{\rm EA}$ and $\chi_L(\omega_n)$ for every ω_n; the resulting expressions can be written in the form

$$\begin{aligned} \chi_L(\omega_n) &= -\frac{1}{\kappa}\sqrt{M(\omega_n)+\Upsilon} \\ q_{\rm EA}\sqrt{\Upsilon} &= 0 \end{aligned} \tag{22.25}$$

where Υ is an intermediate parameter satisfying the equation

$$\Upsilon = r + (u+Nv)\left(\kappa q_{\rm EA} - T\sum_{\omega_n}\sqrt{M(\omega_n)+\Upsilon}\right) \tag{22.26}$$

Equations (22.25) and (22.26) clearly have two distinct types of solution. The first corresponds to the paramagnetic phase in which the spin-glass order parameter vanishes, and so

$$q_{\rm EA} = 0 \tag{22.27}$$

$$\chi_L(\omega_n) = -\frac{1}{\kappa}\sqrt{M(\omega_n)+\Upsilon} \tag{22.28}$$

$$\Upsilon = r - (u+Nv)T\sum_{\omega_n}\sqrt{M(\omega_n)+\Upsilon} \tag{22.29}$$

the parameter $\Upsilon > 0$ is then determined from the solution of the nonlinear equation (22.29). The second solution is that of the spin-glass phase in which $\Upsilon = 0$, and so

$$\begin{aligned} \chi_L(\omega_n) &= -\frac{1}{\kappa}\sqrt{M(\omega_n)} \\ q_{\rm EA} &= -\frac{r}{\kappa(u+Nv)} + \frac{T}{\kappa}\sum_{\omega_n}\sqrt{M(\omega_n)} \end{aligned} \tag{22.30}$$

It is clear that for sufficiently large $r > 0$ the paramagnetic solution is the only physically sensible one, and it has a large $\Upsilon > 0$. As we decrease r at fixed T, the value of Υ decreases, and we have phase transition into the spin-glass phase where Υ first vanishes; this happens at $r = r_c(T)$, which is determined by setting $\Upsilon = 0$ in (22.29):

$$r_c(T) \equiv (u + Nv)T \sum_{\omega_n} \sqrt{M(\omega_n)}. \tag{22.31}$$

The spin-glass phase therefore exists for $r < r_c(T)$. It should be clear from this discussion that r plays the role of the relevant tuning parameter for the quantum transition, and this notation is consistent with that of Chapter 14. As in that chapter, it is convenient to shift variables by defining

$$s \equiv r - r_c(0) \tag{22.32}$$

so that the quantum critical point is precisely at $s = 0, T = 0$; at $T = 0$ the system is paramagnetic for $s > 0$ and a spin glass for $s < 0$. For $T > 0$ we have a phase boundary at $s = s_c(T) < 0$ whose precise shape will be determined shortly below. These considerations lead to the phase diagram shown in Fig. 22.1.

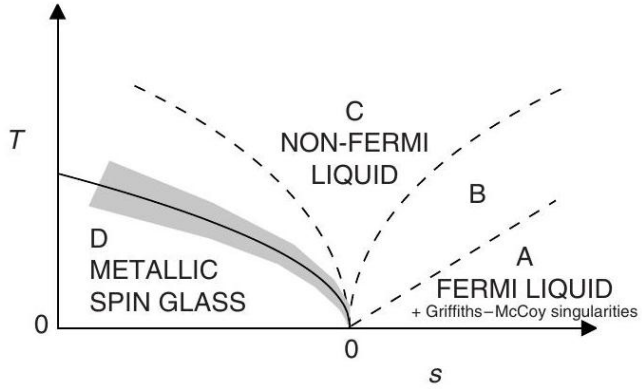


Fig. 22.1 Mean-field phase diagram of a metallic spin glass as a function of the ground state tuning parameter s and temperature T. The $T = 0$ state is a metallic spin glass for $s < 0$ and a disordered, paramagnetic Fermi liquid for $s > 0$. The solid line is the only thermodynamic phase transition and is at $s = s_c(T)$ or $T = T_c(s)$ given in (22.44). The quantum critical point is at $s = 0, T = 0$. The dashed lines denote crossovers between different finite- T regions of the quantum field theory (22.14): the low- T regions are A, B (on the paramagnetic side) and D (on the ordered side), while the high- T region (C) displays "non-Fermi liquid" behavior. The crossovers on either side of C , and the spin-glass phase boundary $T_c(s)$, all scale as $T \sim |s|^{2/3}$; the boundary between A and B obeys $T \sim s$. The shaded region has classical critical fluctuations described by theories of the type discussed by [48] and [138].

Let us briefly discuss the physical properties of the phases found here in mean-field theory. In the paramagnetic phase, the local spectral density of the Ising/rotor models (with $M(\omega_n) = \omega_n^2$) is given by

$$\chi_L''(\omega) = \mathrm{sgn}(\omega) \frac{\sqrt{\omega^2 - \Upsilon}}{\kappa} \theta(|\omega| - \sqrt{\Upsilon}); \tag{22.33}$$

hence there is an energy gap, and spectral density increases with a square-root threshold above this gap. Clearly, we can expect that this gap will be filled in at $T = 0$ by GriffithsMcCoy singularities once fluctuation effects are included; for $T > 0$ ordinary thermal fluctuations are adequate to destroy the gap. The mean-field spectrum becomes gapless precisely at the critical point where $\Upsilon = 0$ and the spectral density vanishes linearly with frequency. The spectral density of the paramagnetic phase of the metallic systems is quite different; now we have $M(\omega_n) = |\omega_n|$, and this leads to

$$\chi_L''(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}\kappa} \frac{\omega}{\sqrt{\Upsilon + \sqrt{\omega^2 + \Upsilon^2}}} \tag{22.34}$$

now there is no gap, but the spectral density is linear, $\sim \omega$, for frequencies smaller than Υ, and a square root, $\sim \sqrt{\omega}$, for larger frequencies. We make some further remarks on the physical interpretation of this spectral density below.

Turning to the spin-glass phase, it is clear from (22.31) and (22.32) that the EdwardsAnderson order parameter is given by

$$q_{\rm EA} = \frac{1}{\kappa(u+Nv)}\left[s_c(T) - s\right] \tag{22.35}$$

The spectral density remains pinned at the $\Upsilon = 0$ case of (22.33) and (22.34) in the entire spin-glass phase in the present mean-field theory.

An interesting property of the above solutions is that the low-frequency limit of the function $\chi_L(\omega_n)$ becomes small as one approaches the phase boundary (for real ω both the real and imaginary parts of χ_L become small), which indicates that expanding in powers of Q was appropriate. This smallness is actually a consequence of the shift (22.11) used to eliminate the term (22.15) from the action. If we had instead included (22.15) in the present mean-field analysis, we would have found a very similar solution, but the resulting χ_L would have an additional frequency-independent contribution to its real part, which remained of order unity at the phase boundary. Such a regular frequency-independent term does not modify the interesting long-time correlations or the low-frequency spectral weight, which actually remain as we have found them here. This is then the promised a-posteriori justification for the expansion employed in obtaining $\mathcal{S}_{sg}$.

Let us discuss the nature of the finite-temperature crossovers within the paramagnetic phase of the metallic system, as shown in Fig. 22.1; the behavior of the Ising/rotor system is closely related and details may be found elsewhere [400]. The spectral density is given everywhere by (22.34), which depends solely on the energy scale Υ, to be determined by the solution of (22.29). We present a complete derivation of the universal T and s dependence of Υ in the vicinity of the quantum critical point $T = 0, s = 0$; despite the seemingly simple equation (22.29) to be solved, a great deal of structure emerges, including some nontrivial crossover functions. We begin by combining (22.29), (22.31), and (22.32) into

$$\Upsilon + (u+Nv)T\sqrt{\Upsilon} = s - (u+Nv)\left(T\sum_{\omega_n\neq 0}\sqrt{|\omega_n|+\Upsilon} - \int\frac{d\omega}{2\pi}\sqrt{|\omega|}\right) \tag{22.36}$$

For convenience, we have chosen to move the $\omega_n = 0$ term in the frequency summation from the right-hand to the left-hand side. To leading order in $u + Nv$, this equation has the simple solution $\Upsilon = s$. To improve this result it is adequate to simply set $\Upsilon = s$ on the right-hand side of (22.36) since the minimum value of ω_n in the summation is $2\pi T$ and this always turns out to be much larger than Υ in the interesting universal region, as becomes clear from the analysis below. This strategy of separating the $\omega_n = 0$ and $\omega_n \neq 0$ terms, and of treating the $\omega_n = 0$ term with more care, is reminiscent of the approach applied in Chapter 14 for finite- T crossovers; we see below that the resulting crossovers are very similar to those found in Section 14.2.2 for the case when the clean Ising/rotor model was above its upper-critical dimension. After making the noted approximation, we can further manipulate (22.36) into

$$\begin{aligned}\Upsilon + (u+Nv)T\sqrt{\Upsilon} =& s + (u+Nv)T\sqrt{s} \\ &- (u+Nv)\left(T\sum_{\omega_n}\sqrt{|\omega_n|+s} - \int\frac{d\omega}{2\pi}\sqrt{|\omega|+s}\right) \\ &- (u+Nv)\int\frac{d\omega}{2\pi}\left(\sqrt{|\omega|+s} - \sqrt{|\omega|} - \frac{s}{2\sqrt{|\omega|}}\right) \\ &- (u+Nv)\int\frac{d\omega}{2\pi}\frac{s}{2\sqrt{|\omega|}}\end{aligned} \tag{22.37}$$

The manipulations above are similar to those discussed below (11.47) and used extensively in Chapter 14: we always subtract from the summation over Matsubara frequencies of any function, the integration of precisely the same function; the difference is then convergent in the ultraviolet, and such a procedure leads naturally to the universal crossover functions [422]. We now manipulate (22.37) into a form where it is evident that Υ is analytic as a function of s at $s = 0$ for $T > 0$. This analyticity is of course closely related to that discussed in Sections 14.2.1 and 14.2.2 and is due to the absence of any thermodynamic singularity for $T > 0, s = 0$ (see Fig. 22.1). We use the identity

$$\int_0^\infty \sqrt{\alpha} d\alpha \left(\frac{1}{\alpha + a} - \frac{1}{\alpha + b} \right) = \pi(\sqrt{b} - \sqrt{a}) \tag{22.38}$$

to rewrite (22.37) as

$$\begin{aligned} \Upsilon + (u + Nv)T\sqrt{\Upsilon} =& s \left(1 - \frac{(u + Nv)\Lambda_\omega^{1/2}}{\pi} \right) + (u + Nv)T\sqrt{s} + \frac{(u + Nv)}{\pi} \\ & \times \int_0^\infty \sqrt{\alpha} d\alpha \left(T \sum_{\omega_n} \frac{1}{\alpha + |\omega_n| + s} - \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{\alpha + |\omega| + s} \right) \\ & + \frac{(u + Nv)}{\pi} \int_0^\infty \sqrt{\alpha} d\alpha \int \frac{d\omega}{2\pi} \left(\frac{1}{\alpha + |\omega| + s} \right. \\ & \left. - \frac{1}{\alpha + |\omega|} + \frac{r}{(\alpha + |\omega|)^2} \right) \end{aligned} \tag{22.39}$$

where Λ_ω is an upper cutoff for the frequency. We evaluate the frequency summation by expressing it in terms of the digamma function ψ, and we perform all frequency integrals exactly. After some elementary manipulations (including use of the identity $\psi(s+1) = \psi(s) + 1/s$), we obtain our final result for Υ, in the form of a solvable quadratic equation for $\sqrt{\Upsilon}$:

$$\Upsilon + (u + Nv)T\sqrt{\Upsilon} = s \left(1 - \frac{(u + Nv)\Lambda_\omega^{1/2}}{\pi} \right) + (u + Nv)T^{3/2} \Phi_{\text{sdg}} \left(\frac{s}{T} \right), \tag{22.40}$$

where the universal crossover function of the spin-density glass $\Phi_{\text{sdg}}(y)$ is given by

$$\Phi_{\text{sdg}}(y) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \sqrt{\alpha} d\alpha \left[\log \left(\frac{\alpha}{2\pi} \right) - \psi \left(1 + \frac{\alpha + y}{2\pi} \right) + \frac{\pi + y}{\alpha} \right] \tag{22.41}$$

Notice the similarity in the structure of the above results to that of (14.32) and (18.83): in all cases we have universal crossover functions for the characteristic energy scale in the vicinity of a quantum critical point; indeed, for accidental reasons the universal function $\Phi_{\text{sdg}}(y)$ is proportional to the universal function L in (18.84) in $d = 3$. Also note that the crossovers in (22.40) depend upon the magnitude of the microscopic couplings u and v, which represent the quantum mechanical interactions between the rotors or Ising spins.

This is also a feature of (14.32) and (18.83), and by analogy we may conclude that the couplings u and v are formally irrelevant at the quantum critical point but are nevertheless crucial in constructing the crossovers at nonzero temperatures (i.e. they are dangerously irrelevant). This expectation is verified by an explicit renormalization group analysis of $\mathcal{S}_{sg}$ [436],which we shall not discuss here.

The above expression for $\Phi_{\text{sdg}}(y)$ is clearly analytic for all $y \geq 0$, including $y = 0$, as we hoped to achieve. As was the case for (14.32) and (14.33), we can use the above result for $y < 0$ until we hit the first singularity at $y = -2\pi$, which is associated with singularity of the digamma function $\psi(s)$ at $s = 0$. However, this singularity is of no physical consequence, as it occurs within the spin-glass phase (Fig. 22.1), where the above solution is not valid; as shown below, the transition to the spin-glass phase occurs for $y \sim -(u + Nv)T^{1/2}$, which is well above -2π. For our subsequent analysis, it is useful to have the following limiting results, which follow from (22.41):

$$\Phi_{\text{sdg}}(y) = \begin{cases} \sqrt{1/2\pi}\zeta(3/2) + \mathcal{O}(y), & y \to 0 \\ (2/3\pi)y^{3/2} + y^{1/2} + (\pi/6)y^{-1/2} + \mathcal{O}\left(y^{-3/2}\right), & y \to \infty \end{cases} \tag{22.42}$$

The expression (22.34), combined with the results (22.40) and (22.41), completely specifies the s and T dependence of the dynamic susceptibility in the paramagnetic phase and allow us to obtain the phase diagram shown in Fig. 22.1, whose details we now discuss. There is a

quantum critical point at $s = 0, T = 0$, and the characteristic energy scale Υ vanishes linearly upon approach to this point at $T = 0$:

$$\Upsilon \sim s, \quad \text{for } s > 0, T = 0 \tag{22.43}$$

There is a line of finite-temperature phase transitions, denoted by the full line in Fig. 22.1, which separates the spin-glass and paramagnetic phases; this line is determined by the condition $\Upsilon = 0$ and is at $r = s_c(T)$ (or $T = T_c(s)$), with

$$s_c(T) = -(u + Nv)\Phi(0)T^{3/2} \quad \text{or} \quad T_c(s) = [-s/(u + Nv)\Phi(0)]^{2/3}. \tag{22.44}$$

The crossovers within the paramagnetic phase are similar to those found in Sections 14.2.2 and 18.4, and we discuss below the characteristics of the different limiting regimes.

(A, B) Low- T Paramagnetic Fermi Liquid, $T < [s/(u + Nv)]^{2/3}$

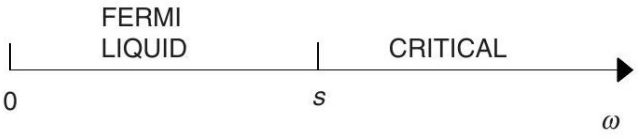
This is the "Fermi liquid" region, where the leading contribution to the characteristic energy scale Υ is its $T = 0$ value $\Upsilon(T) \sim \Upsilon(0) = s$. The leading temperature-dependent correction to Υ is, however, different in two subregions. In the lowest T region A, $T < s$, we have a Fermi liquid-like T^2 power law

$$\Upsilon(T) - \Upsilon(0) = \frac{(u + Nv)\pi T^2}{6\sqrt{s}} \quad \text{(region Ia)}. \tag{22.45}$$

At higher temperatures, in region B, $s < T < [s/(u + Nv)]^{2/3}$, we have an anomalous temperature dependence

$$\Upsilon(T) - \Upsilon(0) = (u + Nv)\Phi(0)T^{3/2} \quad \text{(region Ib and II)}. \tag{22.46}$$

Low-T Fermi liquid



High T

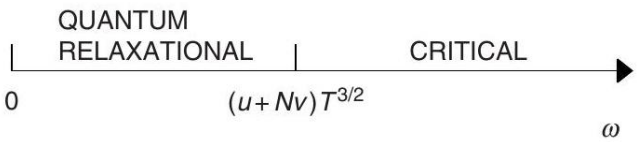


Fig. 22.2 Crossovers as a function of frequency, ω, in the regions of Fig. 22.1 of the metallic spin glass. The low- T Fermi liquid region is on the paramagnetic side ($s > 0$).

It is also interesting to consider the properties of regions A and B as a function of observation frequency, ω, as sketched in Fig. 22.2. At large frequencies, $\omega \gg s$, the local dynamic susceptibility behaves like $\chi_L'' \sim \mathrm{sgn}(\omega)\sqrt{|\omega|}$, which is the spectrum of critical fluctuations; at the $T = 0, s = 0$ critical point, this spectrum is present at all frequencies. At low frequencies, $\omega \ll s$, there is a crossover (Fig. 22.2) to the characteristic Fermi liquid spectrum of local spin fluctuations $\chi_L'' \sim \omega/\sqrt{s}$. Upon consideration of fluctuations beyond mean field, one finds the appearance of Griffiths-McCoy singularities in this region, as discussed in related contexts in Chapter 21; these are quite important for experimental comparisons at low temperatures and are further discussed in [24,45,69,118,119,282,284,338-340,423].

(C) High- T Region, $T > [|s|/(u + Nv)]^{2/3}$

Here temperature-dependent contributions to Υ dominate over those due to the deviation of the coupling d from its critical point, $d = 0$. Therefore thermal effects are dominant, and the system behaves as if its microscopic couplings are at those of the critical ground state. The T dependence in (22.46) continues to hold, as we have already noted, with the leading contribution being

$$\Upsilon \approx (u + Nv)\Phi(0)T^{3/2} \tag{22.47}$$

Note that the characteristic energy scale now does not scale simply as $\sim T$, as it did for the high- T region of the models in Part II with $d < 3$. Instead, all T-dependent corrections arise from the irrelevant coupling u, which leads to the anomalous power law in (22.47). As in the low-T paramagnetic region, it is useful to consider properties of this region as a function of ω (Fig. 22.2). For large ω $\left(\omega \gg (u+Nv)T^{3/2}\right)$ we again have the critical behavior $\chi_L'' \sim \mathrm{sgn}(\omega)\sqrt{|\omega|}$; this critical behavior is present at large enough ω in all the regions of the phase diagram. At small ω $\left(\omega \ll (u+Nv)T^{3/2}\right)$, thermal fluctuations quench the critical fluctuations, and we have relaxational behavior with $\chi_L'' \sim \omega/(u+Nv)^{1/2}T^{3/4}$.

(D) Low- T Region above Spin Glass, $T < [-s/(u+Nv)]^{2/3}, s < 0$

Effects due to the formation of a static moment are now paramount. As one approaches the spin-glass boundary (22.44) from above, the system enters a region of purely classical thermal fluctuations, $|T - T_c(s)| \ll (u+Nv)^{2/3}T_c^{4/3}(s)$ (shown shaded in Fig 22.1), where

$$\Upsilon = \left(\frac{s - s_c(T)}{T(u+Nv)}\right)^2 \tag{22.48}$$

Notice that Υ depends on the square of the distance from the finite T classical phase transition line, in contrast to its linear dependence at $T = 0$ in (22.43). It turns out that (22.48), when inserted into the static correlation functions, reproduces precisely the critical singularities of the theory of classical spin glasses [400]. Indeed, the reader is invited to show by the methods of Part II that the fluctuations in the shaded region of Fig. 22.1 are described by precisely the classical critical theories of [48] and [138].

The above results for the local dynamic susceptibility can be extended to a number of other experimentally important observables: as the basic methods are similar to those already developed here, we refer the interested reader to the literature [436,457].

21.7.3 22.3 Applications and extensions

Much of the theoretical interest in quantum spin glasses has been driven by experiments performed by the group led by Rosenbaum and Aeppli [541,542] on the insulating, dipolar Ising spin glass $\mathrm{LiHo}_x\mathrm{Y}_{1-x}\,\mathrm{F}_4$ in a transverse field. These clearly show a crossover between thermal and quantum fluctuation dominated regimes, but the nature of the quantum critical point remains unclear. The vicinity of the spin-glass phase is dominated by real-time glassy dynamics, which drives the system out of equilibrium. On the theoretical side, we have already noted the work on the quantum Ising spin glass in infinite-range models. Models with finite-range interactions have been studied in imaginary-time computer simulation [186,403], which yield information on thermodynamic properties and critical exponents. However, it is clear that an understanding of the experiments requires a theory of the real-time dynamics of quantum spin glasses. We discussed the real-time, nonzero temperature, physics near nonrandom quantum critical points in Part II, but there are no corresponding results for the random case. Recent steps toward understanding the real-time dynamics include the droplet model picture of Thill and Huse [503] and the infinite-range model studies of Rozenberg and Grempel [412].

The experiments also display ferromagnetic phases; these appear in models with a nonzero mean J_{ij} and have been studied [103] in the mean-field framework discussed here.

A significant application of the concepts discussed here on metallic spin glasses has been in the "heavy fermion" series of compounds. The Griffiths-McCoy singularities of the Fermi liquid phase have been the subject of much attention; discussions along with comparisons with experiments may be found in [24, 69, 118, 119, 339, 340, 423]. The anomalous power laws at high T in the vicinity of the quantum critical point [436,457] have also been examined in experimental studies [489].

We have not commented in this chapter on insulating quantum spin glasses of Heisenberg spins: such models would generalize those of Chapter 19 to the case of random exchange interactions. These turn out to be considerably more complicated; some work on infinite-range models may be found in [57,177,275,441,456].

As we noted earlier, fluctuation corrections to the mean-field theory presented in this chapter have been considered in the literature [400, 436, 456, 457]. The first two works [400, 436] focused on spatial fluctuations in the spin-glass order parameter, although the last two [456,457] considered the quantum fluctuations in the on-site "quantum impurity" model. These latter

works argued that although the mean-field theory of this chapter is an adequate starting point for metallic electronic systems with Ising symmetry, those with full Heisenberg symmetry appear to be controlled by the critical quantum paramagnetic state found in [441] in the study of insulating Heisenberg spin models. The critical state of [441] also appears in a most interesting analysis by Parcollet and Georges [371] of a doped Mott insulator with random exchange interactions. The temperature and frequency crossovers found in this insulator are closely related to those observed in the high-temperature superconductors. Recent numerical work [178] on infinite range models of metallic spin glasses with Ising symmetry has obtained results in good agreement with the analytical predictions discussed here.

22 Advanced Methods of Probability and QFT

22.1 Introduction

The organization of the outer shell of the mammalian brain, the cerebral cortex, extends over a wide range of spatial scales, from fine-scale specificity of the connectivity between small assemblies of neurons [1] to hierarchically organized networks of entire cortical areas [2]. These neuronal networks share many features with interacting many particle systems in physics. While the single neuron dynamics is rather simple, interesting behavior of networks arises from the interaction of these many components. As a result, the activity in the electrically active tissue of the brain exhibits is correlated on a multitude of spatial and temporal scales.

Understanding the processes that take place in brain, we face a fundamental problem: We want to infer the behavior of these networks and identify the mechanisms that process information from the observation of a very limited number of measurements. In addition, each available measurement comes with its characteristic constraints. Recordings from single neurons have a high temporal resolution, but obviously enforce a serious sub-sampling. Today, it is possible to record from hundreds of neurons in parallel. Still this is only a tiny fraction of the number of cells believed to form the fundamental building blocks of the brain [3]. Alternatively, recordings of the local field potential measure a mesoscopic collective signal, the superposition of hundreds of thousands to millions of neurons [4]. But this signal has a moderate temporal resolution and it does not allow us to reconstruct the activities of individual neurons from which it is composed.

A way around this dilemma is to build models, constituted of the elementary building blocks, neurons connected and interacting by synapses. These models then enable us to bridge from the microscopic neuronal dynamics to the mesoscopic or macroscopic measurements and, in the optimal case, allow us to constrain the regimes of operation of these networks on the microscopic scale. It is a basic biophysical property that single cells receive on the order of thousands of synaptic inputs. This property may on the one hand seem daunting. On the other hand this superposition of many small input signals typically allows the application of the law of large numbers. If the connectivity in such networks is moreover homogeneous on a statistical level, a successful route to understanding the collective dynamics is by means of population equations [5].

Such descriptions are, however, only rarely formally justified from the underlying microscopic behavior. These phenomenological models present effective equations of motion for the dynamics on the macroscopic level of neuronal networks. Typically, intuitive "mean-field" considerations are employed, performing a coarse graining in space by collecting a set of neurons in a close vicinity into larger groups described in terms of their average activity. Often this spatial coarse graining is accompanied by a temporal coarse graining, replacing the pulsed coupling among neurons by a temporally smooth interaction (see e.g. Bressloff [5] for a recent review, esp. section 2 and Ermentrout and Terman [6]). The resulting descriptions are often referred to as "rate models", sometimes also as "mean-field models". The conceptual step from the microscopic dynamics to the effective macroscopic description is conceptually difficult. This step therefore often requires considerable intuition to include the important parts and there is little control as to which effects are captured and which are not. One might say this approach so far lacks systematics: It is not based on a classification scheme that allows us to identify which constituents of the original microscopic dynamics enter the approximate expressions and which have to be left out. The lack of systematics prohibits the assessment of their consistency: It is unclear if all terms of a certain order of approximation are contained in the coarse-grained description. While mean-field approaches in their simplest form neglect fluctuations, the latter are important to explain the in-vivo like irregular [7, 8, 9, 10] and oscillating activity in cortex [11, 12, 13]. The attempt to include fluctuations into mean-field approaches has so far been performed in a semi-systematic manner, based on linear response theory around a mean-field solution [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20].

To overcome the problems of current approaches based on mean-field theory or ad-hoc approximations, a natural choice for the formulation of a theory of fluctuating activity of cortical networks is in the language of classical stochastic fields, as pioneered by Buice and Cowan [21], Buice et al. [22]. Functional or path integral formulations are ubiquitously employed throughout many fields of physics, from particle physics to condensed matter [see e.g. 23], but are still rare in theoretical neuroscience [see 24, 25, 26, for recent reviews]. Such formulations not only provide compact representations of the physical content of a theory, for example in terms of Feynman diagrams or vertex functions, but also come with a rich set of systematic approximation schemes, such as perturbation theory and loop-wise expansion [27, 23]. In combination with renormalization methods [28, 29] and, more recently, the functional renormalization group (Wetterich [30], reviewed in Berges et al. [31], Gies [32], Metzner et al. [33]), the framework can tackle one of the hardest problems in physics, collective behavior that emerges from the interaction between phenomena on a multitude of scales spanning several orders of magnitude. It is likely that in an analogous way that multi-scale dynamics of neuronal networks can be treated, but corresponding developments are just about to start [34, 35].

From the physics perspective, the research in theoretical solid state physics is often motivated by the development and characterization of new materials, quantum states, and quantum devices. In these systems an important microscopic interaction that gives rise to a wealth of phenomena is the Coulomb interaction: It is reciprocal or symmetric, instantaneous, and continuously present over time. The interaction in neuronal systems, in contrast, is directed or asymmetric, delayed, and is mediated by temporally short pulses. In this view, a neuronal network can be considered as an exotic physical system, that promises phenomena hitherto unknown from solid state systems with Coulomb interaction. Formulating neuronal networks in the language of field theory, which has brought many insights into collective phenomena in solid state physics, therefore promises to open the exotic physical system of the brain to investigations on a similarly informative level.

Historically, the idea of a mean-field theory for neuronal networks was brought into the field by experts who had a background in disordered systems, such as spin glasses. In the physics literature the term mean-field approximation indeed refers to at least two slightly different approximations. Often it is understood in the sense of Curie-Weiss mean-field theory of ferromagnetism. Here it is a saddle point approximation in the local order parameters, each corresponding to one of the spins in the original system [27, i.p. section 4.3]. To lowest order, the so called tree level or mean-field approximation, fluctuations of the order parameter are neglected altogether. Corrections within this so-called loopwise expansion contain fluctuations of the order parameter around the mean. The other use of the term mean-field theory, to our knowledge, originates in the spin glass literature [36]: Their equation 2.17 for the magnetization m resembles the Curie-Weiss mean-field equation as described before. A crucial difference is, though, the presence of the Gaussian variable z, which contains fluctuations. Hence the theory, termed "a novel kind of mean-field theory" by the authors, contains fluctuations. The reason for the difference formally results from a saddle point approximation performed on the auxiliary field q instead of the local spin-specific order parameter for each spin as in the Curie-Weiss mean field theory. The auxiliary field only appears in the partition function of the system after averaging over the quenched disorder, the frozen and disordered couplings J between spins.

In the same spirit, the work by Sompolinsky and Zippelius [37] obtained a mean-field equation that reduces the dynamics in a spin glass to the equation of a single spin embedded into a fluctuating field, whose statistics is determined self-consistently (see their equation 3.5). This saddle point approximation of the auxiliary field is sometimes also called "dynamic mean-field theory", because the statistics of the field is described by a time-lag-dependent autocorrelation function. By the seminal work of Sompolinsky et al. [38] on a deterministic network of nonlinear rate units (see their eqs. (3) and (4)), this technique entered neuroscience. The presentation of the latter work, however, spared many details of the actual derivation, so that the logical origin of this mean field theory is hard to see from the published work. The result, the reduction of the disordered network to an equation of motion of a single unit in the background of a Gaussian fluctuating field with self-consistently determined statistics, has since found entry into many subsequent studies. The seminal work by Amit and Brunel [10] presents the analogue approach for spiking neuron models, for which to date a more formal derivation as in the case of rate models is lacking. The counterpart for binary model neurons [8, 9] follows conceptually the same view.

Unfortunately, the formal origins of these very successful and influential approaches have only sparsely found entry into neuroscience until today. It is likely that part of the reason is the number of formal concepts that need to be introduced prior to making this approach comprehensible. Another reason is the lack of introductory texts into the topic and and the unfortunate fact that seminal papers, such as [38], have appeared in journals with tight page constraints, so that the functional methods, by which the results were obtained, were necessarily skipped to cater for a broad audience. As a consequence, a whole stream of literature has used the outcome of the mean-field reduction as the very starting point without going back to the roots of the original work. Recently, an attempt has been made to re-derive the old results using the original functional methods [26]. A detailed version by the original authors of [38] just became available [39].

These notes present the formal developments of statistical field theory to an extent that puts the reader in the position to understand the aforementioned works and to extend them towards novel questions arising in theoretical neuroscience. Compared to most text books on statistical field theory, we here chose a different approach: We aim at separating the conceptual difficulties from the mathematical complications of infinite dimensions. For this reason the material is separated into two parts. The first part focuses on the introduction of the conceptually challenging topics of field theory. We start with a purely stochastic view point, introducing probability distributions and their respective descriptions in terms of moments, cumulants, and generating functions. We exemplify all methods on joint distributions of N scalar real valued random variables, instead of treating infinite-dimensional problems right from the beginning. One could call this the field theory of N numbers, or zero-dimensional fields. This step is, however, not only done for didactic purposes. Indeed, the pairwise maximum entropy model, or Ising spin system, can be treated within this framework. Didactically, this approach allows us to focus on the concepts, which are challenging enough, without the need of advanced mathematical tools: We only require elementary tools from analysis and algebra. Also standard methods that are the foundation of contemporary theoretical physics, such as diagrammatic perturbation theory, loopwise or background-field expansions, and the effective action will be introduced within this framework. Within the first part we will throughout highlight the connection between the concepts of statistics, such as probabilities, moments, cumulants and the corresponding counterparts appearing in the literature of field theory, such as the action, green's functions, connected Green's functions.

After these conceptual steps, the second part focuses on time-dependent systems. We will here introduce the functional formalism of classical systems pioneered by Martin, Siggia and Rose [40] and further developed by De Dominicis [41, 42] and Janssen [43]. This development in the mid seventies arose from the observation that elaborated methods existed for quantum systems, which were unavailable to stochastic classical systems. Based on the ideas by De Dominicis and Peliti [42], we will then apply these methods to networks with random connectivity, making use of the randomness of their connectivity to introduce quenched averages of the moment generating functional and its treatment in the large N limit by auxiliary fields [44] to derive the seminal theory by [38], which provides the starting point for many current works. We will then present some examples of

extensions of their work to current questions in theoretical neuroscience [45, 46, 47, 48].

The material collected here arose from a lecture held at the RWTH university in Aachen in the winter terms 2016-2018. Parts of the material have been presented in different form at the aCNS summer school in Göttigen 2016 and the latter part, namely sections 22.7 and 22.10 on the sparks workshop 2016 in Göttingen. In parts the material has been developed within the PhD theses of David Dahmen, Jannis Schücker, Sven Goedeke, and Tobias Kühn, to whom we are very grateful.

Nomenclature

We here adapt the nomenclature from the book by Kleinert on path integrals [50]. We denote as x our ordinary random variable or dynamical variable, depending on the system. Further we use

- $p(x)$ probability distribution
- $\langle x^n \rangle$ n-th moment
- $\langle\langle x \rangle\rangle$ n-th cumulant
- $S(x) \propto \ln p(x)$ action
- $-\frac{1}{2} x^{\mathrm{T}} A x$ quadratic action
- $S^{(n)}$ n-th derivative of action
- $\Delta = A^{-1}$ or $\Delta = \left(-S^{(2)}\right)^{-1}$inverse quadratic part of action, propagrator
- $Z(j) = \langle \exp(j^{\mathrm{T}} x) \rangle$ moment generating function[al] or partition function
- $W(j) = \ln Z(j)$ cumulant generating function[al] or generating function of connected diagrams
- $\Gamma[y] = \sup_j \, j^{\mathrm{T}} y - W[j]$ generating function[al] of vertex function or one-particle irreducible diagrams
- $\Gamma_0 = -S$: zero loop approximation of Γ
- Γ_{fl}: fluctuation corrections to Γ
- $\Sigma = \Gamma^{(2)}_{\mathrm{fl}}$ self-energy

22.2 Probabilities, moments, cumulants

22.2.1 Probabilities, observables, and moments

Assume we want to describe some physical system. Let us further assume the state of the system is denoted as $x \in \mathbb{R}^N$. Imagine, for example, the activity of N neurons at a given time point. Or the activity of a single neuron at N different time points. We can make observations of the system that are functions $f(x) \in \mathbb{R}$ of the state of the system. Often we are repeating our measurements, either over different trials or we average the observable in a stationary system over time. It is therefore useful to describe the system in terms of the density

$$\begin{aligned} p(y) &= \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{\Pi_i \epsilon_i} \left\langle 1_{\{x_i \in [y_i, y_i + \epsilon_i]\}} \right\rangle_x \\ &= \langle \delta(x - y) \rangle_x, \end{aligned}$$

where the symbol $\langle\rangle$ denotes the average over many repetitions of the experiment, over realizations for a stochastic model, or over time, the indicator function $1_{x \in S}$ is 1 if $x \in S$ and zero otherwise, and the Dirac δ-distribution acting on a vector is understood as $\delta(x) = \Pi_{i=1}^N \delta(x_i)$. The symbol $p(x)$ can be regarded as a probability density, but we will here use it in a more general sense, also applied to deterministic systems, for example where the values of x follow a deterministic equation of motion. It holds that p is normalized in the sense

$$1 = \int p(x) \, dx. \tag{42}$$

Evaluating for the observable function f the expectation value $\langle f(x)\rangle$, we may use the Taylor representation of f to write

$$\begin{aligned}\langle f(x)\rangle &:= \int p(x)\, f(x)\, dx \\ &= \sum_{n_1,\dots,n_N=0}^{\infty} \frac{f^{(n_1,\dots,n_N)}(0)}{n_1!\cdots n_N!}\, \langle x_1^{n_1}\cdots x_N^{n_N}\rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i_1,\dots,i_n=1}^{N} \frac{f^{(n)}_{i_1\cdots i_n}(0)}{n!}\, \langle \prod_{l=1}^{n} x_{i_l}\rangle,\end{aligned}$$

where we denoted by $f^{(n_1,\dots,n_N)}(x) := \left(\frac{\partial}{\partial x_1}\right)^{n_i}\cdots\left(\frac{\partial}{\partial x_N}\right)^{n_N} f(x)$ the n_1-th to n_N-th derivative of f by its arguments; the alternative notation for the Taylor expansion denotes the n-th derivative by n (possibly) different x as $f^{(n)}_{i_1\cdots i_n}(x) := \prod_{l=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_{i_l}} f(x)$. We here defined the **moments** as

$$\langle x_1^{n_1}\cdots x_N^{n_N}\rangle := \int p(x)\, x_1^{n_1}\cdots x_N^{n_N}\, dx \tag{43}$$

of the system's state variables. Knowing only the latter, we are hence able to evaluate the expectation value of arbitrary observables that possess a Taylor expansion.

Alternatively, we may write our observable f in its Fourier representation $f(x) = \mathcal{F}^{-1}\left[\hat{f}\right](x) = \frac{1}{(2\pi)^N} \int \hat{f}(\omega)\, e^{i\omega^{\mathrm{T}}x}\, d\omega$ so that we get for the expectation value

$$\begin{aligned}\langle f(x)\rangle &= \frac{1}{(2\pi)^N} \int \hat{f}(\omega) \int p(x)\, e^{i\omega^{\mathrm{T}}x}\, dx\, d\omega \\ &= \frac{1}{(2\pi)^N} \int \hat{f}(\omega)\, \langle e^{i\omega^{\mathrm{T}}x}\rangle_x\, d\omega,\end{aligned} \tag{44}$$

where $\omega^{\mathrm{T}}x = \sum_{i=1}^{N} \omega_i x_i$ denotes the Euclidean scalar product.

We see that we may alternatively determine the functions $\langle e^{i\omega^{\mathrm{T}}x}\rangle_x$ for all ω to characterize the distribution of x, motivating the definition

$$\begin{aligned}Z(j) &:= \langle e^{j^{\mathrm{T}}x}\rangle_x \\ &= \int p(x)\, e^{j^{\mathrm{T}}x}\, dx.\end{aligned} \tag{45}$$

Note that we can express Z as the Fourier transform of p, so it is clear that it contains the same information as p (for distributions p for which a Fourier transform exists). The function Z is called the **characteristic function** or **moment generating function** [49, p. 32]. The argument j of the function is sometimes called the "source", because in the context of quantum field theory, these variables correspond to particle currents. We will adapt this customary name here, but without any physical implication. The moment generating function Z is identical to the partition function $\mathcal{Z}$ in statistical physics, apart from the lacking normalization of the latter. From the normalization (42) and the definition (45) follows that

$$Z(0) = 1. \tag{46}$$

We may wonder how the moments, defined in (43), relate to the characteristic function (45). We see that we may obtain the moments by a simple differentiation of Z as

$$\langle x_1^{n_1}\cdots x_N^{n_N}\rangle = \left\{\prod_{i=1}^{N} \partial_i^{n_i}\right\} Z(j)\bigg|_{j=0}, \tag{47}$$

where we introduced the short hand notation $\partial_i^{n_i} = \frac{\partial^{n_i}}{\partial j_i^{n_i}}$ and set $j = 0$ after differentiation. Conversely, we may say that the moments are the Taylor coefficients of Z, from which follows the identity

$$Z(j) = \sum_{n_1,\dots,n_N} \frac{\langle x_1^{n_1}\dots x_N^{n_N}\rangle}{n_1!\dots n_N!}\, j_1^{n_1}\dots j_N^{n_N}.$$

22.2.2 Transformation of random variables

Often one knows the statistics of some random variable x but would like to know the statistics of y, a function of x

$$y = f(x).$$

The probability densities transform as

$$p_y(y) = \int dx\, p_x(x)\, \delta(y - f(x)).$$

It is obvious that the latter definition of p_y is properly normalized: integrating over all y, the Dirac distribution reduces to a unit factor so that the normalization condition for p_x remains. What does the corresponding moment-generating function look like?

We obtain it directly from its definition (45) as

$$\begin{aligned} Z_y(j) &= \langle e^{j^{\mathrm{T}} y} \rangle_y \\ &= \int dy\, p_y(y)\, e^{j^{\mathrm{T}} y} \\ &= \int dy \int dx\, p_x(x)\, \delta(y - f(x))\, e^{j^{\mathrm{T}} y} \\ &= \int dx\, p_x(x)\, e^{j^{\mathrm{T}} f(x)} \\ &= \langle e^{j^{\mathrm{T}} f(x)} \rangle_x, \end{aligned}$$

where we swapped the order of the integrals in the third line and performed the integral over y by employing the property of the Dirac distribution. So we only need to replace the source term $j^{\mathrm{T}} x \to j^{\mathrm{T}} f(x)$ to obtain the transformed moment generating function.

22.2.3 Cumulants

For a set of independent variables the probability density factorizes as $p^{\text{indep.}}(x) = p_1(x_1) \cdots p_N(x_N)$. The characteristic function, defined by (45), then factorizes as well $Z^{\text{indep.}}(j) = Z_1(j_1) \cdots Z_N(j_N)$. Hence the k-th ($k \leq N$) moment $\langle x_1 ... x_k \rangle = \langle x_1 \rangle ... \langle x_k \rangle$ decomposes into a product of n first moments of the respective variable. We see in this example that the higher order moments contain information which is already contained in the lower order moments.

One can therefore ask if it is possible to define an object that only contains the dependence at a certain order and removes all dependencies that are already contained in lower orders. The observation that the moment-generating function in the independent case decomposes into a product, leads to the idea to consider its logarithm

$$W(j) := \ln\, Z(j), \tag{48}$$

because for independent variables it consequently decomposes into a sum $W^{\text{indep.}}(j) = \sum_i \ln\, Z_i(j_i)$. The Taylor coefficients of $W^{\text{indep.}}$ therefore do not contain any mixed terms, because $\partial_k \partial_l W^{\text{indep.}}\big|_{j=0} = 0 \quad \forall k \neq l$. The same it obviously true for higher derivatives. This observation motivates the definition of the **cumulants** as the Taylor coefficients of W

$$\langle\!\langle x_1^{n_1} ... x_N^{n_N} \rangle\!\rangle := \left\{ \prod_{i=1}^{N} \partial_i^{n_i} \right\} W(j) \Big|_{j=0}, \tag{49}$$

which we here denote by double angular brackets $\langle\!\langle \circ \rangle\!\rangle$. For independent variables, as argued above, we have $\langle\!\langle x_1 ... x_N \rangle\!\rangle^{\text{indep.}} = 0$.

The function W defined by (48) is called the **cumulant generating function**. We may conversely express it as a Taylor series

$$\begin{aligned} W(j) = \ln\, Z(j) &= \sum_{n_1,...,n_N} \frac{\langle\!\langle x_1^{n_1} ... x_N^{n_N} \rangle\!\rangle}{n_1! ... n_N!}\, j_1^{n_1} ... j_N^{n_N} \\ &=: \sum_{n_1,...,n_N} \frac{W^{(n_1,...,n_N)}(0)}{n_1! ... n_N!}\, j_1^{n_1} ... j_N^{n_N}, \end{aligned} \tag{50}$$

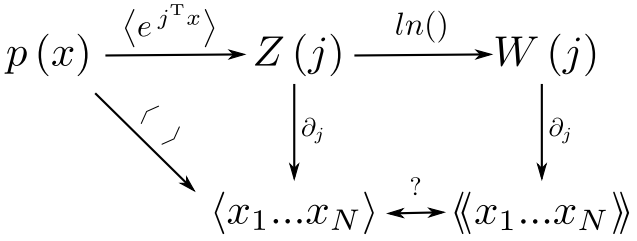
where we introduced the notation $f^{(n)}$ for the n-th derivative of the function. The cumulants are hence the Taylor coefficients of the cumulant-generating function. The normalization (46) of $Z(0) = 1$ implies

$$W(0) = 0.$$

For the cumulants this particular normalization is, however, not crucial, because a different normalization $\tilde{Z}(j) = C\,Z(j)$ would give an inconsequential additive constant $\tilde{W}(j) = \ln(C) + W(j)$, which therefore does not affect the cumulants, which contain at least one derivative. The definition $W(j) := \ln \mathcal{Z}(j)$ for a partition function $\mathcal{Z}$ would hence lead to the same cumulants. In statistical physics, this latter definition of W corresponds to the free energy [27].

22.2.4 Connection between moments and cumulants

Since both, moments and cumulants, characterize a distribution one may wonder if and how these objects are related. The situation up to this point is this:



We know how to obtain the moment generating function Z from the probability p, and the cumulant generating function from Z by the logarithm. The moments and cumulants then follow as Taylor coefficients from their respective generating functions. Moreover, the moments can also directly be obtained by the definition of the expectation value. What is missing is a direct link between moments and cumulants. This link is what we want to find now.

To this end we here consider the case of N random variables $x_1, ..., x_N$. At first we restrict ourselves to the special case of the k-point moment ($1 \leq k \leq N$)

$$\langle x_1 \cdots x_k \rangle \quad = \quad \partial_1 \cdots \partial_k \, Z(j)|_{j=0} \,, \tag{51}$$

where individual variables only appear in single power.

It is sufficient to study this special case, because a power of x^n with $n > 1$ can be regarded by the left hand side of (51) as the n-fold repeated occurrence of the same index. We therefore obtain the expressions for repeated indices by first deriving the results for all indices assumed different and setting indices indentical in the final result. We will come back to this procedure at the end of the section.

Without loss of generality, we are here only interested in k-point correlation functions with consecutive indices from 1 to k, which can always be achieved by renaming the components x_i. We express the moment generating function using (48) as

$$Z(j) = \exp(W(j)).$$

Taking derivative by j as in (51), we anticipate due to the exponential function that the term $\exp(W(j))$ will be reproduced, but certain pre-factors will be generated. We therefore define the function $f_k(j)$ as the prefactor appearing in the k-fold derivative of $Z(j)$ as

$$\begin{aligned} \partial_1 \cdots \partial_k \, Z(j) &= \partial_1 \cdots \partial_k \, \exp(W(j)) \\ &=: f_k(j) \, \exp(W(j)). \end{aligned}$$

Obviously due to (51) and $\exp(W(0)) = 1$, the function evaluated at zero is the k-th moment

$$f_k(0) = \langle x_1 \cdots x_k \rangle.$$

We now want to obtain a recursion formula for f_k by applying the product rule as

$$\partial_k \underbrace{\big(f_{k-1}(j) \, \exp(W(j))\big)}_{\partial_1 \cdots \partial_{k-1} \, Z(j)} \overset{\text{product rule}}{=} \underbrace{(\partial_k f_{k-1} + f_{k-1} \, \partial_k W)}_{f_k} \exp(W(j)),$$

from which we obtain

$$f_k = \partial_k f_{k-1} + f_{k-1} \, \partial_k W. \tag{52}$$

The explicit first three steps lead to (starting from $f_1(j) \equiv \partial_1 W(j)$)

$$\begin{aligned} f_1 &= \partial_1 W \\ f_2 &= \partial_1\partial_2 W + (\partial_1 W)(\partial_2 W) \\ f_3 &= \partial_1\partial_2\partial_3 W + (\partial_1\partial_3 W)(\partial_2 W) + (\partial_1 W)(\partial_2\partial_3 W) \\ &\quad + (\partial_1\partial_2 W + (\partial_1 W)(\partial_2 W))\,\partial_3 W \\ &= \partial_1\partial_2\partial_3 W + (\partial_1 W)(\partial_2\partial_3 W) + (\partial_2 W)(\partial_1\partial_3 W) + (\partial_3 W)(\partial_1\partial_2 W) + (\partial_1 W)(\partial_2 W)(\partial_3 W)\,. \end{aligned} \tag{53}$$

The structure shows that the moments are composed of all combinations of cumulants of all lower orders. More specifically, we see that

- the number of derivatives in each term is the same, here three
- the three derivatives are partitioned in all possible ways to act on W, from all derivatives acting on the same W (left most term in last line) to each acting on a separate W (right most term).

Figuratively, we can imagine these combinations to be created by having k places and counting all ways of forming n subgroups of sizes $l_1, ..., l_n$ each, so that $l_1 + ... + l_n = k$. On the example $k = 3$ we would have

$$\begin{aligned} \langle 1\,2\,3\rangle = &\underbrace{\langle\!\langle 1\,2\,3\rangle\!\rangle}_{n=1\;l_1=3} \\ &+ \underbrace{\langle\!\langle 1\rangle\!\rangle\langle\!\langle 2\,3\rangle\!\rangle + \langle\!\langle 2\rangle\!\rangle\langle\!\langle 3\,1\rangle\!\rangle + \langle\!\langle 3\rangle\!\rangle\langle\!\langle 1\,2\rangle\!\rangle}_{n=2;\,l_1=1\le l_2=2} \\ &+ \underbrace{\langle\!\langle 1\rangle\!\rangle\langle\!\langle 2\rangle\!\rangle\langle\!\langle 3\rangle\!\rangle}_{n=3;\,l_1=l_2=l_3=1}\,. \end{aligned}$$

We therefore suspect that the general form can be written as

$$f_k = \sum_{n=1}^{k} \sum_{\substack{\{1 \le l_1 \le ..., \le l_n \le k\} \\ \sum_i l_i = k}} \sum_{\sigma\in P(\{l_i\},k)} \left(\partial_{\sigma(1)}\cdots\partial_{\sigma(l_1)}W\right) ... \left(\partial_{\sigma(k-l_n+1)}\cdots\partial_{\sigma(k)}W\right), \tag{54}$$

where the sum over n goes over all numbers of subsets of the partition, the sum

$$\sum_{\substack{\{1 \le l_1 \le ..., \le l_n \le k\} \\ \sum_i l_i = k}}$$

goes over all sizes $l_1, ..., l_n$ of each subgroup, which we can assume to be ordered by the size l_i, and $P(\{l_i\}, k)$ is the set of all permutations of the numbers $1, ..., k$ that, for a given partition $\{1 \le l_1 \le ... \le l_n \le k\}$, lead to a different term: Obviously, the exchange of two indices within a subset does not cause a new term, because the differentiation may be performed in arbitrary order.

Setting all sources to zero $j_1 = ... = j_k = 0$ leads to the expression for the k-th moment by the $1, ..., k$-point cumulants

$$\langle x_1\cdots x_k\rangle = \sum_{n=1}^{k} \sum_{\substack{\{1 \le l_1 \le ..., \le l_n \le k\} \\ \sum_i l_i = k}} \sum_{\sigma\in P(\{l_i\},k)} \langle\!\langle x_{\sigma(1)}\cdots x_{\sigma(l_1)}\rangle\!\rangle\cdots\langle\!\langle x_{\sigma(k-l_n+1)}\cdots x_{\sigma(k)}\rangle\!\rangle. \tag{55}$$

- So the recipe to determine the k-th moment is: Draw a set of k points, partition them in all possible ways into disjoint subgroups (using every point only once). Now assign, in all possible ways that lead to a different composition of the subgroups one variable to each of the dots in each of these combinations. The i-th subgroup of size l_i corresponds to a cumulant of order l_i. The sum over all such partitions and all permutations yields the k-th moment expressed in terms of cumulants of order $\le k$.

We can now return to the case of higher powers in the moments, the case that $m \ge 2$ of the x_i are identical. Since the appearance of two differentiations by the same variable in (51) is handled in exactly the same way as for k different variables, we see that the entire procedure remains the same: In the final result (55) we just have m identical variables to assign to different places. All different assignments of these variables to positions need to be counted separately.

22.3 Gaussian distribution and Wick's theorem

We will now study a special case of a distribution that plays an essential role in all further development, the Gaussian distribution. In a way, field theory boils down to a clever reorganization of Gaussian integrals. In this section we will therefore derive fundamental properties of this distribution.

22.3.1 Gaussian distribution

A Gaussian distribution of N centered (mean value zero) variables x is defined for a positive definite symmetric matrix A as

$$p(x) \quad \propto \quad \exp\Big(-\frac{1}{2}x^{\mathrm{T}}Ax\Big). \tag{56}$$

A more general formulation for symmetry is that A is self-adjoint with respect to the Euclidean scalar product (see 22.3.5). As usual, positive definite means that the bilinear form $x^{\mathrm{T}}\,A\,x > 0 \quad \forall x \neq 0$. Positivity equivalently means that all eigenvalues λ_i of A are positive. The properly normalized distribution is

$$p(x) = \frac{\det(A)^{\frac{1}{2}}}{(2\pi)^{\frac{N}{2}}}\,\exp\left(-\frac{1}{2}x^{\mathrm{T}}Ax\right); \tag{57}$$

this normalization factor is derived in 22.3.6.

22.3.2 Moment and cumulant generating function of a Gaussian

The moment generating function $Z(j)$ follows from the definition (45) for the Gaussian distribution (57) by the substitution $y = x - A^{-1}j$, which is the N-dimensional version of the "completion of the square". With the normalization $C = \frac{\det(A)^{\frac{1}{2}}}{(2\pi)^{\frac{N}{2}}}$ we get

$$\begin{aligned}
Z(j) &= \langle e^{j^{\mathrm{T}}x}\rangle_x \\
&= C\int \Pi_i dx_i \exp\Big(-\frac{1}{2}x^{\mathrm{T}}Ax + \underbrace{j^{\mathrm{T}}x}_{\frac{1}{2}\left(A^{-1}j\right)^{\mathrm{T}}A\,x+\frac{1}{2}\,x^{\mathrm{T}}A\left(A^{-1}j\right)}\Big) \\
&= C\int \Pi_i dx_i\,\exp\Big(-\frac{1}{2}\underbrace{\left(x-A^{-1}j\right)^{\mathrm{T}}}_{y^{\mathrm{T}}}\,A\,\underbrace{\left(x-A^{-1}j\right)}_{y} + \frac{1}{2}\,j^{\mathrm{T}}\,A^{-1}\,j\Big) \\
&= \underbrace{C\int \Pi_i dy_i\,\exp\Big(-\frac{1}{2}y^{\mathrm{T}}A\,y\Big)}_{=1}\,\exp\Big(\frac{1}{2}\,j^{\mathrm{T}}\,A^{-1}\,j\Big) \\
&= \exp\Big(\frac{1}{2}\,j^{\mathrm{T}}\,A^{-1}\,j\Big).
\end{aligned} \tag{58}$$

The integral measures do not change form the third to the fourth line, because we only shifted the integration variables. We used from the fourth to the fifth line that p is normalized, which is not affected by the shift, because the boundaries of the integral are infinite. The cumulant generating function $W(j)$ defined by 48 then is

$$\begin{aligned}
W(j) &= \ln\,Z(j) \\
&= \frac{1}{2}\,j^{\mathrm{T}}A^{-1}\,j.
\end{aligned} \tag{59}$$

Hence the second order cumulants are

$$\begin{aligned}
\langle\!\langle x_i x_j\rangle\!\rangle &= \partial_i\partial_j W|_{j=0} \\
&= A^{-1}_{ij},
\end{aligned} \tag{60}$$

where the factor $\frac{1}{2}$ is canceled, because, by the product rule, the derivative first acts on the first and then on the second j in (59), both of which yield the same term due to the symmetry of $A^{-1T} = A^{-1}$ (The symmetry

of A^{-1} follows from the symmetry of A, because $\mathbf{1} = A^{-1}A = A^{\mathrm{T}}A^{-1\mathrm{T}} = A\,A^{-1\mathrm{T}}$; because the inverse of A is unique it follows that $A^{-1\mathrm{T}} = A^{-1}$).

All cumulants other than the second order (60) vanish, because (59) is already the Taylor expansion of W, containing only second order terms and the Taylor expansion is unique. This property of the Gaussian distribution will give rise to the useful theorem by Wick in the following subsection.

Eq. (60) is or course the covariance matrix, the matrix of second cumulants. We therefore also write the Gaussian distribution as

$$x \quad \sim \quad \mathcal{N}(0, A^{-1}),$$

where the first argument 0 refers to the vanishing mean value.

22.3.3 Wick's theorem

For the Gaussian distribution introduced in 22.3.1, all moments can be expressed in terms of products of only second cumulants of the Gaussian distribution. This relation is known as **Wick's theorem** [23, 50].

Formally this result is a special case of the general relation between moments and cumulants (55): In the Gaussian case only second cumulants (60) are different from zero. The only term that remains in (55) is hence a single partition in which all subgroups have size two, i.e. $l_1 = \ldots = l_n = 2$; each such sub-group corresponds to a second cumulant. In particular it follows that all moments with odd power k of x vanish. For a given even k, the sum over all $\sigma \in P[\{2,\ldots,2\}](k)$ includes only those permutations σ that lead to different terms

$$\begin{aligned}\langle x_1 \cdots x_k \rangle_{x\sim\mathcal{N}(0,A^{-1})} &= \sum_{\sigma\in P(\{2,\ldots,2\},k)} \langle\!\langle x_{\sigma(1)} x_{\sigma(2)} \rangle\!\rangle \cdots \langle\!\langle x_{\sigma(k-1)} x_{\sigma(k)} \rangle\!\rangle \\ &\overset{(60)}{=} \sum_{\sigma\in P(\{2,\ldots,2\},k)} A^{-1}_{\sigma(1)\sigma(2)} \cdots A^{-1}_{\sigma(k-1)\sigma(k)}. \end{aligned} \tag{61}$$

We can interpret the latter equation in a simple way: To calculate the k-th moment of a Gaussian distribution, we need to combine the k variables in all possible, distinct pairs and replace each pair (i,j) by the corresponding second cumulant $\langle\!\langle x_i x_j \rangle\!\rangle = A^{-1}_{ij}$. Here "distinct pairs" means that we treat all k variables as different, even if they may in fact be the same variable, in accordance to the note at the end of 22.2.4. In the case that a subset of n variables of the k are identical, this gives rise to a **combinatorial factor**. Figuratively, we may imagine the computation of the k-th moment as composed out of so called **contractions**: Each pair of variables is contracted by one Gaussian integral. This is often indicated by an angular bracket that connects the two elements that are contracted. In this graphical notation, the fourth moment $\langle x_1 x_2 x_3 x_4 \rangle$ of an N dimensional Gaussian can be written as

$$\begin{aligned}\langle x_1 x_2 x_3 x_4 \rangle_{x\sim\mathcal{N}(0,A^{-1})} =& \overset{\sqcap}{x_1}\overset{\sqcap}{x_2}x_3x_4 + \overset{\sqcap\!\sqcap}{x_1}x_2x_3x_4 + \overset{\sqcap\!\sqcap}{x_1}x_2x_3\overset{\sqcap}{x_4} \\ =& \langle\!\langle x_1 x_2 \rangle\!\rangle \langle\!\langle x_3 x_4 \rangle\!\rangle + \langle\!\langle x_1 x_3 \rangle\!\rangle \langle\!\langle x_2 x_4 \rangle\!\rangle + \langle\!\langle x_1 x_4 \rangle\!\rangle \langle\!\langle x_2 x_3 \rangle\!\rangle \\ =& A^{-1}_{12}\,A^{-1}_{34} + A^{-1}_{13}\,A^{-1}_{24} + A^{-1}_{14}\,A^{-1}_{23}. \end{aligned} \tag{62}$$

To illustrate the appearance of a combinatorial factor, we may imagine the example that all $x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x$ in the previous example are identical. We see from 62 by setting all indices to the same value that we get the same term three times in this case, namely

$$\langle x^4 \rangle \quad = \quad 3\,\langle\!\langle x^2 \rangle\!\rangle^2.$$

22.3.4 Graphical representation: Feynman diagrams

An effective language to express contractions, such as 62 is the use of Feynman diagrams. The idea is simple: Each contraction of a centered Gaussian variable is denoted by a straight line that we define as

$$\langle x_i x_j \rangle_{x\sim\mathcal{N}(0,A^{-1})} = \langle\!\langle x_i x_j \rangle\!\rangle = A^{-1}_{ij} = \overset{\sqcap}{x_i}\overset{}{x_j} =: \quad \overset{i}{\underline{\qquad}}\overset{j}{} \quad ,$$

in field theory also called the **bare propagator** between i and j. In the simple example of a multinomial Gaussian studied here, we do not need to assign any direction to the connection.

A fourth moment in this notation would read

$$\begin{aligned}\langle x_1 x_2 x_3 x_4 \rangle_{x\sim\mathcal{N}(0,A^{-1})} \quad &= \quad \overset{1}{\underline{\qquad}}\overset{2}{\underline{\qquad}}_{3\quad 4} \quad + \quad \overset{1}{\underline{\qquad}}\overset{3}{\underline{\qquad}}_{2\quad 4} \quad + \quad \overset{1}{\underline{\qquad}}\overset{4}{\underline{\qquad}}_{2\quad 3} \\ &= \quad A^{-1}_{12}\,A^{-1}_{34} + A^{-1}_{13}\,A^{-1}_{24} + A^{-1}_{14}\,A^{-1}_{23}. \end{aligned}$$

If all x are identical, we can derive this combinatorial factor again in an intuitive manner: We fix one "leg" of the first contraction at one of the four available x. The second leg can then choose from the three different remaining x to be contracted. For the remaining two x there is only a single possibility left. So in total we have three different pairings. The choice of the initial leg among the four x does not count as an additional factor, because for any of these four initial choices, the remaining choices would lead to the same set of pairings, so that we would count the same contractions four times. These four initial choices hence do not lead to different partitions of the set in 61. The factor three from this graphical method of course agrees to the factor three we get by setting all indices $1, ..., 4$ equal in 62. Hence, we have just calculated the forth moment of a one-dimensional Gaussian with the result

$$\langle x^4 \rangle_{x \sim \mathcal{N}} = 3 \langle\langle x^2 \rangle\rangle.$$

22.3.5 Appendix: Self-adjoint operators

We denote as (x, y) a scalar product. We may think of the Euclidean scalar product $(x, y) = \sum_{i=1}^{N} x_i y_i$ as a concrete example. The condition for symmetry of A can more accurately be stated as the operator A being self-adjoint with respect to the scalar product, meaning that

$$\begin{aligned} (x, A\, y) &\overset{\text{def. adjoint}}{=:} (A^{\mathrm{T}}\, x, y) \quad \forall x, y \\ A^{\mathrm{T}} &= A. \end{aligned}$$

If a matrix A is self-adjoint with respect to the Euclidean scalar product $(\cdot, \cdot)$, its diagonalizing matrix U has orthogonal column vectors with respect to the same scalar product, because from the general form of a basis change into the eigenbasis $\mathrm{diag}(\{\lambda_i\}) = U^{-1}\, A\, U$ follows that $(U^{-1\mathrm{T}}, A\, U) \overset{\text{def. of adjoint}}{=} (A^{\mathrm{T}}\, U^{-1\mathrm{T}}, U) \overset{\text{symm. of } (\cdot,\cdot)}{=} (U, A^{\mathrm{T}}\, U^{-1\mathrm{T}}) \overset{A \text{ self. adj.}}{=} (U, A\, U^{-1\mathrm{T}})$. So the column vectors of U^{-1T} need to be parallel to the eigenvectors of A, which are the column vectors of U, because eigenvectors are unique up to normalization. If we assume them normalized we hence have $U^{-1\mathrm{T}} = U$ or $U^{-1} = U^{\mathrm{T}}$. It follows that $(Uv, Uw) = (v, U^{\mathrm{T}} U\, w) = (v, w)$, the condition for the matrix U to be unitary with respect to $(\cdot, \cdot)$, meaning its transformation conserves the scalar product.

22.3.6 Appendix: Normalization of a Gaussian

The equivalence between positivity and all eigenvalues being positive follows from diagonalizing A by an orthogonal transform U

$$\mathrm{diag}(\{\lambda_i\}) = U^{\mathrm{T}}\, A\, U,$$

where the columns of U are the eigenvectors of A (see 22.3.5 for details). The determinant of the orthogonal transform, due to $U^{-1} = U^{\mathrm{T}}$ is $|\det(U)| = 1$, because $1 = \det(\mathbf{1}) = \det(U^{\mathrm{T}} U) = \det(U)^2$. The orthogonal transform therefore does not affect the integration measure. In the coordinates system of eigenvectors v we can then rewrite the normalization integral as

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \Pi_i dx_i \exp\Big(-\frac{1}{2} x^{\mathrm{T}} A x\Big) \\ \overset{x = U\, v}{=} & \int_{-\infty}^{\infty} \Pi_k dv_k \exp\Big(-\frac{1}{2} v^{\mathrm{T}} U^{\mathrm{T}} A U v\Big) \\ = & \int_{-\infty}^{\infty} \Pi_k dv_k \exp\Big(-\frac{1}{2} \sum_i \lambda_i v_i^2\Big) \\ = & \Pi_k \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda_k}} = (2\pi)^{\frac{N}{2}} \det(A)^{-\frac{1}{2}}, \end{aligned}$$

where we used in the last step that the determinant of a matrix equals the product of its eigenvalues.

22.4 Perturbation expansion

22.4.1 General case

Only few problems can be solved exactly. We therefore rely on perturbative methods to evaluate the quantities of physical interest. One such method follows the known avenue of a perturbation expansion: If a part of the problem is solvable exactly, we can try to obtain corrections in a perturbative manner, if the additional parts of the theory are small compared to the solvable part.

First, we introduce a new concept, which we call the **action** $S(x)$. It is just another way to express the probability distribution. The main difference is that the notation using the action typically does not care about the proper normalization of $p(x)$, because the two are related by

$$p(x) \propto \exp(S(x)).$$

We will see in the sequel, that the normalization can be taken care of diagrammatically. We saw an example of an action in the last section in (56): The action of the Gaussian is $S(x) = -\frac{1}{2}x^{\mathrm{T}}Ax$.

Replacing $p(x)$ by $\exp(S(x))$ in the definition of the moment generating function (45), we will call the latter $\mathcal{Z}(j)$. We therefore obtain the normalized moment generating function as

$$\begin{aligned} Z(j) &= \frac{\mathcal{Z}(j)}{\mathcal{Z}(0)}, \\ \mathcal{Z}(j) &= \int dx\, \exp\left(S(x) + j^{\mathrm{T}}x\right). \end{aligned} \tag{63}$$

We here denote as $\mathcal{Z}$ the unnormalized partition function, for which in general $\mathcal{Z}(0) \neq 1$ and Z is the properly normalized moment generating function that obeys $Z(0) = 1$.

As initially motivated, let us assume that the problem can be decomposed into a part $S_0(x)$, of which we are able to evaluate the partition function $\mathcal{Z}_0(j)$ exactly, and a perturbing part $\epsilon V(x)$ as

$$S(x) = S_0(x) + \epsilon V(x).$$

We here introduced the small parameter ϵ that will serve us to organize the perturbation expansion. Concretely, we assume that we are able to compute the integral

$$\mathcal{Z}_0(j) = \int dx\, \exp\left(S_0(x) + j^{\mathrm{T}}x\right). \tag{64}$$

As an example we may think of $S_0(x) = -\frac{1}{2}x^{\mathrm{T}}Ax$, a Gaussian distribution (56). We are, however, not restricted to perturbations around a Gaussian theory, although this will be the prominent application of the method presented here and in fact in most applications of field theory. Let us further assume that the entire partition function can be written as

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(j) &= \int dx\, \exp\left(S_0(x) + \epsilon V(x) + j^{\mathrm{T}}x\right) \\ &= \int dx\, \exp\left(\epsilon V(x) + j^{\mathrm{T}}x\right) \exp\left(S_0(x)\right), \end{aligned} \tag{65}$$

where all terms of the action that are not part of the solvable theory are contained in the **potential** $V(x)$, multiplied by a prefactor ϵ that is assumed to be small. The name "potential" is here chosen in reminiscence of the origin of the term in interacting systems, where the pairwise potential, mediating the interaction between the individual particles, is often treated as a perturbation. For us, the V is just an arbitrary smooth function of the N-dimensional vector x of which we will assume that a Taylor expansion exists.

The form of 65 shows that we may interpret the moment generating function as the ratio of expectation values

$$Z(j) = \frac{\langle \exp\left(\epsilon V(x) + j^{\mathrm{T}}x\right)\rangle_0}{\langle \exp\left(\epsilon V(x)\right)\rangle_0}, \tag{66}$$

where $\langle ...\rangle_0 = \int dx ... \exp(S_0(x))$ is the expectation value with respect to our solvable theory 64 at $j = 0$ [see also Peirl's method in ref. 51, p. 164]; note that, do to the lack of normalization, the latter is not a proper expectation value, though. Since we assumed that (64) can be computed, we may obtain all expectation values from $\mathcal{Z}_0$ as

$$\langle x_1 \cdots x_k\rangle_0 = \partial_1 \cdots \partial_k \mathcal{Z}_0(j)\Big|_{j=0}.$$

Recalling our initial motivation to introduce moments in 22.2.1, we immediately see that the problem reduces to the calculation of all moments $\langle\cdots\rangle_0$ appearing as a result of a Taylor expansion of the terms $\exp(\epsilon V(x))$ and $\exp(\epsilon V(x) + j^{\mathrm{T}}x)$.

We also note that if we are after the cumulants obtained from the cumulant generating function W, we may omit the normalization factor $\langle\exp(\epsilon V(x))\rangle_0$, because

$$W(j) = \ln Z(j) = \ln \mathcal{Z}(j) - \ln \mathcal{Z}(0).$$

Since the cumulants, by 50, are derivatives of W, the additive constant term $-\ln \mathcal{Z}(0)$ does not affect their value.

22.4.2 Special case of a Gaussian solvable theory

Now we will specifically study the Gaussian theory as an example, so we assume that $\mathcal{Z}_0 = Z_0$ in 64 is of Gaussian form 58

$$Z_0(j) = \exp\left(\frac{1}{2}\, j^{\mathrm{T}}\, A^{-1}\, j\right),$$

because this special case is fundamental for the further developments. In calculating the moments that contribute to 66, we may hence employ Wick's theorem (61). Let us first study the expression we get for the normalization factor $\mathcal{Z}(0)$.

We get with the series representation $\exp(\epsilon V(x)) = 1 + \epsilon V(x) + \frac{\epsilon^2}{2!}V^2(x) + O(\epsilon^3)$ the lowest order approximation $Z_0(j)$ and correction terms $Z_V(j)$ from 66 as

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(0) &= \mathcal{Z}_0(0) + \mathcal{Z}_V(0)\\ \mathcal{Z}_V(0) &:= \langle \epsilon V(x) + \frac{\epsilon^2}{2!}V^2(x) + \ldots\rangle_0.\end{aligned} \tag{67}$$

In deriving the formal expressions, our aim is to obtain graphical rules to perform the expansion. We therefore write the Taylor expansion of the potential V as

$$\begin{aligned}V(x) &= \sum_{n_1,\ldots,n_N} \frac{V^{(n_1,\ldots n_N)}}{n_1!\cdots n_N!}\, x_1^{n_1}\cdots x_N^{n_N}\\ &= \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{i_1,\ldots,i_n=1}^{N} \frac{1}{n!}\, V^{(n)}_{i_1\cdots i_n}\prod_{k=1}^{n} x_{i_k},\end{aligned} \tag{68}$$

where $V^{(n_1,\ldots n_N)} = \frac{\partial^{n_1+\ldots+n_N}V(0)}{\partial_1^{n_1}\cdots\partial_N^{n_N}}$ are the derivatives of V evaluated at $x = 0$ and $V^{(n)}_{i_1\cdots i_n} = \frac{\partial^n V(0)}{\partial x_{i_1}\cdots\partial x_{i_n}}$ is the derivative by n arbitrary arguments. We see that the two representations are identical, because each of the indizes $i_1, \ldots, i_n$ takes on any of the values $1, \ldots, N$. Hence there are $\binom{n}{n_k}$ combinations that yield a term $x_k^{n_k}$, because this is the number of ways by which any of the n indizes i_l may take on the particular value $i_l = k$. So we get a combinatorial factor $\frac{1}{n!}\binom{n}{n_k} = \frac{1}{(n-n_k)!n_k!}$. Performing the same consideration for the remaining $N-1$ coordinates brings the second line of (68) into the first.

We now extend the graphical notation in terms of Feynman diagrams to denote the Taylor coefficients of the potential by **interaction vertices**

$$\epsilon\,\frac{V^{(n)}_{i_1\cdots i_n}}{n!}\prod_{k=1}^{n} x_{i_k} \quad =: \quad \begin{matrix} i_1 & & i_n\\ & \times & \\ i_2 & & \ldots \end{matrix}\,. \tag{69}$$

The corrections $\mathcal{Z}_V(0)$ require, to first order in ϵ, the calculation of the moments

$$\langle x_{i_1}\cdots x_{i_n}\rangle_0, \tag{70}$$

So with Wick's theorem the first order correction terms are

$$\epsilon\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{i_1,\ldots,i_n=1}^{N}\frac{1}{n!}\, V^{(n)}_{i_1\cdots i_n}\sum_{\sigma\in P(\{2,\ldots,2\},n)} A^{-1}_{\sigma(1)\sigma(2)}\cdots A^{-1}_{\sigma(n-1)\sigma(n)}, \tag{71}$$

where σ are all permutations that lead to distinct pairings of the labels $i_1, ..., i_n$.

Continuing the expansion up to second order in ϵ we insert (68) into $\exp(\epsilon V(x))$ and using $\exp \sum = \prod \exp$ to get

$$\exp(\epsilon V(x)) = \exp\left(\epsilon \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i_1,...,i_n=1}^{N} \epsilon \frac{V^{(n)}_{i_1 \cdots i_n}}{n!} \prod_{k=1}^{n} x_{i_k}\right) \tag{72}$$

$$= 1 + \epsilon \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i_1,...,i_n=1}^{N} \frac{V^{(n)}_{i_1 \cdots i_n}}{n!} \prod_{k=1}^{n} x_{i_k} + \frac{\epsilon^2}{2!} \sum_{n,m=0}^{\infty} \sum_{\{i_k, j_l\}} \frac{V^{(n)}_{i_1 \cdots i_n}}{n!} \frac{V^{(m)}_{j_1 \cdots j_m}}{m!} \prod_{k=1}^{n} x_{i_k} \prod_{l=1}^{m} x_{j_l} + ...$$

The last line shows that we get a sum over each index i_k. We see, analogous to the factor $\epsilon^2/2!$, that a contribution with k vertices has an overall factor $\epsilon^k/k!$. If the k vertices are all different, we get the same term multiple times due to the sums over the index tuples $i_1, ...i_n$. The additional factor corresponds to the number of ways to assign the k vertices to k places. So if the k vertices in total are made up of groups of r_i identical vertices each, with $k = \sum_{i=1}^{n} r_i$, we get another factor $\frac{k!}{r_1! \cdots r_n!}$.

We need to compute the expectation value $\langle ... \rangle_0$ of the latter expression, according to (67). For a Gaussian solvable part this task boils down to the application of Wick's theorem. These expressions soon become unwieldy, but we can make use of the graphical language introduced above and derive the so called **Feynman rules** to compute the corrections in $\mathcal{Z}_V(0)$ at order k in ϵ:

- At order k, which equals the number of interaction vertices, each term comes with a factor $\frac{\epsilon^k}{k!}$.
- If vertices repeat r_i times the factor is $\frac{\epsilon^k}{r_1! \cdots r_n!}$.
- A graph representing this correction consists of k interaction vertices (factor $\frac{V^{(n)}_{i_1 \cdots i_n}}{n!}$); in each such vertex n lines cross.
- We need to consider all possible combinations of k such vertices that are generated by (72).
- The legs of the interaction vertices are joined in all possible ways into pairs; this is because we take the expectation value with regard to the Gaussian in (67) (due to the permutations $\sum_{\sigma \in P[\{2,...,2\}](q)}$); every pair of joined legs is denoted by a connecting line from x_i to x_j, which end on the corresponding legs of the interaction vertices; each such connection yields to a factor A^{-1}_{ij}
- We get a sum over each index i_k.

We will exemplify these rules in the following example on a toy model.

22.4.3 Example: Example: "$\phi^3 + \phi^4$" theory

As an example let us study the system described by the action

$$\begin{aligned} S(x) &= S_0(x) + \epsilon V(x) \\ V(x) &= \frac{\alpha}{3!} x^3 + \frac{\beta}{4!} x^4 \\ S_0(x) &= -\frac{1}{2} K x^2 + \frac{1}{2} \ln \frac{K}{2\pi}, \end{aligned} \tag{73}$$

with $K > 0$. We note that the action is already in the form to extract the Taylor coefficients $V^{(3)} = \alpha$ and $V^{(4)} = \beta$. Here the solvable part of the theory, S_0, is a one-dimensional Gaussian. The constant term $\frac{1}{2} \ln \frac{K}{2\pi}$ is the normalization, which we could drop as well, since we will ultimately calculate the ratio (66), where this factor drops out. With this normalization, a contraction therefore corresponds to the Gaussian integral

$$\begin{aligned} \overline{x \quad x} &= \langle xx \rangle_0 \\ &= \sqrt{\frac{K}{2\pi}} \int x^2 \exp\left(-\frac{1}{2} K x^2\right) dx \\ &= \langle\langle x^2 \rangle\rangle_0 = K^{-1}, \end{aligned}$$

the variance of the unperturbed distribution, following from the general form (60) for the second cumulants of a Gaussian distribution for the one-dimensional case considered here. Alternatively, two-fold integration by parts yields the same result.

The first order correction to the denominator $\mathcal{Z}(0)$ is therefore

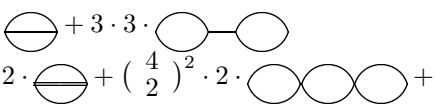
$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_{V,1}(0) &= \epsilon \left\langle \left(\frac{\alpha}{3!}x^3 + \frac{\beta}{4!}x^4\right)\right\rangle_0 \\ &= \epsilon\,\frac{\alpha}{3!}\left\langle x^3\right\rangle_0 + \epsilon\,\frac{\beta}{4!}\langle x^4\rangle_0 \\ &= 0 + 3 \cdot \\ &= 0 + \epsilon\,\frac{\beta}{4!}\,3\,K^{-2},\end{aligned}$$



where the first term $\propto x^3$ vanishes, because the Gaussian is centered (has zero mean). We here use the notation of the interaction vertex  as implying the prefactor ϵ, as defined in (69) and the factor $\frac{\beta}{4!}$, which is the Taylor coefficient of the potential. We have two connecting lines, hence the factor $(K^{-1})^2$. The factor 3 appearing in the third line can be seen in two ways: 1. By the combinations to contract the four lines of the vertex: We choose one of the four legs arbitrarily; we then have three choices (factor 3) to connect this leg to one of the three remaining ones; the remaining two legs can be combined in a single manner then (factor 1). Choosing any other of the four legs to begin with leads to the same combinations, so there is no additional factor 4 (would double-count combinations). 2. By the result $\langle x^4\rangle_0 = 3!! = 3 \cdot 1 = 3$, valid for a unit variance Gaussian.

At second order we get

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_{V,2}(0) &= \frac{\epsilon^2}{2!}\left\langle \frac{\alpha}{3!}x^3\,\frac{\alpha}{3!}x^3\right\rangle_0 + \frac{2!}{1!1!}\,\frac{\epsilon^2}{2!}\underbrace{\left\langle \frac{\alpha}{3!}x^3\,\frac{\beta}{4!}x^4\right\rangle_0}_{=0} + \frac{\epsilon^2}{2!}\left\langle \frac{\beta}{4!}x^4\,\frac{\beta}{4!}x^4\right\rangle_0 \\ &= 3 \cdot 2 \cdot \; + 3 \cdot 3 \cdot \\ &+ 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot \; + \binom{4}{2}^2 \cdot 2 \cdot \; + 3 \cdot \; \cdot 3 \cdot \\ &= \frac{\epsilon^2}{2!}\left(\frac{\alpha}{3!}\right)^2 K^{-3}\,\underbrace{(3 \cdot 2 + 3 \cdot 3)}_{=15=(6-1)!!} \\ &+ \frac{\epsilon^2}{2!}\left(\frac{\beta}{4!}\right)^2 K^{-4}\,\underbrace{(4 \cdot 3 \cdot 2 + \binom{4}{2}^2 \cdot 2 + 3 \cdot 3)}_{=105=(8-1)!!}.\end{aligned}$$



We dropped from the first to the second line the term with an uneven power in x, because we have a centered Gaussian. The combinatorial factors, such as $3{\cdot}2$ for the first diagram, correspond to the number of combinations by which the legs of the two vertices can be contracted in the given topology. The factor $\frac{2!}{1!1!}$ is due to the number of ways in which the sum in (72) produces the same term. The expressions in the underbraces show that alternatively, we can obtain the results from the expression of the k-th moment of a Gaussian with variance K^{-1}, which is $(k-1)!!\,K^{-\frac{k}{2}}$

22.4.4 External sources

Now let us extend this reasoning to $\mathcal{Z}(j)$, which is a function of j. Analogously as for the potential, we may expand the source term $j^{\mathrm{T}}x$ into its Taylor series

$$\begin{aligned}\exp(j^{\mathrm{T}}x) &= \exp\Big(\sum_{l=1}^{N} j_l x_l\Big) \\ &= \sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{m!}\sum_{l_1\cdots l_m=1}^{N}\prod_{k=1}^{m} j_{l_k}x_{l_k}.\end{aligned} \tag{74}$$

So for $\mathcal{Z}(j)$, instead of 70, we need to evaluate the moments

$$\Big\langle \underbrace{x_{i_1}\cdots x_{i_n}}_{n \text{ single factors } x}\;\underbrace{x_{l_1}\cdots x_{l_m}}_{m \text{ factors } x}\Big\rangle_0. \tag{75}$$

So in addition to the n single factors x from the interaction vertices, we get m additional factors due to the source terms $j_l x_l$. By Wick's theorem, we need to pair all these x_i in all possible ways into pairs (expressed

by sum over all distinct pairings $\sigma \in P(\{2,...,2\}, q+m)$, so the generalization of 71 at first order in ϵ (higher orders in ϵ are analogous to 72) reads

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \sum_{l_1 \cdots l_m=1}^{N} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i_1,\ldots,i_n=1}^{N} \epsilon \frac{V^{(n)}_{i_1 \cdots i_n}}{n!} \sum_{\sigma \in P(\{2,\ldots,2\}, m+n)} A^{-1}_{\sigma(1)\sigma(2)} \cdots A^{-1}_{\sigma(n+m-1)\sigma(n+m)}. \tag{76}$$

.

So the additional graphical rules are:

- In a way, the source term $j_i x_i$ act like a monopole interaction vertex; these terms are represented by a line ending in an **external leg** to which we assign the name j_i: $\overset{j_i}{\text{———}}$
- We need to construct all graphs including those where lines end on an arbitrary number of external points j_i.
- A graph with r external lines contributes to the l-th moment, because after differentiating $\mathcal{Z}(j)$ l-times and setting $j = 0$ in the end, this is the only remaining term.
- For a graph with l external lines, we have an additional factor $\frac{1}{l!}$ in much the same way as interaction vertices. By Wick's theorem and 71, we need to treat each of these l_i factors j_i as distinct external legs to arrive at the right combinatorial factor. Each external leg j_i comes with a sum $\sum_{i=1}^{N}$.

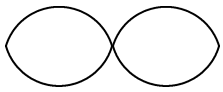
These rules are summarized in 1. We will exemplify these rules in the example in 22.4.7, but first reconsider the normalization factor appearing in 66 in the following section.

meaning	algebraic term	graphical representation
perturbation order k	$\frac{\epsilon^k}{k!}$	number of interaction vertices
each internal index is summed over	$\sum_{i_k=1}^{N}$	
interaction vertex with n legs	$\epsilon \frac{V^{(n)}_{i_1 \cdots i_n}}{n!}$	i_1 i_2 i_n
internal line contraction of two internal x_i, x_k	A^{-1}_{ik}	x_i x_k
external line contraction of internal or external x_i and external x_k	$\sum_k A^{-1}_{ik} j_k$	x_i j_k

Table 1: Diagrammatic rules for the perturbative expansion of $\mathcal{Z}_V(j)$.

22.4.5 Cancellation of vacuum diagrams

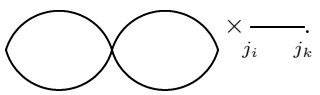
To arrive at an expression for the perturbation expansion (85) of the normalized moment generating function $Z(j)$ (63), whose derivatives yield all moments, we need to divide by $\mathcal{Z}(0)$, the partition function at source value $j = 0$. By the rules derived in the previous section, we see that the diagrams contributing to $\mathcal{Z}(0)$ are so called **vacuum diagrams**: Diagrams without external lines. An example appearing at first order in ϵ in a theory with a four point interaction vertex is:



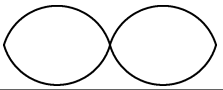
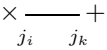
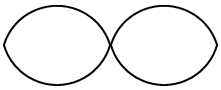
But applying the same set of rules to the calculation of $\mathcal{Z}(j)$, we see that the expansion also generates exactly the same vacuum diagrams. This can be seen from 76: At given order k, among the pairings σ there are in particular those that decompose into two disjoint sets, such that all external lines are contracted with only a subset of k' interaction vertices. We could formally write these as

$$\sum_{\sigma \in P(\{2,\ldots,2\},q) \times P(\{2,\ldots,2\},r)} = \sum_{\sigma_a \in P(\{2,\ldots,2\},q)} \sum_{\sigma_b \in P(\{2,\ldots,2\},r)} . \tag{77}$$

The remaining $k - k'$ vertices are contracted only among one another, without any connection to the first cluster. An example at first order and with two external lines is:



Let us now fix the latter part of the diagram, namely those vertices that are connected to external legs and let us assume it is composed of k' vertices. We want to investigate, to all orders in k, by which vacuum diagrams such a contribution is multiplied. At order $k = k'$ there cannot be any additional vertices in the left vacuum part; we get our diagram times 1 at this order; the factor 1 stems from (72). At order $k = k' + 1$, we get a multiplication with all vacuum diagrams that have a single vertex. At order $k = k' + k''$, we hence get a multiplicative factor of all vacuum diagrams with k'' vertices. So we see that our particular contribution is multiplied with all possible vacuum diagrams. To see that they exactly cancel with those from the denominator $\mathcal{Z}(0)$, we are left to check that they arise with the same combinatorial factor in both terms. The number of permutations in (77) is obviously the same as those in the computation of the vacuum part in the denominator, as explained in 22.4.2

$$\frac{\mathcal{Z}(j)}{\mathcal{Z}(0)} = \frac{(1 + \text{  } + \ldots) \times \text{  } + \ldots}{(1 + \text{  } + \ldots)}.$$

Also the powers $\epsilon^{k'} \cdot \epsilon^{k''} = \epsilon^k$ obviously add up to the right number. We still need to check the factor that takes care of multiple occurrences of vertices. In total we have k vertices. Let us assume a single type of vertex for simplicity. We have k such vertices in total (in the left and in the right part together). If $k' \leq k$ of these appear in the right part of the diagram, we have $\binom{k}{k'} = \frac{k!}{(k-k')!\,k'!}$ ways of choosing this subset from all of them. Each of these choices will appear and will yield the same algebraic expression. So we get a combinatorial factor

$$\frac{1}{k!}\,\frac{k!}{(k-k')!k'!} = \frac{1}{(k-k')!} \cdot \frac{1}{k'!}.$$

The first factor on the right hand side is just the factor that appears in the corresponding vacuum diagram in the denominator. The second factor is the one that appear in the part that is connected to the external lines.

We therefore conclude that each diagram with external legs is multiplied by all vacuum diagrams with precisely the same combinatorial factors as they appear in the normalization $\mathcal{Z}(0)$. So all vacuum diagrams are canceled and what remains in Z_V are only diagrams that are connected to external lines:

$$\begin{aligned}
Z(j) &= \frac{\mathcal{Z}(j)}{\mathcal{Z}(0)} = Z_0(j) + Z_V(j) \\
Z_V(j) &= \sum \text{graphs}(\Delta = A^{-1}, \epsilon V) \text{ with external legs ending on } j \\
Z_V^{(l_1,\ldots,l_N)}(j)\Big|_{j=0} &= \langle x^{l_1} \cdots x^{l_N} \rangle \\
&= \sum \text{graphs}(\Delta = A^{-1}, \epsilon V) \text{ with } l_1 + \ldots + l_N \text{ external legs replaced by } j_i^{l_i} \to l_i!.
\end{aligned}$$

where the rules summarized in the table 1 above apply to translate diagrams into their algebraic counterpart and the latter term $l_i!$ arises from the l_i derivatives acting on the external source j_i coming in the given power l_i.

22.4.6 Equivalence of graphical rules for n-point correlation and n-th moment

We here want to see that the graphical rules for computing the n-th moment of a single variable $\langle x^n \rangle$ are the same as those for the n-point correlation function $\langle x_1 \cdots x_n \rangle$ with n different variables. To see this, we express the moment generating function for the single variable $Z(j)$ as $Z(j_1, \ldots, j_n) = \int dx\, p(x)\, e^{x \sum_i j_i}$ so that the n-th moment can alternatively be expressed as

$$\begin{aligned}
\partial_{j_1} \cdots \partial_{j_n} Z(j_1, \ldots, j_n)\big|_{j_i=0} &= \langle x^n \rangle \\
&= \partial_j^n Z(j)\big|_{j=0}.
\end{aligned}$$

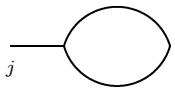
This definition formally has n different sources, all coupling to the same x. The combinatorial factors constructed by the diagrams are the same as those obtained by the n-fold derivative: We have $n(n-1)\cdots 1 = n!$ ways of assigning the n different j_i to the external legs, all of which in this case yield the same result.

22.4.7 Example: "$\phi^3 + \phi^4$" theory

As an example let us study the system described by the action (73). At zeroth order, the moment generating function (84) therefore is

$$Z_0(j) = \exp\left(\frac{1}{2}K^{-1}j^2\right). \tag{78}$$

At first order in ϵ we need all contributions with a single interaction vertex. If it is the three-point vertex, we only get a contribution that has a single external leg j that contributes, which corresponds to a so-called **tadpole diagram**, a diagram with a single external leg and the two remaining legs connected to a loop



$$= \epsilon \frac{\alpha}{3!}\, j \underbrace{\langle \underbrace{x^3}_{q=3} \cdot \underbrace{x}_{r=1} \rangle_0}_{3(K^{-1})^2} \tag{79}$$

$$= \epsilon \frac{\alpha}{3!}\, 3\,(K^{-1})^2\, j = \epsilon \frac{\alpha}{2}\,(K^{-1})^2\, j. \tag{80}$$

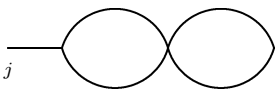
We may obtain the value of this contribution in two ways:

1. In the first way, corresponding to (79), we directly use the expansions coefficients of (68) at the desired order in ϵ, here ϵ^1, and the coefficients of (74) at the desired order, here j^1, collect all factors x of the product (here x^4) and obtain their value under the Gaussian distribution by Wick's theorem (61), corresponding to a direct evaluation of (76). So we here get $\langle x^4 \rangle_0 = 3(K^{-1})^2$, because there are 3 distinct pairings of the first x with the three remaining ones and then only one combination is left and we have one propagator line.

2. Alternatively, corresponding to (80), we may use the graphical rules derived in the previous section to get the same result: We have a factor $\frac{\epsilon^1}{1!}$, because we are at first order (one interaction vertex). The three-point vertex comes with a factor $\frac{\alpha}{3!}$. There is one external leg, so $\frac{j}{1!}$. The combinatorial factor 3 arises from the three choices of attaching the external source j to one of the three legs of the three point vertex. The remaining two legs of the three point vertex can then be contracted in only a single way.

Because the diagram has a single leg it contributes to the first moment. We see that the four point vertex does not contribute to the mean at this order, because it would give a contribution $\propto \langle x^5 \rangle_0 = 0$, which vanishes by Wick's theorem.

Calculating corrections to the mean at second order in ϵ, we get four different non-vanishing contributions with one external leg. One of them is



$$= \frac{\epsilon^2}{1!1!}\, \frac{\alpha}{3!}\, \frac{\beta}{4!}\, 3 \cdot 4 \cdot 3 \cdot\, j\, K^{-4} = \epsilon^2\, \frac{\alpha\beta}{4}\, K^{-4}\, j.$$

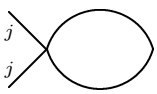
The combinatorial factor arises as follows: The external leg j is connected to the three point vertex (3 possibilities). The remaining two legs of the three point vertex need to be connected to two of the legs of the four point vertex. We may choose one of the legs of the three point vertex arbitrarily and connect it to one of the four legs of the four point vertex (4 possibilities). The other leg then has 3 possibilities left. Had we chosen the other leg of the three point vertex, we would have gotten the same combinations, so no additional factor two. Since we have two different interaction vertices, we get a factor $\frac{\epsilon^2}{1!1!}$ form the exponential function of the interaction potential V.

Diagrams with two external legs that contribute to the second moment are



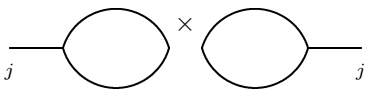
$$= \frac{j^2}{2!} K^{-1}, \tag{81}$$

where the combinatorial factor is one, because there is a unique way to contract the pair of factors x attached to each j. This can also be seen from the explicit calculation as in point 1. above, as $\frac{\epsilon^0}{0!}\, \frac{j^2}{2!}\, \langle x^2 \rangle_0 = \frac{j^2}{2} K^{-1}$. The only contribution with one interaction vertex is



$$= 4 \cdot 3 \cdot \epsilon \frac{\beta}{4!}\, K^{-3}\, \frac{j^2}{2!} = \epsilon \frac{\beta}{4}\, K^{-3}\, j^2. \tag{82}$$

At moments higher than one, having two or more external legs, we may also get unconnected contributions that factorize. For example a second order contribution to the second moment is

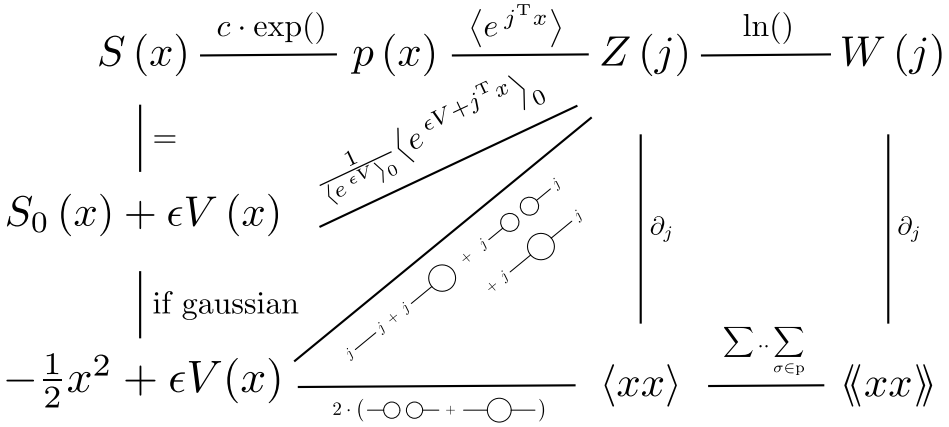


$$= 2 \cdot 3 \cdot 3 \cdot \frac{\epsilon^2}{2} \left(\frac{\alpha}{3!}\right)^2 K^{-4} \frac{j^2}{2!} = \left(\epsilon \frac{\alpha}{2}\right)^2 K^{-4} \frac{j^2}{2!}, \tag{83}$$

being one-half the square of (80) (Combinatorial factor: Two vertices to choose to attach the first leg times three legs to choose from and three legs to choose for attaching the other external leg). We recognize that this term is a contribution to the second moment stemming from the product of two contributions from the first moment. If we calculate the variance, the second cumulant, we know that exactly these terms will be subtracted. In a way, they do not carry any new information. We will see in the next section how these redundant terms are removed in the graphical language.

22.5 Linked cluster theorem

The relations of the different generating functions, the action, the moments, and cumulants up to this point can be summarized as follows:



We saw in the last section (in 22.4.5) that the topology of certain graphs allowed us to exclude them from the expansion of Z: the absence of external lines in the vacuum graphs lead to their cancellation by the normalization. In the coming section we will derive a diagrammatic expansion of W and the cumulants and will investigate the topological features of the contributing graphs. Stated differently, we want to find direct links from the action S to the cumulant generating function S and to the cumulants.

In the preceding example we noticed that we obtained in step four a diagram combined of two unconnected diagrams, the first part of which already appeared at the lower order ϵ. Similarly, determining corrections $\propto j^2$, we would find that similar diagrams decompose into unconnected components that already appeared at linear order in j. It would be more efficient to only calculate each diagram exactly once.

We have already faced a similar problem in 22.2.3, when we determined the moment generating function of a factorizing density, a density of independent variables. The idea there was to obtain the Taylor expansion of $\ln Z$ instead of Z, because the logarithm converts a product into a sum. A Taylor expansion can therefore only contain mixed terms in different j_i and j_k if these are part of the same connected component, also called a **linked cluster**. We will explore the same idea here to see how this result comes out more formally in a moment.

22.5.1 General proof of the linked cluster theorem

The **linked cluster theorem** that we will derive here is fundamental to organize the perturbative treatment, because it drastically reduces the number of diagrams that need to be computed.

To proceed, we again assume we want to obtain a perturbation expansion of $W(j) = \ln Z(j)$ around a theory $W_0(j) = \ln Z_0(j)$. We here follow loosely the derivation of Zinn-Justin [23, p. 120ff].

We consider here the general (not necessarily Gaussian) case, where we know all cumulants of $\mathcal{Z}_0$, we may expand the exponential function in its Taylor series and employ 55 to determine all appearing moments of x as products of cumulants. Using our result, 47, from 22.2.1, we see that instead of writing the moments $\langle x_1 \cdots x_k \rangle_0$ as expectation values with respect to $\mathcal{Z}_0$, we may as well write them as derivatives of the moment generating

function: Each term $\cdots x_i \cdots$ will hence be replaced by $\cdots \partial_i \cdots$, so that in total we may write 65 as

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}(j) &= \int dx\, \exp(\epsilon V(\underbrace{x}_{\to\nabla_j}))\, \exp\left(S_0(x) + j^{\mathrm{T}}x\right) \\ &= \exp(\epsilon V(\nabla_j))\, \underbrace{\int dx\, \exp\left(S_0(x) + j^{\mathrm{T}}x\right)}_{=\mathcal{Z}_0(j)} \\ &= \exp(\epsilon V(\nabla_j))\, \mathcal{Z}_0(j) \\ &= \exp(\epsilon V(\nabla_j))\, \exp(W_0(j))\, \mathcal{Z}_0(0)\end{aligned} \tag{84}$$

where $\nabla_j = (\partial_1, ..., \partial_N)^{\mathrm{T}}$ is the nabla operator, a vector containing the derivative by j_k, denoted as ∂_k, in the $k-$th entry. The latter expression is defined by the Taylor expansion of the exponential function.

The following proof of connectedness of all contributions, unlike the results presented in 22.4.2, does not rely on $\mathcal{Z}_0$ being Gaussian. We here start from the general expression 84 to derive an expansion of $W(j)$, using the definition 48 to write

$$\begin{aligned}\exp(W(j)) = Z(j) = \frac{\mathcal{Z}(j)}{\mathcal{Z}(0)} &= \exp\left(\epsilon V(\nabla_j)\right)\, \exp\left(W_0(j)\right)\, \frac{\mathcal{Z}_0(0)}{\mathcal{Z}(0)} \\ W_V(j) := W(j) - W_0(j) &= \ln\Big(\, \exp\left(-W_0(j)\right)\, \exp\left(\epsilon V(\nabla_j)\right)\, \exp\left(W_0(j)\right)\Big) + \underbrace{\ln \frac{\mathcal{Z}_0(0)}{\mathcal{Z}(0)}}_{\text{const.}}\end{aligned} \tag{85}$$

where in the second step we multiplied by $\exp(-W_0(j))$ and then took the ln. The latter term $\ln \frac{\mathcal{Z}_0(0)}{\mathcal{Z}(0)}$ is just a constant making sure that $W(0) = 0$. Since we are ultimately interested in the derivatives of W, namely the cumulants, we may drop the constant and ensuring $W(0) = 0$ dropping the zeroth order Taylor coefficient in the final result. The last expression shows that we obtain the full cumulant generating function as W_0 plus an additive correction W_V, which depends on V. The aim is to derive diagrammatic rules to compute W_V.

The idea is now to prove **connectedness** of all contributions by induction, dissecting the operator $\exp\left(\epsilon V(\nabla_j)\right)$ into infinitesimal operators of slices $\frac{1}{L}$ as

$$\exp\left(\epsilon V(\nabla_j)\right) = \lim_{L\to\infty} (1 + \frac{\epsilon}{L} V(\nabla_j))^L. \tag{86}$$

Each operator of the form $1 + \frac{\epsilon}{L} V(\nabla_j)$ only causes an infinitesimal perturbation provided that $\frac{\epsilon}{L} \ll 1$. We formally keep the ϵ-dependence here for later comparison with the results obtained in 22.4.2.

We start the induction by noting that at order ϵ^0 we have $W_V = 0$, so it contains no diagrams. In particular, there are no disconnected components.

To make the induction step, we assume that, for large L given and fixed, the assumption is true until some $0 \leq l \leq L$, which is that $W_l(j)$ is composed of only connected components, where

$$\exp\left(W_l(j)\right) := (1 + \frac{\epsilon}{L} V(\nabla_j))^l\, \exp\left(W_0(j)\right).$$

We then get

$$W \quad = \quad \lim_{L\to\infty} W_L.$$

Hence we need to show that

$$\exp(W_{l+1}(j)) = (1 + \frac{\epsilon}{L} V(\nabla_j))\, \exp(W_l(j))$$

is still composed only out of connected components. To this end we again multiply by $\exp\left(-W_l(j)\right)$, take the logarithm and expand $\ln(1 + \frac{\epsilon}{L}x) = \frac{\epsilon}{L}\, x + O((\frac{\epsilon}{L})^2)$ to get

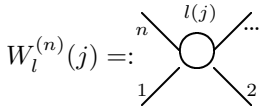
$$W_{l+1}(j) - W_l(j) = \frac{\epsilon}{L}\, \left(\exp\left(-W_l(j)\right)\, V(\nabla_j)\, \exp\left(W_l(j)\right)\right) + O\big(\big(\frac{\epsilon}{L}\big)^2\big). \tag{87}$$

Expanding the potential into its Taylor representation (68), we need to treat individual terms of the form

$$\frac{V^{(n)}_{i_1\cdots i_n}}{n!}\, \exp\left(-W_l(j)\right)\, \partial_{i_1} \cdots \partial_{i_n}\, \exp\left(W_l(j)\right). \tag{88}$$

Since the differential operator is multiplied by the respective Taylor coefficient $\frac{V^{(n)}}{n!}$ from (68), and noting that the two exponential factors cancel each other after application of the differential operator to the latter one, what remains is a set of connected components of $W_l(j)$ tied together by the vertex $\frac{V^{(n)}}{n!}$. The j-dependence is ultimately within W_0, so that the operation of the differential operator generates all kind of derivatives of W_0. We see that disconnected components cannot appear, because in each iteration step of the form (88) there is only a single interaction vertex. Each leg of such a vertex corresponds to the appearance of one ∂_{i_k}, which, by acting on $W_l(j)$ attaches to one one such component.

As an example, consider a one-dimensional theory with the interaction $\epsilon V(x) = \epsilon \frac{x^4}{4!}$. We use the symbol with superscript $l(j)$ to denote $W_l(j)$ as a function of j and the number of legs n as the number of derivatives taken

$W_l^{(n)}(j) =:$ 

In this notation, a single step produces the new diagrams

$$W_{l+1}(j) - W_l(j)$$

$$= \exp(-W_l(j)) \quad \exp(W_l(j)) \tag{89}$$

$$= \exp(-W_l(j)) \quad + \quad \binom{4}{2} \cdot \tag{90}$$

$$+ \quad + \quad 4 \cdot \quad + \quad \binom{4}{2} \cdot \quad \exp(W_l(j)) \quad . \tag{91}$$

By construction, because every differential operator is attached to one leg of the interaction vertex, we do not produce any unconnected components. The combinatorial factors are the same as usual but can also be derived from the rules of differentiation: For the first term, each of the four differential operators needs to act on $W_l(j)$, so a factor 1; For the second term: There are $\binom{4}{2}$ ways of choosing two of the four derivatives that should act on the same W_l and two which remain to act on a new W_l from the exponential function. The other factors follow by analogous arguments. We see that only sums of connected components are produced, proving the assumption of connectedness by induction.

What remains to be shown is that the connected diagrams produced by the iterative application of 87 come with the same factor as those that are produced by the direct perturbation expansion in 22.4.2, for the example of a Gaussian theory as the underlying exactly solvable model. We therefore rewrite the recursion step as

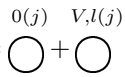
$$W_{l+1}(j) = \underline{1} \cdot W_l(j) + \frac{\epsilon}{\underline{L}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i_1 \cdots i_n = 1}^{N} \frac{V^{(n)}}{n!} \exp\left(-W_l(j)\right) \partial_{i_1} \cdots \partial_{i_n} \exp\left(W_l(j)\right). \tag{92}$$

Here we can ommit the constant term of V, so starting at $n = 1$, because the constant may be absorbed into the normalization constant. The latter expression shows that each step adds to $W_l(j)$ the set of diagrams from the term (88) on the right hand side to obtain $W_{l+1}(j)$. The additional diagrams, as argued above, combine the connected elements already contained in W_l with vertices from 68.

We now want to show that we only need to include those new diagrams that add exactly one vertex to each diagram already contained in W_l and that we do not need to consider situations where the additional vertex ties together two components that each have one or more interaction vertices. Stated differently, only one leg of the interaction vertex shown in (90) must attach to a component in W_l, while all remaining legs must be attached to W_0. To understand why this is, we need to consider the overall factor in front of a resulting diagram with k interaction vertices after L iterations of (92). Each step of (92), by the first term, copies all diagrams as they are and, by the second term, adds those formed by help of an additional interaction vertex. Following the modification of one component through the iteration, in each step we hence have the binary choice to either leave it as it is or to combine it with other components by help of an additional vertex.

We first consider the case that each of the k vertices is picked up in a different step (at different l) in the iteration. To formalize this idea, we need to distinguish the terms in W_l

$$W_l(j) = W_0(j) + W_{V,l}(j) =$$



into those of the solvable theory W_0, which are independent of ϵ, and the corrections in $W_{V,l}$ that each contain at least one interaction vertex and hence at least one factor of ϵ. For the example shown in (90), this means that we need to insert $W_0 + W_{V,l}$ at each "leave", multiply out and only keep those graphs that contain at most one contribution from $W_{V,l}$; all other contributions would add a diagram with more than one additional vertex and we would hence need less than k steps to arrive at a diagram of order k.

Each such step comes with a factor $\frac{\epsilon}{L}$ and there are $\left(\begin{array}{c} L \\ k \end{array}\right)$ ways to select k steps out of the L in which the second term rather than the first term of (92) acted on the component in question. So in total we get a factor

$$\left(\frac{\epsilon}{L}\right)^k \left(\begin{array}{c} L \\ k \end{array}\right) = \frac{\epsilon^k}{k!} \frac{L(L-1)\cdots(L-k+1)}{L^k} \overset{L\to\infty}{\to} \frac{\epsilon^k}{k!}, \tag{93}$$

which is independent of L.

Now consider the case that we pick up the k vertices along the iteration (92) such that in one step we combined two sub-components with each one or more vertices; a diagram where the vertex combines two or more components from $W_{V,l}$. Consequently, to arrive at k vertices in the end, we only need $k' < k$ iteration steps in which the latter rather than the first term of (92) acted on the component. The overall factor therefore is

$$\left(\frac{\epsilon}{L}\right)^k \left(\begin{array}{c} L \\ k' \end{array}\right) = \frac{\epsilon^k}{k'!} \frac{L(L-1)\cdots(L-k'+1)}{L^k} \overset{L\gg k'}{=} \frac{\epsilon^k}{k'!} \frac{1}{L^{k-k'}} \overset{L\to\infty}{=} 0. \tag{94}$$

In the limit that we are interested in we can hence neglect the latter option and conclude that we only need to consider in each step the addition of a single vertex to any previously existing component. The very same argument shows why the neglected terms of $O(\frac{\epsilon}{L})^2$ that we dropped when expanding $\ln(1+\frac{\epsilon}{L})$, do not contribute to the final result in the limit $L \to \infty$: Such terms would increse the order of the term in a single iteration step by two or more - consequently we would need $k' < k$ steps to arrive at an order k contribution - the combinatorial factor would hence be $\propto L^{k-k'}$, as shown above, so these terms do not contribute.

We see that after L steps all possible diagrams are produced, starting from those with $k = 0$ interaction vertices and ending with those that have $k = L$ interaction verticesand the overall factor for each diagram is as in the perturbation expansion derived in 22.4.2: the connected diagrams come with the same factor as in Z_V. The factor (93) also obviously follows from the series representation of the exponential function in 86. All other constituents of the diagram are, by construction, identical as well.

So to summarize, we have found the simple rule to calculate $W(j)$:

$$\begin{aligned} W(j) &= \ln Z(j) \\ &= W_0(j) + \sum_{\text{connected diagrams}} \in Z_V(j), \end{aligned} \tag{95}$$

where the same rules of construction apply for Z_V that are outlined in 22.4.2.

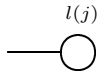
22.5.2 Dependence on j - external sources - two complimentary views

There are two different ways how one may interpret the iterative construction (92): We may either consider the $W_l(j)$ appearing on the right hand side as a function of j, or we may expand this function in powers of j. In the graphical representation above (90), we used the former view.

In the following, instead, we want to follow the latter view, exhibiting explicitly the j-dependence on the external legs. The two representations are, of course, equivalent.

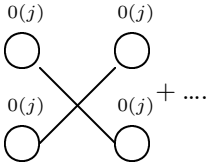
Each element

$$W_l^{(1)}(j) \quad =$$



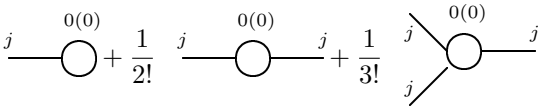
that appears in the first term of (90) is a function of j. Note that the diagrams produced in (90) look like a vacuum diagrams. We will reconcile this apparent discrepancy now. Let us for concreteness imagine the first

step of the iteration, so $l = 1$: Then all cumulants appearing in the last expression belong to the unperturbed theory, hence the first term of (90) takes the form

$W_1(j) =$  $+ \ldots.$ (96)

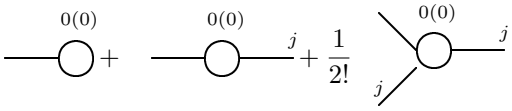
Now imagine we have the unperturbed theory represented in its cumulants and let us assume that only the first three cumulants are non-vanishing

$$W_0(j) = \sum_{n=1}^{3} \frac{1}{n!} W_0^{(n)}(0)\, j^n$$

$=$  , (97)

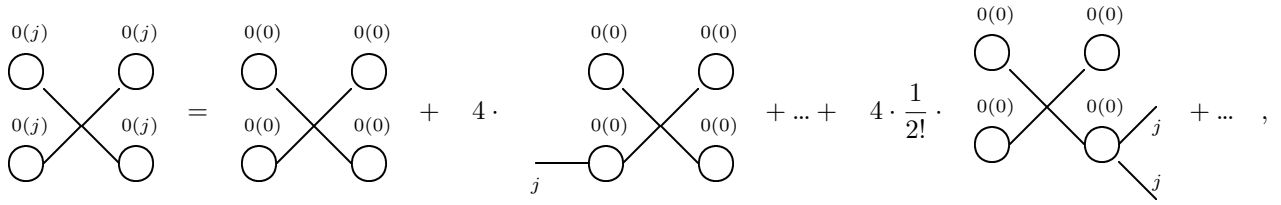
where the superscipt 0(0) is meant to indicate that the cumulants of the solvable theory are just numbers that are independent of j and the entire j-dependence of $W_0(j)$ is explicit on the factors j on the legs in (97).

We may therefore make the j-dependence in (96) explicit by inserting the latter representation for each $W_0^{(1)}(j)$, which we obtain by differentiating (97) once

$W_0^{(1)}(j) =$  , (98)

removing one j from each term and using the product rule. The tadpole diagram  signifies the mean value of the solvable theory $\langle x \rangle = W_0^{(1)}(0)$. These diagrams would of course vanish if W_0 was a centered Gaussian.

Making this replacement for each of the symbols for $W_0^{(1)}(j)$ in (96) produces all diagrams, where all possible combinations of the above terms appear on the legs of the interaction vertex



where the factor 4 in the second term comes from the four possible legs of the interaction vertex to attach the j-dependence and the factor 4 in the third term comes for the same reason. The $\frac{1}{2!}$ is the left-over of the factor $\frac{1}{3!}$ of the third cumulant and a factor 3 due to the product rule from the application of the ∂_j to either of the three legs of the third cumulant.

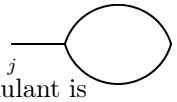
This explicit view, having the j-dependence on the external legs, allows us to understand (95) as a rule to construct the cumulants of the theory directly, because differentiating amounts to the removal of the j on the corresponding leg. We can therefore directly construct the cumulents from all connected diagrams with a given number of external legs corresponding to the order of the cumulant

$$W^{(l_1,\ldots,l_N)}(j)\Big|_{j=0} = \langle\!\langle x^{l_1} \cdots x^{l_N} \rangle\!\rangle$$
$$= W_0^{(l_1,\ldots,l_N)}(j)\big|_{j=0} + \sum_{\text{connected diagrams}} \in Z_V(j) \text{ with } l_1 + \ldots + l_N \text{ external legs replaced by } j_i^{l_i} \to l_i!.$$

We saw a similar example in 22.4.7 in the calculation of the expectation value, derived from diagrams with a single external leg.

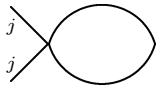
22.5.3 Example: Connected diagrams of the "$\phi^3 + \phi^4$" theory

As an example let us study the system described by the action (73). We want to determine the cumulant generating function until second order in the vertices. To lowest order we have with (78) $W_0(j) = \frac{1}{2}Kj^2$. To first order, we need to consider with (95) all connected diagrams with one vertex. We get one first order correction with one external leg



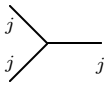
$$= 3 \cdot K^{-2}\, j\, \epsilon \frac{\alpha}{3!} = \epsilon \frac{\alpha}{2} K^{-2}\, j. \tag{99}$$

The correction to the second cumulant is



$$= 4 \cdot 3 \cdot \epsilon \frac{\beta}{4!} K^{-3} \frac{j^2}{2!} = \epsilon \frac{\beta}{4} K^{-3}\, j^2. \tag{100}$$

In addition, we of course have the bare interaction vertices connected to external sources, i.e. a contribution to the third and fourth cumulants



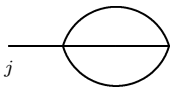
$$= 3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \epsilon \frac{\alpha}{3!} K^{-3} \frac{j^3}{3!} = \epsilon \frac{\alpha}{3!} K^{-3}\, j^3$$



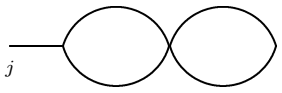
$$= \epsilon \frac{\beta}{4!} K^{-4}\, j^4.$$

These are all corrections at first order.

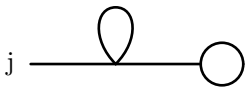
At second order we have the contributions to the first cumulant



$$= 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot \frac{\epsilon^2}{1!1!} \frac{\alpha}{3!} \frac{\beta}{4!} K^{-4}\, j \tag{101}$$

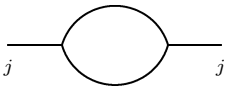


$$= 3 \cdot 4 \cdot 3 \frac{\epsilon^2}{1!1!} \frac{\alpha}{3!} \frac{\beta}{4!} K^{-4}\, j \tag{102}$$

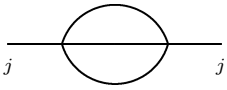


$$= \quad 4 \cdot 3 \cdot 3 \cdot \frac{\epsilon^2}{1!1!} \frac{\alpha}{3!} \frac{\beta}{4!} K^{-4}\, j. \tag{103}$$

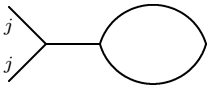
The corrections to the second cumulant are



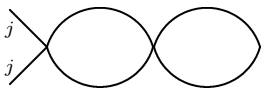
$$= 2 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 2 \cdot \frac{\epsilon^2}{2!} \left(\frac{\alpha}{3!}\right)^2 K^{-4} \frac{j^2}{2!} \tag{104}$$



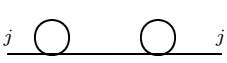
$$= 2 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot \frac{\epsilon^2}{2!} \left(\frac{\beta}{4!}\right)^2 K^{-5} \frac{j^2}{2!} \tag{105}$$



$$= 2 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \frac{\epsilon^2}{2!} \left(\frac{\alpha}{3!}\right)^2 K^{-4} \frac{j^2}{2!} \tag{106}$$



$$= 2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 3 \cdot \frac{\epsilon^2}{2!} \left(\frac{\beta}{4!}\right)^2 K^{-5} \frac{j^2}{2!}. \tag{107}$$



$$= 2 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 3 \cdot \frac{\epsilon^2}{2!} \left(\frac{\beta}{4!}\right)^2 K^{-5} \frac{j^2}{2!} \tag{108}$$

Here the first factor 2 comes from the two identical vertices to choose from to attach the external legs. We could go on to the third and fourth cumulants, but stop here. We notice that there are some elements repeating, such as in 106, which is composed of a bare three-point interaction vertex and 99. Remembering the proof of the linked cluster theorem, this is what we should expect: Each order combines the bare interaction vertices with all diagrams that have already be generated up to this order. In 22.11 we will see how we can constrain this proliferation of diagrams.

22.6 Functional preliminaries

In this section we collect some basic rules of functional calculus that will be needed in the subsequent sections. In this section we assume that $f : \mathcal{C} \mapsto \mathbb{R}$ is a functional that maps from the space of smooth functions $\mathcal{C}$ to the real numbers.

22.6.1 Functional derivative

The derivative of a functional in the point x is defined as

$$\begin{aligned}\frac{\delta f[x]}{\delta x(t)} &:= \lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{\epsilon} f[x+\epsilon\,\delta(\circ - t)] - f[x] \\ &= \frac{d}{d\epsilon}F(\epsilon)\Big|_{\epsilon=0} \qquad F(\epsilon) := f[x+\epsilon\,\delta(\circ-t)],\end{aligned} \tag{109}$$

where the second equal sign only holds if the limit exists. Linearity of the definition of the derivative is obvious. Note that one always differentiates with respect to one particular time t. The functional derivative by $x(t)$ therefore measures how sensitive the functional depends on the argument in the point $x(t)$.

Product rule

Since the functional derivative can be traced back to the ordinary derivative, all known rules carry over. In particular, the product rule reads

$$\begin{aligned}\frac{\delta}{\delta x(t)}(f[x]g[x]) &= \frac{d}{d\epsilon}\left(F(\epsilon)G(\epsilon)\right) \\ &= F'(0)G(0) + F(0)G'(0) = \frac{\delta f[x]}{\delta x(t)}g[x] + f[x]\frac{\delta g[x]}{\delta x(t)}.\end{aligned} \tag{110}$$

Chain rule

With $g : \mathcal{C} \mapsto \mathcal{C}$, the chain rule follows from the n-dimensional chain rule by discretizing the t-axis in N bins of width h and applying the chain rule in $\mathbb{R}^N$ and then taking the limit of the infinitesimal discretization

$$\begin{aligned}\frac{\delta}{\delta x(t)}f[g[x]] &= \frac{d}{d\epsilon}\,f[g[x+\epsilon\delta(\circ-t)] \\ &= \lim_{h\to 0}\frac{d}{d\epsilon}\,f(g[x+\epsilon\delta(\circ-t)](h),...,g[x+\epsilon\delta(\circ-t)](Nh)) \\ &\overset{N-\text{dim chain rule}}{=} \lim_{h\to 0}\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial f}{\partial y_i}\,\frac{\partial g[x+\epsilon\delta(\circ-t)](ih)}{\partial\epsilon} \\ &= \lim_{h\to 0}\underbrace{\sum_{i=1}^{N} h}_{\to\int ds}\,\frac{1}{h}\frac{\partial f}{\partial y_i}\,\frac{\delta g[x](ih)}{\delta x(t)} \\ &= \int ds\,\frac{\delta f[g]}{\delta y(s)}\,\frac{\delta g[x](s)}{\delta x(t)}.\end{aligned} \tag{111}$$

Special case of the chain rule: Fourier transform

In the case of a Fourier transform $x(t) = \frac{1}{2\pi}\int e^{i\omega t}X(\omega)\,d\omega$, we may apply the chain rule to obtain the derivative of the functional $\hat{f}$ defined on the Fourier transform X by

$$\hat{f}[X] := f[\underbrace{\frac{1}{2\pi}\int e^{i\omega\circ}X(\omega)\,d\omega}_{\equiv x(\circ)}],$$

where $\circ$ is the argument of the function $x(\circ)$ on which the functional f depends. We obtain by using

$$\frac{\delta\hat{f}[X]}{\delta X(\omega)} = \frac{\delta}{\delta X(\omega)}\,f\left[\frac{1}{2\pi}\int e^{i\omega\circ}X(\omega)\,d\omega\right] = \int \underbrace{\frac{e^{i\omega s}}{2\pi}}_{\frac{\delta x(s)}{\delta X(\omega)}}\,\frac{\delta f[x]}{\delta x(s)}\,ds.$$

So the relationship between a functional and the functional of the Fourier transform has the inverse transformation properties than a function, indicated by the opposite sign of ω and the appearance of the factor $1/2\pi$.

We will frequently encounter expressions of the form

$$\begin{aligned}
&\int \frac{\delta f[x]}{\delta x(s)}\,y(s)\,ds \\
&= \int \frac{1}{2\pi}\int \frac{\delta f[x]}{\delta x(s)}\,e^{i\omega s}Y(\omega)\,d\omega\,ds \\
&= \int \underbrace{\frac{1}{2\pi}\int e^{i\omega s}\frac{\delta f[x]}{\delta x(s)}\,ds}_{=\frac{\delta\hat{f}[X]}{\delta X(\omega)}}\,Y(\omega)\,d\omega \\
&= \int \frac{\delta\hat{f}}{\delta X(\omega)}\,Y(\omega)\,d\omega,
\end{aligned} \tag{112}$$

which are hence invariant under Fourier transform. We will make use of this property when evaluating Feynman diagrams in Fourier domain.

22.6.2 Functional Taylor series

The perturbative methods we have met so far often require the form of the action to be an algebraic functional of the fields. We obtain such a form by functional Taylor expansion. Assume we have a functional $f[x]$ of a field $x(t)$. We seek the analogue to the usual Taylor transform, which is a representation of the functional as the series

$$f[x] = \sum_{n=0}^{\infty}\int dt_1\cdots\int dt_n\,a_n(t_1,...,t_n)\prod_{i=1}^{n}x(t_i),$$

where we assume a_n to be symmetric with respect to permutations of its arguments. Taking the k-th functional derivative $\frac{\delta}{\delta x(t)}$ we get by the product rule

$$\frac{\delta^k}{\delta x(s_1)\cdots\delta x(s_k)}f[x]\Big|_{x=0} = \sum_{(i_1,...,i_k)\in S(1,..,k)} a_k\left(s_{i_1},...,s_{i_k}\right) \overbrace{=}^{a_k\text{ symm.}} k!\,a_k(s_1,...,s_k),$$

as only the term with $n = k$ remains after setting $x = 0$ ($S\,(1,..,k)$ indicates the symmetric group, i.e. all permutations of $1,..,k$). The application of the first derivative yields, by product rule, the factor k by applying the differentiation to any of the k factors, the second application yields $k-1$ and so on. We therefore need to identify $k!\,a_k = \delta^k f/\delta x^k$ and obtain the form reminiscent of the usual n-dimensional Taylor expansion

$$f[x] = \sum_{n=0}^{\infty}\int dt_1\cdots\int dt_n\,\frac{1}{n!}\,\frac{\delta^n f}{\delta x(t_1)\cdots\delta x(t_n)}_{n}\prod_{i=1}^{n}x(t_i). \tag{113}$$

The generalization to an expansion around another point than $x \equiv 0$ follows by replacing $x \to x - x^0$. The generalization to functional that depend on several fields follows by application of the functional Taylor expansion for each dependence.

22.7 Functional formulation of stochastic differential equations

We here follow Chow and Buice [52] to derive the Martin-Siggia-Rose-DeDominicis-Janssen [40, 43, 41, 42, 53, 24] path integral representation of a stochastic differential equation and Wio et al. [54] to obtain the Onsager-Machlup path integral [55]. We generalize the notation to also include the Stratonovich convention as in [54]. Hertz et al. [56] also provide a pedagogical survey of the Martin-Siggia-Rose path integral formalism for the dynamics of stochastic and disordered systems. The material of this section has previously been made publicly available as [26].

The presented functional formulation of dynamics is advantageous in several respects. First, it recasts the dynamical equations into a path-integral, where the dynamic equations give rise to the definition of an "action". In this way, the known tools from theoretical physics, such as perturbation expansions with the help of Feynman diagrams or the loopwise expansions to obtain a systematic treatment of fluctuations [23], can be applied. Within neuroscience, the recent review [24] illustrates the first, the work by [21] the latter approach. Moreover, this formulation will be essential for the treatment of disordered systems in Section 22.10, following the spirit of the work by De Dominicis and Peliti [42] to obtain a generating functional that describes an average system belonging to an ensemble of systems with random parameters.

Many dynamic phenomena can be described by differential equations. Often, the presence of fluctuations is represented by an additional stochastic forcing. We therefore consider the **stochastic differential equation** (SDE)

$$\begin{aligned} dx(t) &= f(x)\,dt + g(x)\,dW(t) \\ x(0+) &= a, \end{aligned} \tag{114}$$

where a is the initial value and dW a stochastic increment. Stochastic differential equations are defined as the limit $h \to 0$ of a dynamics on a discrete time lattice of spacing h. For discrete time $t_l = lh$, $l = 0, ..., M$, the solution of the SDE consists of the discrete set of points $x_l = x(t_l)$. For the discretization there are mainly two conventions used, the Ito and the Stratonovich convention [57]. In case of additive noise ($g(x) = \text{const.}$), where the stochastic increment in 114 does not depend on the state x, the two conventions yield the same continuous-time limit [57]. However, as we will see, different discretization conventions of the drift term lead to different path integral representations. The Ito convention defines the symbolic notation of 114 to be interpreted as

$$x_i - x_{i-1} = f(x_{i-1})\,h + a\delta_{i1} + g(x_{i-1})\,\xi_i,$$

where ξ_i is a stochastic increment that follows a probabilistic law. A common choice for ξ_i is a normal distribution $\rho(\xi_i) = \mathcal{N}(0, hD)$, called a Wiener increment. Here the parameter D controls the variance of the noise. The term $a\delta_{i1}$ ensures that, in the absence of noise $\xi_1 = 0$ and assuming that $x_{i\leq 0} = 0$, the solution obeys the stated initial condition $x_1 = a$. If the variance of the increment is proportional to the time step h, this amounts to a δ-distribution in the autocorrelation of the noise $\xi = \frac{dW}{dt}dt$. The Stratonovich convention, also called mid-point rule, instead interprets the SDE as

$$x_i - x_{i-1} = f\left(\frac{x_i + x_{i-1}}{2}\right) h + a\delta_{i1} + g(\frac{x_i + x_{i-1}}{2})\,\xi_i. \tag{115}$$

Both conventions can be treated simultaneously by defining

$$\begin{aligned} x_i - x_{i-1} &= f(\alpha x_i + (1-\alpha)x_{i-1})\,h + a\delta_{i1} + g(\alpha x_i + (1-\alpha)x_{i-1})\,\xi_i \\ \alpha &\in [0,1]. \end{aligned} \tag{116}$$

Here $\alpha = 0$ corresponds to the Ito convention and $\alpha = \frac{1}{2}$ to Stratonovich.

In the following we will limit the treatment to so-called additive noise, where the function $g(x) = 1$ is the identity. The two conventions, Ito and Stratonovich then converge to the same limit, but their representation still bears some differences. Both conventions appear in the literature. For this reason, we here keep the derivation general, keeping the value $\alpha \in [0, 1]$ arbitrary.

If the noise is drawn independently for each time step, which is the definition of the noise being white, the probability density of the points $x_1, ..., x_M$ along the path $x(t)$ can be written as

$$p(x_1, ..., x_M|a) \equiv \int \Pi_{i=1}^{M} d\xi_i\,\rho(\xi_i)\,\delta(x_i - y_i(\xi_i, x_{i-1})), \tag{117}$$

where, by 116, $y_i(\xi_i, x_{i-1})$ is understood as the solution of 116 at time point i given the noise realization ξ_i and the solution until the previous time point x_{i-1}: The solution of the SDE starts at $i = 0$ with $x_0 = 0$ so that ξ_1 and a together determine x_1. In the next time step, ξ_2 and x_1 together determine x_2, and so on. In the Ito-convention ($\alpha = 0$) we have an explicit solution $y_i(\xi_i, x_{i-1}) = x_{i-1} + f(x_{i-1})\,h + a\delta_{i1} + \xi_i$, while the Stratonovich convention yields an implicit equation, since x_i appears as an argument of f in 115. We will see in 119 that the latter gives rise to a non-trivial normalization factor for p, while for the former this factor is unity.

The notation $y_i(\xi_i, x_{i-1})$ indicates that the solution only depends on the last time point x_i, but not on the history longer ago. This property is called the **Markov property** of the process. The form of 117 also shows that the density is correctly normalized, because integrating over all paths

$$\int dx_1 \cdots \int dx_M \, p(x_1, ..., x_M|a) = \int \Pi_{i=1}^M d\xi_i \rho(\xi_i) \underbrace{\int dx_i \, \delta(x_i - y_i(\xi_i, x_{i-1}))}_{=1} \tag{118}$$

$$= \Pi_{i=1}^M \int d\xi_i \rho(\xi_i) = 1$$

yields the normalization condition of $\rho(\xi_i)$, $i = 1, ..., M$, the distribution of the stochastic increments.

In section Section 22.7.1 we will look at the special case of Gaussian noise and derive the so called Onsager-Machlup path integral [55]. This path integral has a square in the action, originating from the Gaussian noise. For many applications, this square complicates the analysis of the system. The formulation presented in 22.7.2 removes this square on the expense of the introduction of an additional field, the so called response field. This formulation has the additional advantage that responses of the system to perturbations can be calculated in compact form, as we will see below.

22.7.1 Onsager-Machlup path integral*

Using 117 and the substitution $\delta(y)\, dy = \delta(\phi(x_{i+1}))\phi' dx_{i+1}$ with $y = \phi(x_i) = \xi_i(x_i)$ obtained by solving 116 for W_i

$$\begin{aligned} W_i(x_i) &= x_i - x_{i-1} - f(\alpha x_i + (1-\alpha)x_{i-1})\, h - a\delta_{i-1,0} \\ \frac{\partial W_i}{\partial x_i} &= \phi' = 1 - \alpha f' h \end{aligned} \tag{119}$$

we obtain

$$\begin{aligned} p(x_1, ..., x_M|a) &= \int \Pi_{i=1}^M d\xi_i \, \rho(\xi_i) \times \\ &\times \delta(\xi_i - \underbrace{x_i - x_{i-1} - f(\alpha x_i + (1-\alpha)x_{i-1})\, h - a\delta_{i-1,0}}_{\equiv \xi_i(x_i)}) \, (1 - \alpha f' h). \\ &= \Pi_{i=1}^M \rho(x_i - x_{i-1} - f(\alpha x_i + (1-\alpha)x_{i-1})\, h - a\delta_{i-1,0}) \, (1 - \alpha h \, f'(\alpha x_i + (1-\alpha)x_{i-1})) \, . \end{aligned} \tag{120}$$

For the case of a Gaussian noise $\rho(\xi_i) = \mathcal{N}(0, Dh) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dh}} e^{-\frac{\xi_i^2}{2Dh}}$ the variance of the increment is

$$\begin{aligned} \langle \xi_i \xi_j \rangle &= \begin{cases} Dh & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \\ &= \delta_{ij} \, Dh. \end{aligned} \tag{121}$$

Using the Gaussian noise and then taking the limit $M \to \infty$ of eq. 120 with $1 - \alpha f' h \to \exp(-\alpha f' h)$ we obtain

$$\begin{aligned} p(x_1, ..., x_M|a) &= \Pi_{i=1}^M \rho(x_i - x_{i-1} - f(\alpha x_i + (1-\alpha)x_{i-1})\, h - a\delta_{i-1,0}) \, (1 - \alpha f' h) + O(h^2) \\ &= \Pi_{i=1}^M \frac{1}{\sqrt{2\pi Dh}} \exp\left[-\frac{1}{2Dh} (x_i - x_{i-1} - f(\alpha x_i + (1-\alpha)x_{i-1})\, h - a\delta_{i-1,0})^2 - \alpha f' h \right] + O(h^2) \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi Dh}} \right)^M \exp\left[-\frac{1}{2D} \sum_{i=1}^M \left[(\frac{x_i - x_{i-1}}{h} - f(\alpha x_i + (1-\alpha)x_{i-1}) - a\frac{\delta_{i-1,0}}{h})^2 - \alpha f') \right] h \right] + O(h^2). \end{aligned}$$

We will now define a symbolic notation by recognizing $\lim_{h\to 0} \frac{x_i - x_{i-1}}{h} = \partial_t x(t)$ as well as $\lim_{h\to 0} \frac{\delta_{i0}}{h} = \delta(t)$ and $\lim_{h\to 0} \sum_i f(hi)\, h = \int f(t)\, dt$

$$\begin{aligned} p[x|x(0+) = a] \, \mathcal{D}_{\sqrt{2\pi Dh}} x &= \exp\left(-\frac{1}{2D} \int_0^T (\partial_t x - f(x) - a\delta(t))^2 - \alpha f' \, dt \right) \mathcal{D}_{\sqrt{2\pi Dh}} x \\ &:= \lim_{M\to\infty} p(x_1, ..., x_M|a) \frac{dx_1}{\sqrt{2\pi Dh}} ... \frac{dx_M}{\sqrt{2\pi Dh}}, \end{aligned} \tag{122}$$

where we defined the integral measure $\mathcal{D}_{\sqrt{2\pi Dh}} x := \Pi_{i=1}^M \frac{dx_i}{\sqrt{2\pi Dh}}$ to obtain a normalized density $1 = \int \mathcal{D}_{\sqrt{2\pi Dh}} x \, p[x|x(0+) = a]$.

22.7.2 Martin-Siggia-Rose-De Dominicis-Janssen (MSRDJ) path integral

The square in the action 122 sometimes has disadvantages for analytical reasons, for example if quenched averages are to be calculated, as we will do in Section 22.10. To avoid the square we will here introduce an auxiliary field, the **response field** $\tilde{x}$ (the name will become clear in Section 22.7.4). This field enters the probability functional 117 by representing the δ-distribution by its Fourier integral

$$\delta(x) \quad = \quad \frac{1}{2\pi i} \int\limits_{-i\infty}^{i\infty} d\tilde{x}\, e^{\tilde{x}x}. \tag{123}$$

Replacing the δ-distribution at each time slice by an integral over $\tilde{x}_i$ at the corresponding slice, 117 takes the form

$$\begin{aligned} p(x_1,...,x_M|a) &= \prod_{i=1}^{M} \left\{ \int d\xi_i \rho(\xi_i) \int\limits_{-i\infty}^{i\infty} \frac{d\tilde{x}_i}{2\pi i} \exp\left(\tilde{x}_i(x_i - x_{i-1} - f(\alpha x_i + (1-\alpha)x_{i-1})h - \xi_i - a\delta_{i-1,0}) - \alpha f' h\right) \right\} \\ &= \prod_{i=1}^{M} \left\{ \int\limits_{-i\infty}^{i\infty} \frac{d\tilde{x}_i}{2\pi i} \exp\left(\tilde{x}_i(x_i - x_{i-1} - f(\alpha x_i + (1-\alpha)x_{i-1})h - a\delta_{i-1,0}) - \alpha f' h + W_\xi(-\tilde{x}_i)\right) \right\} \end{aligned} \tag{124}$$

$$W_\xi(-\tilde{x}) \equiv \ln \int d\xi_i \rho(\xi_i)\, e^{-\tilde{x}\xi_i} = \langle e^{-\tilde{x}\xi_i} \rangle_{\xi_i}.$$

Here $W_\xi(-\tilde{x})$ is the cumulant generating function of the noise process (see Section 22.2.1) evaluated at $-\tilde{x}$. Note that the index i of the field $\tilde{x}_i$ is the same as the index of the noise variable ξ_i, which allows the identification of the definition of the cumulant generating function. The distribution of the noise therefore only appears in the probability density in the form of $W_\xi(-\tilde{x})$. For Gaussian noise (121) the cumulant generating function is

$$W_\xi(-\tilde{x}) = \frac{Dh}{2}\tilde{x}^2. \tag{125}$$

22.7.3 Moment generating functional

The probability distribution 124 is a distribution for the random variables $x_1, ..., x_M$. We can alternatively describe the probability distribution by the moment-generating functional (see Section 22.2.1) by adding the terms $\sum\limits_{l=1}^{M} j_l x_l h$ to the action and integrating over all paths

$$Z(j_1,...,j_M) := \Pi_{l=1}^{M} \left\{ \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx_l \, \exp\left(j_l x_l h\right) \right\} p(x_1,...,x_M|a). \tag{126}$$

Moments of the path can be obtained by taking derivatives (writing $\mathbf{j} = (j_1, ..., j_M)$)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial(h\, j_k)} Z(\mathbf{j})\Big|_{\mathbf{j}=0} &= \Pi_{l=1}^{M} \left\{ \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx_l \right\} p(x_1,...,x_M|a)\, x_k \\ &\equiv \langle x_k \rangle. \end{aligned} \tag{127}$$

The generating functional takes the explicit form

$$\begin{aligned} Z(\mathbf{j}) \quad = \quad & \Pi_{l=1}^{M} \left\{ \int\limits_{-\infty}^{\infty} dx_l \exp\left(j_l x_l h\right) \int\limits_{-i\infty}^{i\infty} \frac{d\tilde{x}_l}{2\pi i} \right\} \times \\ & \times \exp\left(\sum_{l=1}^{M} \tilde{x}_l (x_l - x_{l-1} - f(\alpha x_l + (1-\alpha)x_{l-1})h - a\delta_{l-1,0}) - \alpha f' h + W_\xi(-\tilde{x}_l) \right), \end{aligned} \tag{128}$$

where we used $\prod_{l=1}^{M} \exp(W_\xi(-\tilde{x}_l)) = \exp(\sum_{l=1}^{M} W_\xi(-\tilde{x}_l))$.

Letting $h \to 0$ we now define the path integral as the generating functional 128 and introduce the notations $\Pi_{l=1}^{M} \int_{-\infty}^{\infty} dx_l \overset{h\to 0}{\to} \int \mathcal{D}x$ as well as $\Pi_{l=1}^{M} \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{d\tilde{x}_l}{2\pi i} \overset{h\to 0}{\to} \int \mathcal{D}_{2\pi i}\tilde{x}$. Note that the different integral boundaries are implicit in this notation, depending on whether we integrate over $x(t)$ or $\tilde{x}(t)$.

Introducing in addition the cumulant generating functional of the noise process as

$$\begin{aligned} W_\xi[-\tilde{x}] = \ln\, Z_\xi[-\tilde{x}] &= \ln \left\langle \exp\left(-\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(t)\, dW(t) \right) \right\rangle_{dW} \\ &:= \lim_{h\to 0} \ln\langle \exp(\sum_{l=1}^{M} -\tilde{x}_l \xi_l)\rangle_\xi \\ &= \lim_{h\to 0} \sum_{l=1}^{M} \ln\langle \exp(-\tilde{x}_l \xi_l)\rangle_{\xi_l} \end{aligned}$$

we may write symbolically for the probability distribution 124

$$\begin{aligned} p[x|x(0+)=a] &= \int \mathcal{D}_{2\pi i}\tilde{x}\, \exp\left(\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(t)(\partial_t x - f(x) - a\delta(t)) - \alpha f'\, dt + W_\xi[-\tilde{x}] \right) \\ &= \int \mathcal{D}_{2\pi i}\tilde{x}\, \exp\left(\tilde{x}^{\mathrm{T}}(\partial_t x - f(x) - a\delta(t)) - \int_{-\infty}^{\infty} \alpha f'\, dt + W_\xi[-\tilde{x}] \right). \end{aligned} \tag{129}$$

In the the second line we use the definition of the inner product on the space of functions

$$x^{\mathrm{T}} y := \int_{-\infty}^{\infty} x(t) y(t)\, dt. \tag{130}$$

This vectorial notation also reminds us of the discrete origin of the path integral. Note that the lattice derivative appearing in 129 follows the definition $\partial_t x = \lim_{h\to 0} \frac{1}{h}\left(x_{t/h} - x_{t/h-1}\right)$. The convention is crucial for the moment-generating function to be properly normalized, as shown in 118: Only the appearance of $x_{t/h}$ alone within the Dirac δ allows the path integral $\int \mathcal{D}x$ to be performed to yield unity.

We compactly denote the generating functional 128 as

$$Z[j] = \int \mathcal{D}x \int \mathcal{D}_{2\pi i}\tilde{x}\, \exp\left(\tilde{x}^{\mathrm{T}}(\partial_t x - f(x) - a\delta(t)) + j^{\mathrm{T}} x - \alpha 1^{\mathrm{T}} f'(x) + W_\xi[-\tilde{x}] \right). \tag{131}$$

For Gaussian white noise we have with 125 the moment generating functional $W_\xi[-\tilde{x}] = \frac{D}{2}\, \tilde{x}^{\mathrm{T}}\tilde{x}$. If in addition, we adopt the Ito convention, i.e. setting $\alpha = 0$, we get

$$Z[j] = \int \mathcal{D}x \int \mathcal{D}_{2\pi i}\tilde{x}\, \exp\left(\tilde{x}^{\mathrm{T}}(\partial_t x - f(x) - a\delta(t)) + \frac{D}{2}\tilde{x}^{\mathrm{T}}\tilde{x} + j^{\mathrm{T}} x \right). \tag{132}$$

For $M \to \infty$ and $h \to 0$ the source term is $\exp\left(\sum_{l=1}^{M} j_l\, x_l h \right) \overset{h\to 0}{\to} \exp\left(\int j(t) x(t)\, dt \right) \equiv \exp(j^{\mathrm{T}} x)$. So the derivative on the left hand side of 127 turns into the functional derivative

$$\frac{\partial}{\partial(h j_k)} Z(\mathbf{j}) \equiv \lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{\epsilon}\left(Z(j_1, ..., j_k + \frac{\epsilon}{h}, j_{k+1}, ..., j_M] - Z(j_1, ..., j_k, ..., j_M) \right) \overset{h\to 0}{\to} \frac{\delta}{\delta j(t)} Z[j],$$

and the moment becomes $\langle x(t)\rangle$ at time point $t = hk$.

We can therefore express the n-th moment of the process by formally performing an n-fold functional derivative

$$\underbrace{\langle x(t)\cdots x(s)\rangle}_{n} = \frac{\delta^n}{\delta j(t)\cdots\delta j(s)} Z[j]\Big|_{j=0}.$$

22.7.4 Response function in the MSRDJ formalism

The path integral 124 can be used to determine the response of the system to an external perturbation. To this end we consider the stochastic differential equation 114 that is perturbed by a time-dependent drive $-\tilde{j}(t)$

$$\begin{aligned} dx(t) &= (f(x(t)) - \tilde{j}(t))\,dt + dW(t) \\ x(0+) &= a. \end{aligned}$$

In the following we will only consider the Ito convention and set $\alpha = 0$. We perform the analogous calculation that leads from 114 to 128 with the additional term $-\tilde{j}(t)$ due to the perturbation. In the sequel we will see that, instead of treating the perturbation explicitly, it can be expressed with the help of a second source term. The generating functional including the perturbation is

$$\begin{aligned} Z(\mathbf{j},\tilde{\mathbf{j}}) &= \Pi_{l=1}^{M} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx_l \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{d\tilde{x}_l}{2\pi i} \right\} \times \\ &\times \exp\left(\sum_{l=1}^{M} \tilde{x}_l (x_l - x_{l-1} - f(x_{l-1})h - a\delta_{l-1,0}) + j_l x_l h + \tilde{x}_l \tilde{j}_{l-1} h + W_\xi(-\tilde{x}_l) \right) \\ &= \int \mathcal{D}x \int \mathcal{D}_{2\pi i\tilde{x}} \exp\left(\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(t)(\partial_t x - f(x) - a\delta(t)) + j(t)x(t) + \tilde{j}(t-)\tilde{x}(t)\,dt + W_\xi[-\tilde{x}] \right), \end{aligned} \tag{133}$$

where we moved the $\tilde{j}-$dependent term out of the parenthesis.

Note that the external field $\tilde{j}_{l-1}$ couples to the field $\tilde{x}_l$, because $\tilde{j}(t)$ must be treated along the same lines as $f(x(t))$; in particular both terms' time argument must be delayed by a single time slice. As before, the moments of the process follow as functional derivatives 127 $\frac{\delta}{\delta \tilde{j}(t)} Z[j,\tilde{j}]\Big|_{j=\tilde{j}=0} = \langle x(t) \rangle$. Higher order moments follow as higher derivatives, in complete analogy to 47.

The additional dependence on $\tilde{j}$ allows us to investigate the response of arbitrary moments to a small perturbation localized in time, i.e. $\tilde{j}(t) = -\epsilon\delta(t-s)$. In particular, we characterize the average response of the first moment with respect to the unperturbed system by the **response function** $\chi(t,s)$

$$\begin{aligned} \chi(t,s) &:= \lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{\epsilon} \left(\langle x(t) \rangle_{\tilde{j}=-\epsilon\delta(\cdot - s)} - \langle x(t) \rangle_{\tilde{j}=0} \right) \\ &= \lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{\epsilon} \frac{\delta}{\delta j(t)} \left(Z[j,\tilde{j} - \epsilon\delta(t-s)] - Z[j,\tilde{j}] \right)\Big|_{j=\tilde{j}=0} \\ &= -\frac{\delta}{\delta j(t)} \frac{\delta}{\delta \tilde{j}(s)} Z[j,\tilde{j}]\Big|_{j=\tilde{j}=0} \\ &= -\langle x(t)\, \tilde{x}(s) \rangle, \end{aligned} \tag{134}$$

where we used the definition of the functional derivative from the third to the fourth line.

So instead of treating a small perturbation explicitly, the response of the system to a perturbation can be obtained by a functional derivative with respect to $\tilde{j}$: $\tilde{j}$ couples to $\tilde{x}$, $\tilde{j}$ contains perturbations, therefore $\tilde{x}$ measures the response and is the so called response field. The response function $\chi(t,s)$ can then be used as a kernel to obtain the mean response of the system to a small external perturbation of arbitrary temporal shape.

There is an important difference for the response function between the Ito and Stratonovich formulation, that is exposed in the time-discrete formulation. For the perturbation $\tilde{j}(t) = -\epsilon\delta(t-s)$, we obtain the perturbed equation, where $\frac{s}{h}$ denotes the discretized time point at which the perturbation is applied. The perturbing term must be treated analogously to f, so

$$\begin{aligned} x_i - x_{i-1} &= f(\alpha x_i + (1-\alpha)x_{i-1})\,h + \epsilon\left(\alpha\delta_{i,\frac{s}{h}} + (1-\alpha)\delta_{i-1,\frac{s}{h}}\right) + \xi_i \\ \alpha &\in [0,1]. \end{aligned}$$

Consequently, the value of the response function $\chi(s,s)$ at the time of the perturbation depends on the choice of α. We denote as x_j^ϵ the solution after application of the perturbation, as x_j^0 the solution without; for $i < j$ the two are identical and the equal-time response is

$$\begin{aligned} \chi(s,s) &= \lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{\epsilon} \left(x^\epsilon_{\frac{s}{h}} - x^0_{\frac{s}{h}} \right) \\ &= \lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{\epsilon} \left(f(\alpha x^\epsilon_{\frac{s}{h}} + (1-\alpha)x_{\frac{s}{h}-1}) - f(\alpha x^0_{\frac{s}{h}} + (1-\alpha)x_{\frac{s}{h}-1}) \right) h + \alpha\delta_{\frac{s}{h},\frac{s}{h}} + (1-\alpha)\delta_{\frac{s}{h}-1,\frac{s}{h}} \\ &\overset{h\to 0}{=} \alpha, \end{aligned} \tag{135}$$

because the contribution of the deterministic evolution vanishes due to the factor h. So for $\alpha = 0$ (Ito convention) we have $\chi(s,s) = 0$, for $\alpha = \frac{1}{2}$ (Stratonovich) we have $\chi(s,s) = \frac{1}{2}$. The Ito-convention is advantageous in this respect, because it leads to vanishing contributions in Feynman diagrams (see Section 22.9) with response functions at equal time points [24]. In 133 this property is reflected by the displacement of the indices in the term $\tilde{x}_l \tilde{j}_{l-1} h$.

By the same argument follows that

$$\langle x(t)\tilde{x}(s)\rangle \equiv \begin{cases} 0 & \forall t \leq s \quad \text{Ito} \\ 0 & \forall t < s \quad \text{Stratonovich} \\ \frac{1}{2} & t = s \quad \text{Stratonovich} \end{cases}. \tag{136}$$

We also observe that the initial condition contributes a term $-a\delta_{l,0}$. Consequently, the initial condition can alternatively be included by setting $a = 0$ and instead calculate all moments from the generating functional $Z[j, \tilde{j} - a\delta]$ instead of $Z[j, \tilde{j}]$. In the following we will therefore skip the explicit term ensuring the proper initial condition as it can be inserted by choosing the proper value for the source $\tilde{j}$. See also [56, Sec. 5.5].

For the important special case of Gaussian white noise 121, the generating functional, including the source field $\tilde{j}$ coupling to the response field, takes the form

$$Z[j,\tilde{j}] = \int \mathcal{D}x \int \mathcal{D}_{2\pi i}\tilde{x}\, \exp\left(\tilde{x}^{\mathrm{T}}(\partial_t x - f(x)) + \frac{D}{2}\tilde{x}^{\mathrm{T}}\tilde{x} + j^{\mathrm{T}}x + \tilde{j}^{\mathrm{T}}\tilde{x}\right), \tag{137}$$

where we again used the definition of the inner product 130.

22.8 Ornstein-Uhlenbeck process: The free Gaussian theory

22.8.1 Definition

We will here study a first example of application of the MSRDJ formalism to a linear stochastic differential equation, the Ornstein-Uhlenbeck process [58]. This example is fundamental to all further development, as it is the free Gaussian part of the theory, the dynamic counterpart of the Gaussian studied in 22.3.1. The stochastic differential equation (114) in this case is

$$\begin{aligned} dx &= m\,x\,dt + dW, \\ x &\in \mathbb{R}^N, \\ m &\in \mathbb{R}^{N\times N}, \\ \langle dW_i(t) dW_j(s)\rangle &= D_{ij}\,\delta_{t,s}\,dt, \end{aligned} \tag{138}$$

where dW_i are Wiener increments that may be correlated with covariance matrix D_{ij}. The generalization of the 22.7 to this set of N coupled stochastic differential equations is straight forward and left as an exercise. The result is the action

$$\begin{aligned} S[x,\tilde{x}] &= \int \tilde{x}^{\mathrm{T}}(t)\ (\partial_t - m)\ x(t) + \tilde{x}(t)^{\mathrm{T}}\frac{D}{2}\tilde{x}(t)\,dt \\ &= \tilde{x}^{\mathrm{T}}\ (\partial_t - m)\ x + \tilde{x}^{\mathrm{T}}\frac{D}{2}\tilde{x}, \end{aligned} \tag{139}$$

where the transposed $^{\mathrm{T}}$ in the first line is mean with respect to the N different components and in the second line in addition for the time argument; as a consequence, we need to think about the matrix D in the second line as containing an additional $\delta(t-s)$. We see that this notation considers different time points on the same footing as different components of x.

We may write the action in a more symmetric form by introducing the compound field $y(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ \tilde{x}(t) \end{pmatrix}$ as

$$\begin{aligned} S[y] = S[x,\tilde{x}] &= -\frac{1}{2}\,y^{\mathrm{T}}\,A\,y \\ &= -\frac{1}{2}\iint y^{\mathrm{T}}(t)\,A(t,s)\,y(s)\,dt\,ds, \\ A(t,s) &= \begin{pmatrix} 0 & \partial_t + m^{\mathrm{T}} \\ -\partial_t + m & -D \end{pmatrix}\delta(t-s), \end{aligned} \tag{140}$$

where the transposed in the first line is meant as referring to the field index (i.e. distinguishing between x and $\tilde{x}$) as well as to the time argument. The minus sign in the upper right entry follows from integration by parts as $\int \tilde{x}(t)\ (\partial_t - m)\,x(t)\,dt = \int x(t)\ (-\partial_t - m)\,\tilde{x}(t)\,dt$, assuming that the boundary terms vanish.

22.8.2 Propagators in time domain

The moment generating functional $Z[j,\tilde{j}]$, corresponding to 140 is

$$\begin{aligned} Z[j,\tilde{j}] &= \int \mathcal{D}x \int \mathcal{D}\tilde{x}\, \exp\left(S[x,\tilde{x}] + j^{\mathrm{T}}x + \tilde{j}^{\mathrm{T}}\tilde{x}\right) \\ Z[\bar{j}] &= \int \mathcal{D}y\, \exp\Big(-\frac{1}{2}\, y^{\mathrm{T}} A\, y + \bar{j}^{\mathrm{T}}\, y\Big), \end{aligned} \tag{141}$$

where we introduced $\bar{j} = \begin{pmatrix} j \\ \tilde{j} \end{pmatrix}$. Following the derivation in 22.3.1, we need to determine the propagators Δ in the sense

$$\begin{aligned} \Delta &= A^{-1} \\ \int A(s,t)\, \Delta(t,u)\, dt &= \mathrm{diag}(\delta(s-u)), \end{aligned} \tag{142}$$

which is the time-continuous analogue of 58. The diagonal matrix of Dirac δ is the continuous version of the identity matrix with respect to the matrix multiplication $\int f(t)\, g(t)\, dt$, the inner product on our function space.

The latter form also explains the name propagator of Green's function: By its definition 142, Δ is the fundamental solution of the linear differential operator A. This means given we want to solve the inhomogeneous problem

$$\int A(t,s)\, y(s)\, ds = f(t). \tag{143}$$

We see that the application of $\int du\, A(t,u)\circ$ from left on $y(u)$, defined as

$$y(u) = \int \Delta(u,s)\, f(s)\, ds,$$

reproduces with the property 142 the right hand side $f(t)$ of 143. So Δ is indeed the Green's function or fundamental solution to A.

An analogous calculation as the completion of square (see exercises) then leads to

$$Z[\bar{j}] = \exp\left(\frac{1}{2}\, \bar{j}^{\mathrm{T}} \Delta\, \bar{j}\right). \tag{144}$$

So we need to determine the four entries of the two-by-two matrix

$$\Delta(t,u) = \begin{pmatrix} \Delta_{xx}(t,u) & \Delta_{x\tilde{x}}(t,u) \\ \Delta_{\tilde{x}x}(t,u) & \Delta_{\tilde{x}\tilde{x}}(t,u) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle x(t)x(u)\rangle & \langle x(t)\tilde{x}(u)\rangle \\ \langle \tilde{x}(t)x(u)\rangle & \langle \tilde{x}(t)\tilde{x}(u)\rangle \end{pmatrix},$$

where the latter equality follows from comparing the second derivatives of (141) to those of (144), setting $\bar{j} = 0$ in the end. The factor $\frac{1}{2}$ in (144) drops out, because the first differentiation, by product rule, needs to act on each of the two occurrences of $\bar{j}$ in (144) in turn for the diagonal element, and acting on each of the off-diagonal elements, producing two identical terms in either case. The elements are hence the correlation and response functions of the fields x and $\tilde{x}$.

22.8.3 Propagators in Fourier domain

The inversion of (142) can easiest be done in frequency domain. The Fourier transforms as $y(t) = \mathcal{F}^{-1}[Y](t) = \frac{1}{2\pi}\int e^{i\omega t}\, Y(\omega)\, d\omega$ is a unitary transform, hence does not affect the integration measures and moreover transforms scalar products

$$\begin{aligned} x^{\mathrm{T}}y &:= \int x(t)\, y(t)\, dt \\ &= \iint \frac{d\omega}{2\pi}\, \frac{d\omega'}{2\pi}\, X(\omega)\, Y(\omega') \underbrace{\int e^{i(\omega+\omega')t} dt}_{2\pi\, \delta(\omega+\omega')} \\ &= \int \frac{d\omega}{2\pi}\, X(-\omega) Y(\omega) =: X^{\mathrm{T}}Y, \end{aligned} \tag{145}$$

If we use the convention that every $\int\limits_{\omega} = \int \frac{d\omega}{2\pi}$ comes with a factor $(2\pi)^{-1}$ we get for a linear differential operator $A[\partial_t]$ that $y^{\mathrm{T}} A[\partial_t] y \to Y^{\mathrm{T}} A[i\omega] Y$. We therefore obtain (140) in Fourier domain with $Y = \begin{pmatrix} X \\ \tilde{X} \end{pmatrix}$ as

$$\begin{aligned} S[X, \tilde{X}] &= -\frac{1}{2} Y^{\mathrm{T}} A Y \\ A(\omega', \omega) &= 2\pi\, \delta(\omega' - \omega) \begin{pmatrix} 0 & i\omega + m^{\mathrm{T}} \\ -i\omega + m & -D \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{146}$$

We see that the form of A is self-adjoint with respect to the scalar product (145), because bringing A to the left hand side, we need to transpose and transform $\omega \to -\omega$, which leaves A invariant. Hence with the Fourier transformed sources $\bar{J}$, we have a well-defined Gaussian integral

$$Z[\bar{J}] = \exp\left(-\frac{1}{2}\, Y^{\mathrm{T}} A Y + \bar{J}^{\mathrm{T}} Y \right). \tag{147}$$

Since (146) is diagonal in frequency domain, we invert the two-by-two matrix separately at each frequency. The moment generating function in frequency domain (144) therefore follows by determining the inverse of A in the sense

$$\int \frac{d\omega'}{2\pi}\, A(\omega, \omega') \Delta(\omega', \omega'') = 2\pi\, \delta(\omega - \omega''),$$

because $2\pi\delta$ is the identity with regard to our scalar product $\int \frac{d\omega}{2\pi}$. So we obtain

$$Z[\bar{J}] = \exp\left(\frac{1}{2} \iint_{\omega'\omega} \bar{J}^{\mathrm{T}}(-\omega)\, \Delta(\omega, \omega')\, \bar{J}(\omega') \right) = \exp\left(\frac{1}{2}\, \bar{J}^{\mathrm{T}} \Delta\, \bar{J} \right), \tag{148}$$

$$\begin{aligned} \Delta(\omega, \omega') &\overset{(148),(146)}{=} 2\pi\, \delta(\omega - \omega') \begin{pmatrix} (-i\omega + m)^{-1} D \left(i\omega + m^{\mathrm{T}}\right)^{-1} & (-i\omega + m)^{-1} \\ \left(i\omega + m^{\mathrm{T}}\right)^{-1} & 0 \end{pmatrix}, \\ &= (2\pi)^2 \begin{pmatrix} \frac{\delta^2 Z}{\delta J(-\omega) \delta J(\omega')} & \frac{\delta^2 Z}{\delta J(-\omega) \delta \tilde{J}(\omega')} \\ \frac{\delta^2 Z}{\delta \tilde{J}(-\omega) \delta J(\omega')} & \frac{\delta^2 Z}{\delta \tilde{J}(-\omega) \delta \tilde{J}(\omega')} \end{pmatrix} \\ &\overset{(147)}{=} \begin{pmatrix} \langle X(\omega) X(-\omega') \rangle & \langle X(\omega) \tilde{X}(-\omega') \rangle \\ \langle \tilde{X}(\omega) X(-\omega') \rangle & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

where the signs of the frequency arguments in the second last line are flipped with respect to the signs of the frequencies in $J(\omega)$, because the source term is $\bar{J}^{\mathrm{T}} Y$, involving the inverse of the sign. The additional factor $(2\pi)^{-2}$ in the forth line comes from the source terms $\bar{J}^{\mathrm{T}} Y = \int \frac{d\omega}{2\pi} \bar{J}^{\mathrm{T}}(-\omega) Y(\omega)$, which yield a factor $(2\pi)^{-1}$ upon each differentiation. Overall, we see that for each contraction of a pair of $X^\alpha, X^\beta \in \{X, \tilde{X}\}$ we get a term

$$\begin{aligned} \langle X^\alpha(\omega') X^\beta(\omega) \rangle &= (2\pi)^2 \frac{\delta^2 Z}{\delta J^\alpha(-\omega')\, \delta J^\beta(\omega)} \\ &= \Delta_{\alpha\beta}(\omega', \omega) \\ &\propto 2\pi\, \delta(\omega - \omega'). \end{aligned}$$

The Fourier transform $\mathcal{F}[f](\omega)$ is a linear functional of a function f, so that the functional derivative follows as

$$\frac{\delta}{\delta f(s)} \mathcal{F}[f](\omega) = \frac{\delta}{\delta f(s)} \int e^{-i\omega t} f(t)\, dt = e^{-i\omega s}.$$

Assuming a one-dimensional process in the following, $m < 0 \in \mathbb{R}$, we can apply the chain rule (111) to calculate the covariance function in time domain as

$$
\begin{aligned}
\Delta_{xx}(t,s) &\equiv \langle x(t)x(s)\rangle \\
&= \frac{\delta^2}{\delta j(t)\delta j(s)} Z[j,\tilde{j}]\Big|_{j=\tilde{j}=0} \\
&= \int d\omega'\, d\omega \underbrace{e^{-i\omega' t}\, e^{-i\omega s}}_{=\frac{\delta J(\omega')}{\delta j(t)}\,\frac{\delta J(\omega)}{\delta j(s)}} \underbrace{\frac{\delta^2}{\delta J(\omega')\delta J(\omega)} Z[J,\tilde{J}]\Big|_{J=\tilde{J}=0}}_{(2\pi)^{-2}\Delta_{xx}(-\omega',\omega)\propto(2\pi)^{-1}\delta(\omega+\omega')} \\
&\overset{\omega'=-\omega}{=} \int \frac{d\omega}{2\pi}\, e^{i\omega(t-s)}\, (-i\omega+m)^{-1}\, D\, (i\omega+m)^{-1} \\
&= \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} dz\, e^{z(t-s)}\, (-z+m)^{-1}\, D\, (z+m)^{-1} \\
&\overset{t\geq s}{=} \frac{-D}{2m}\, e^{m(t-s)},
\end{aligned}
\tag{149}
$$

where we used the functional chain rule (111) in the third step, got a factor 2 two derivatives acting in the two possible orders of the J (canceled by $\frac{1}{2}$ from the 148), and used the residue theorem in the last, closing the contour in the half plane with $\Re(z) < 0$ to ensure convergence. Note that $m < 0$ to ensure stability of (138), so that the covariance is positive as it should be. The minus sign arises from the winding number due to the form $(-z+m)^{-1} = -(z-m)^{-1}$ of the pole. For $t < s$ it follows by symmetry that $\Delta_{xx}(t,s) = \frac{-D}{2m}\, e^{m|t-s|}$. In the last step we assumed a one-dimensional dynamics, the penultimate line also holds for N dimensions. For N dimensions, we would need to transform into the space of eigenvectors of the matrix and apply the residue theorem for each of these directions separately.

The response functions are

$$
\begin{aligned}
\Delta_{x\tilde{x}}(t,s) &= \langle x(t)\tilde{x}(s)\rangle = \Delta_{\tilde{x}x}(s-t) \\
&= \int d\omega'\, d\omega \underbrace{e^{-i\omega' t}\, e^{-i\omega s}}_{=\frac{\delta J(\omega')}{\delta j(t)}\,\frac{\delta \tilde{J}(\omega)}{\delta j(s)}} \underbrace{\frac{\delta^2}{\delta J(\omega')\delta \tilde{J}(\omega)} Z[J,\tilde{J}]\Big|_{J=\tilde{J}=0}}_{(2\pi)^{-2}\Delta_{x\tilde{x}}(-\omega',\omega)\propto(2\pi)^{-1}\,\delta(\omega'+\omega)} \\
&= \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega(t-s)}\, (-i\omega+m)^{-1} \\
&= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} e^{z(t-s)}\, (z-m)^{-1}\, dz \\
&= -H(t-s)\, e^{m\,(t-s)},
\end{aligned}
\tag{150}
$$

which is consistent with the interpretation of the response to a Dirac-δ perturbation considered in 22.7.4. We assumed a one-dimensional dynamics in the last step. The Heaviside function arises if $t < s$: One needs to close the integration contour in the right half plane to get a vanishing contribution along the arc, but no pole is encircled, because $m < 0$ for stability.

For the diagrammatic formulation, we follow the convention proposed in [59, p.136ff, Fig. 4.2]: We represent the response function function by a straight line with an arrow pointing in the direction of time propagation, a correlation function as a line with two incoming arrows

$$
\Delta(t,s) = \begin{pmatrix} \langle x(t)x(s)\rangle & \langle x(t)\tilde{x}(s)\rangle \\ \langle \tilde{x}(t)x(s)\rangle & \langle \tilde{x}(t)\tilde{x}(s)\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overset{x(t)}{\bullet}\!\!\longleftarrow\!\!\bullet\overset{x(s)}{} & \overset{x(t)}{\bullet}\!\longleftarrow\overset{\tilde{x}(s)}{} \\ \underset{\tilde{x}(t)}{}\bullet\!\longrightarrow\!\bullet\underset{x(s)}{} & 0 \end{pmatrix}. \tag{151}
$$

The propagators of the linear and hence Gaussian theory are also often called **bare propagators**. In contrast, propagators including perturbative corrections are called **full propagators**. The arrows are chosen such that they are consistent with the flow of time, reflected by the properties:

- Response functions are causal, i.e. $\langle x(t)\tilde{x}(s)\rangle = 0$ is $t \leq s$. For $t = s$ the vanishing response relies on the Ito-convention (see 22.7.4).
- As a consequence, all loops formed by propagators $\rightarrow$ connecting to a vertex at which $x(t)$ and $\tilde{x}(s)$ interact at identical time points (see also coming section) or in a causal fashion, i.e. $s \geq t$, vanish.
- Correlations between pairs of response fields vanish $\langle \tilde{x}(t)\tilde{x}(s)\rangle$.
- For zero external sources $j = \tilde{j} = 0$, the expectation values of the fields vanish $\langle x(t)\rangle = 0$, as well as for the response field $\langle \tilde{x}(t)\rangle = 0$, because the action 141 is a centered Gaussian.

22.9 Perturbation theory for stochastic differential equations

We now want to combine the perturbative method developed in 22.4 with the functional representation of stochastic differential equations introduced in 22.7. The Orsntein-Uhlenbeck process studied as a special case in 22.8 in this context plays the role of the solvable, Gaussian part of the theory. We here want to show how to calculate perturbative corrections that arise from non-linearites in the stochastic differential equation, corresponding to the non-Gaussian part of the action.

22.9.1 Vanishing moments of response fields

We now would like to extend the system from the previous section to the existence of a non-linearity in the stochastic differential equation (138) of the form

$$dx = f(x)\,dt - \tilde{j}\,dt + d\xi, \tag{152}$$

where $f(x)$ is some non-linear function of x. We first want to show that, given the value of the source $j = 0$, all moments of the response field vanish. In the derivation of the path-integral representation of Z in 22.7, we saw that Z belongs to a properly normalized density, as demonstrated by (118), so $Z[j = 0] = 1$. The same normalization of course holds in the presence of an arbitrary value of $\tilde{j}$ in 152, because $\tilde{j}$ corresponds to an additional term on the right hand side of the stochastic differential equation and our derivation of Z holds for any right hand side. As a consequence we must have

$$Z[0, \tilde{j}] \equiv 1 \qquad \forall\, \tilde{j}. \tag{153}$$

We hence conclude that any derivative by $\tilde{j}$ of (153) must vanish, so that all moments of $\tilde{x}$ vanish

$$\frac{\delta^n}{\delta\tilde{j}(t_1)\cdots\delta\tilde{j}(t_n)} Z[0,\tilde{j}] = \langle \tilde{x}(t_1)\cdots\tilde{x}_n(t_n)\rangle \equiv 0 \qquad \forall\, n > 0.$$

We note that the latter condition holds irrespective of the value of $\tilde{j}$; we may also evaluate the moments of $\tilde{x}$ at some non-zero $\tilde{j}$, corresponding to a particular value of the inhomogeneity on the right hand side of (152).

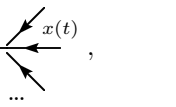
22.9.2 Vanishing response loops

We would like to treat the non-linear function $f(x)$ in (152) perturbatively, so we consider its Taylor expansion $f(x(t)) = f^{(1)}(0)\,x(t) + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!}\,x(t)^n$. We here restrict the choice of f to functions with $f(0) = 0$, because an offset can be absorbed into a non-vanishing external source field $\tilde{j} \neq 0$. For clarity of notation we here treat the one-dimensional case, but the extension to N dimensions is straight forward. We may absorb the linear term in the propagator, setting $m := f^{(1)}(0)$ as the linear case (139). The remaining terms yield interaction vertices in the action

$$S[x,\tilde{x}] = \underbrace{\tilde{x}^{\mathrm{T}}(\partial_t - f^{(1)}(0))\,x + \tilde{x}^{\mathrm{T}}\frac{D}{2}\tilde{x}}_{S_0[x,\tilde{x}]} \quad \underbrace{-\sum_{n=2}^{\infty}\frac{f^{(n)}(0)}{n!}\,\tilde{x}^{\mathrm{T}}x^n}_{V[x,\tilde{x}]},$$

which are of the form

$$V[x,\tilde{x}] = \sum_{n=2}^{\infty}\frac{f^{(n)}(0)}{n!}\underbrace{\tilde{x}^{\mathrm{T}}\,x^n}_{\int \tilde{x}(t)\,x^n(t)\,dt} = \tag{154}$$



where the ellipses indicates the remaining legs attached to an x, one leg for each power in x.

We saw in the previous section that the response functions in the Gaussian case are causal, i.e. $\langle x(t)\tilde{x}(s)\rangle = 0$ for $t \leq s$ and also that $\langle \tilde{x}(t)\tilde{x}(s)\rangle = 0 \quad \forall t, s$. We will now show that this property is conserved in presence of an arbitrary non-linearity that mediates a causal coupling. To this end consider a perturbative correction to the response function with a single interaction vertex. Since the interaction vertices are of the form (154), they couple only equal time arguments (see underbrace in 154). A contribution to a response function $\langle x(t)\tilde{x}(s)\rangle$ requires a bare propagator $\rightarrow$ from $\tilde{x}(s)$ to one of the three right legs of the vertex (154) and one additional propagator $\rightarrow$ from the left leg of the vertex to one of the external $x(t)$. The remaining x-legs of the vertex need to be contracted by the propagator $\leftrightarrow$. Since both propagators to the external legs mediate a causal interaction and the vertex forces the intermediate time points of both propagators to be identical, it implies

that the correction is unequal zero only for $t_i > s \quad \forall i$. We also see from this argument, that a generalization of this argument to causal interactions is straight forward.

By the inductive nature of the proof of connectedness in 22.5.1, this argument holds for arbitrary orders in perturbation theory, since the connected diagrams with $i+1$ vertices are formed from those with i: If causality holds for response functions with i vertices, this property obviously transcends to order $i+1$ by the above argument, hence it holds at arbitrary order.

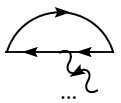
The same line of arguments shows that all correlators of the form $\langle \tilde{x}(t) \cdots \tilde{x}(s) \rangle = 0$ vanish. We know this property already from the general derivation in 22.9.1, which only required the normalization condition and of course holds for arbitrary non-linearities f. Often one finds in the literature diagrammatic arguments for the vanishing moments, which we will show here for completeness.

Indeed, at lowest order, the form of (151) shows that second moments of $\tilde{x}$ vanish. The first moment of $\tilde{x}$, by differentiating (144) by $\delta Z/\delta \tilde{j}(t)\big|_{\tilde{j}=0} = \langle \tilde{x}(j) \rangle = \int \Delta_{\tilde{x}(t)x(s)} j(s)\, ds$ as well vanishes for $j = 0$, which even holds for $\tilde{j} \neq 0$ due to the absence of $\Delta_{\tilde{x}\tilde{x}} = 0$. The independence of $\tilde{j}$ it is consistent with the possibility to absorb the source term $\tilde{j}$ in the inhomogeneity of the differential equation.

In the non-linear case, corrections to the mean value would come from graphs with one external $\tilde{j}$ leg. Such a leg must be connected by the response function $\rightarrow$ to one of the x-legs of the vertex, so that again a free $\tilde{x}(t)$ leg of the vertex remains. Due to the vanishing mean $\tilde{x}$, we only have the option to connect this free leg to one of the $x(t)$-legs of the vertex by another response function. We still get a vanishing contribution, because response functions (in the here considered Ito-convention) vanish at equal time points, $\langle x(t)\tilde{x}(t) \rangle = 0$ (see 22.7.4), and all time points of fields on the interaction vertex are identical. The generalization to general causal relationships, i.e. $\tilde{x}(t)$, $x(s)$ with $t \geq s$ on the vertex, holds analogously. The same property holds in the Stratonovich convention, as outlined below.

The same argument holds for all higher moments of $\tilde{x}$, where for each external line $\tilde{j}$ one propagator $\rightarrow$ attaches to the corresponding x-legs of the vertex. The remaining single $\tilde{x}$-leg of the vertex again cannot be connected in a way that would lead to a non-vanishing contribution. The argument generalizes to higher order corrections, by replacing the bare propagators by the full propagators, which, by the argument given above, have the same causality properties.

Comparing this result to the literature [42, see p. 4914 after eq. (9)] and [43, see eq. (7)], a difference is that these works considered the Stratonovich convention. An additional term $-\frac{1}{2} f'(x)$ is present in the action (131), because the Stratonovich convention amounts to $\alpha = \frac{1}{2}$. The response function at zero time lag then is $\langle x(t)\tilde{x}(t) \rangle = \frac{1}{2}$ (see 22.7.4). The contributions of loops closed by response functions $\langle \tilde{x}(t)x(t) \rangle$ that end on the same vertex of the form (154) are



$$= n \underbrace{\langle x(t)\tilde{x}(t) \rangle}_{=\frac{1}{2}} \frac{f^{(n)}}{n!} x(t)^{n-1}$$

$$= \frac{1}{2} \partial_x \frac{f^{(n)}}{(n-1)!} x(t)^{n-1},$$

where two of the n x-legs are shown explicitly. The combinatorial factor n in the first line stems from the n possible ways to attach the propagator to one of the n factors x of the vertex. The last line shows that the remaining term is the opposite of the contribution $-\frac{1}{2} f'(x)$ that comes from the functional determinant in (131). In conclusion, all contributions of closed loops of response functions on the same vertex are canceled in the Stratonovich convention in the same way as in the Ito convention.

22.9.3 Feynman rules for SDEs in time domain and frequency domain

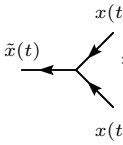
An arbitrary given action first needs to be converted into algebraic form in the fields, typically by Taylor expansion. We then have a stochastic differential equation with a linear part on the left and some nonlinearity on the right, for example

$$dx(t) + x(t)\, dt - \frac{\alpha}{2!} x^2(t)\, dt = dW(t). \tag{155}$$

The action is therefore $S[x, \tilde{x}] = S_0[x, \tilde{x}] - \frac{\alpha}{2!} \tilde{x}^{\mathrm{T}} x^2$, where $S_0[x, \tilde{x}] = \tilde{x}^{\mathrm{T}} (\partial_t + 1)\, x + \frac{D}{2} \tilde{x}^{\mathrm{T}} \tilde{x}$ is the Gaussian part. After having determined the propagators corresponding to the Gaussian part S_0 of the action, given in frequency domain by (148) with $m = -1$,

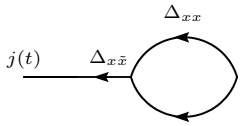
$$\begin{aligned} \Delta(t,s) &= \begin{pmatrix} \langle x(t)x(s) \rangle & \langle x(t)\tilde{x}(s) \rangle \\ \langle \tilde{x}(t)x(s) \rangle & \langle \tilde{x}(t)\tilde{x}(s) \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x(t) \quad x(s) & x(t) \quad \tilde{x}(s) \\ x(t) \quad x(s) & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2D}\, e^{-|t-s|} & -H(t-s)\, e^{-(t-s)} \\ -H(s-t)\, e^{-(s-t)} & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{156}$$

we need to evaluate the Feynman diagrams of corrections that contain the interaction vertex in (155)



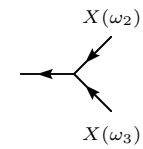
$$= -\frac{\alpha}{2!}\,\tilde{x}^{\mathrm{T}} x^2 = -\frac{\alpha}{2!}\int dt\,\tilde{x}(t)x^2(t).$$

A perturbation correction to the mean value at first order (one interaction vertex) is hence caused by the diagram



$$\begin{aligned}
&= -1\cdot\frac{\alpha}{2!}\int dt'\Delta_{x\tilde{x}}(t,t')\Delta_{xx}(t',t') \\
&= \frac{\alpha}{2!}\int dt' H(t-t')\,e^{-(t-t')}\frac{D}{2} \\
&= \frac{\alpha}{2!}\int_0^\infty d\tau\, e^{-\tau}\frac{D}{2} \\
&= \frac{\alpha D}{4}.
\end{aligned}$$

For problems that are time-translation invariant, often a formulation in Fourier domain leads to simpler expressions. By help of 22.8.3, we transfer the Feynman rules from time to frequency domain. We first express the interaction vertex in terms of the Fourier transforms of the fields to get

$\xrightarrow{\mathcal{F}}$ 

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\alpha}{2!}\iiint \frac{d\omega_1}{2\pi}\frac{d\omega_2}{2\pi}\frac{d\omega_3}{2\pi}\underbrace{\int dt\, e^{i(\omega_1+\omega_2+\omega_3)t}}_{2\pi\,\delta(\omega_1+\omega_2+\omega_3)}\tilde{X}(\omega_1)X(\omega_2)X(\omega_3) \\
&= -\frac{\alpha}{2!}\iint \frac{d\omega_1}{2\pi}\frac{d\omega_2}{2\pi}\tilde{X}(\omega_1)X(\omega_2)X(-\omega_1-\omega_2).
\end{aligned}$$

So we get from the Dirac-δ that the frequencies at each vertex need to sum up to zero. We may thereofore think of the fequency "flowing" through the vertex and obeying a conservation equation - the frequencies flowing into a vertex also must flow out. We note that we get one factor $(2\pi)^{-1}$ less than the number of legs of the vertex. The number of factors $(2\pi)^{-1}$ therefore equals the number of remaining momentum integrals.

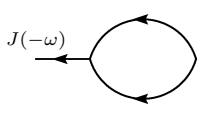
Moreover, we see that every external leg comes with a factor $(2\pi)^{-1}$ from the integration over ω and a factor 2π from the connecting propagator, so that the overall number of such factors is not affected. Each propagator connecting an internal pair of X or $\tilde{X}$ comes, by (148), with a factor 2π. Due to the consevation of the frequencies also at each propagator by the Dirac δ, in the final expression there are hence as many frequency integrals left as we have factors $(2\pi)^{-1}$. We may therefore also only keep a single frequency dependence of the propagator and write the term $2\pi\delta$ explicitly, hence defining

$$2\pi\delta(\omega+\omega')\,\Delta(\omega) := \Delta(\omega,-\omega'), \tag{157}$$

to get the matrix of propagators

$$\begin{aligned}
2\pi\delta(\omega+\omega')\,\Delta(\omega) &= \begin{pmatrix} \langle X(\omega)X(\omega')\rangle & \langle X(\omega)\tilde{X}(\omega')\rangle \\ \langle \tilde{X}(\omega)X(\omega')\rangle & 0 \end{pmatrix} \\
&= 2\pi\delta(\omega+\omega')\begin{pmatrix} (-i\omega-1)^{-1}\,D\,(i\omega-1)^{-1} & (-i\omega-1)^{-1} \\ (i\omega-1)^{-1} & 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{158}$$

As an example, the first order correction to the first moment then has the form



$$= \int \frac{d\omega}{2\pi}J(-\omega)\int\frac{d\omega'}{2\pi}2\pi\delta(\omega+\omega')\,\Delta_{x\tilde{x}}(\omega)\iint\frac{d\omega_1}{2\pi}\frac{d\omega_2}{2\pi}\frac{-\alpha}{2!}\,2\pi\delta(\omega'+\omega_1+\omega_2)\,2\pi\delta(\omega_1+\omega_2)\,\Delta_{xx}(\omega_1) \tag{159}$$

$$\begin{aligned}
&= \int \frac{d\omega}{2\pi}J(-\omega)\,2\pi\,\delta(\omega)\,\Delta_{x\tilde{x}}(\omega)\,\frac{-\alpha}{2!}\iint\frac{d\omega_1}{2\pi}\,\Delta_{xx}(\omega_1) \\
&= \int \frac{d\omega}{2\pi}J(-\omega)\,2\pi\,\delta(\omega)\,(-i\omega-1)^{-1}\,\frac{-\alpha}{2!}\int\frac{d\omega_1}{2\pi}\,(-i\omega_1+1)^{-1}\,D\,(i\omega_1+1)^{-1} \\
&= J(0)\,\frac{-\alpha}{2!}\int\frac{d\omega_1}{2\pi}\,(-i\omega_1+1)^{-1}\,D\,(i\omega_1+1)^{-1},
\end{aligned} \tag{160}$$

where the connecting external line $\leftarrow = (-i\omega + 1)^{-1}$ has the shown sign, because $J(-\omega)$ couples to $X(\omega)$, so we need to take the upper right element in (158). The last factor $\leftarrow\!\!\rightarrow = \Delta_{xx}(\omega_1) = (-i\omega_1 - 1)^{-1} D (i\omega_1 - 1)^{-1}$ is the covariance function connecting the two $X(\omega_1)$ and $X(\omega_2)$ legs of the vertex.

Since originally each integral over ω_i comes with $(2\pi)^{-1}$ and each conservation of sums of ω in either a propagator or a vertex comes with $2\pi\delta(\sum_i \omega_i)$, we have as many factors $(2\pi)^{-1}$ as we have independent momentum integrals. We summarize the rules as follows:

- An external leg ending on $J(\omega)$ attaches to a variable $X(-\omega)$ within the diagram and analogous for $\tilde{J}(\omega)$ and $\tilde{X}(-\omega)$.
- At each vertex, the sum of all ω flowing into the vertex must sum up to zero, since we get a term $\propto \delta(\sum_{i=1}^{n} \omega_i)$.
- The frequencies that enter a propagator line must also exit, since we get a term $\propto \delta(\omega + \omega')$.
- We have as many factors $(2\pi)^{-1}$ as we have independent ω integrals left after all constraints of ω-conservation have been taken into account.
- The number of ω integrals hence must correspond to the number of loops: all other frequencies are fixed by the external legs.

So we may infer the frequencies on each propagator line by rules analogous to Kirchhoff's law: Treating the frequencies as if they were conserved currents.

Using these rules we could have written down the fourth line in 159 directly.

The above integral by

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2\pi} \int d\omega_1 \; (-i\omega_1 + 1)^{-1} D (i\omega_1 + 1)^{-1} \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} dz \; (-z + 1)^{-1} D (z + 1)^{-1} \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} dz \; (-z + 1)^{-1} D (z + 1)^{-1} \\ &= \frac{D}{2}. \end{aligned} \tag{161}$$

hence evaluates to $\frac{\alpha}{2} \frac{D}{2} J(0)$. We here closed the path γ in the positive direction, which is the left half-plane (with $\Re(z) < 0$), we get a $+1$ from the winding number. We encircle the pole $z = -1$ from the right factor and need to replace $z = -1$ in the left term.

The result, being proportional to $J(0)$, shows that the correction only affects the stationary expectation value at $\omega = 0$, which therefore is (by the functional chain rule)

$$\langle x(t) \rangle = \frac{\delta W}{\delta j(t)}\Big|_{j=0} = \int \underbrace{e^{-i\omega t}}_{\frac{\delta J(\omega)}{\delta j(t)}} \frac{\delta \hat{W}}{\delta J(\omega)}\Big|_{J=0} d\omega = \int e^{-i\omega t} \delta(-\omega) \frac{\alpha D}{4} \, d\omega = \frac{\alpha D}{4},$$

which is valid to first order in α. We here used that due to the source being of the form $J^\dagger X = \int \frac{d\omega}{2\pi} J(-\omega) X(\omega)$ that $\frac{\delta \hat{W}}{\delta J(\omega)} = \frac{1}{2\pi} 2\pi \frac{\alpha D}{4} \delta(-\omega)$. This value is also naively expected, by noting that the variance in the unperturbed system is $\langle x^2 \rangle = \frac{D}{2}$, so the expectation value of the non-linear term on the right hand side of (155) is $\alpha \frac{D}{4}$.

22.9.4 Diagrams with more than a single external leg

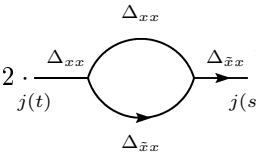
In calculating diagrams with more that a single external leg, we remember that the n-fold repetition of an external leg must come from the factor

$$\exp(j^{\mathrm{T}} x) = \sum_n \frac{(j^{\mathrm{T}} x)^n}{n!}.$$

So a diagram with n-legs of identical type j comes with n time-integrals and a factor $n!^{-1}$. This is completely analogous to the case of the n-fold repetition of an interaction vertex.

It is instructive to first derive the correction to W - hence we compute the j-dependent contribution - and only in a second step differentiate the result by j to obtain the correction to the cumulants.

For example, a diagram contributing to the correction of the variance of the process would come with a factor $\frac{1}{2!}\iint dt\,ds\,j(t)\,j(s)$ prior to taking the second derivative by j. Concretely, let us consider the diagram

$2\cdot 2\cdot 2\cdot$ 

$$= \frac{1}{2!}\iint dt\,ds\,j(t)j(s)\;\underbrace{2\cdot 2\cdot 2\cdot\frac{1}{2!}\big(\frac{\alpha}{2!}\big)^2\iint dt'ds'\,\Delta_{xx}(t,t')\,\Delta_{xx}(t',s')\Delta_{\tilde{x}x}(t',s')\,\Delta_{\tilde{x}x}(s',s)}_{=:f(t,s)}$$

$$=: \frac{1}{2!}\iint dt\,ds\,j(t)\,j(s)\,f(t,s).$$

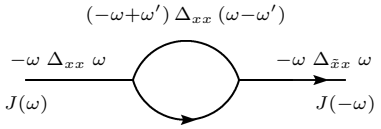
The combinatorial factor arises from two possibilities of connecting the Δ_{xx} propagator of the left external leg to either of the vertices and the two possibilities of choosing the incoming x-leg of the vertex to which we connect this external leg. Another factor two arises from the two possibilities of connecting the Δ_{xx} propagator to either of the two x-legs of the right vertex. All other contractions are uniquely determined then; so in total we have a factor $2\cdot 2\cdot 2$.

In calculating the contribution to the covariance function $\langle\!\langle x(t)x(s)\rangle\!\rangle$, the second cumulant of the process, we need to take the second functional derivative. Because the factor j appears twice, we obtain by the application of the functional product rule the correction to $\delta^2 W/\delta j(t)\,\delta j(s)$

$$\frac{1}{2!}\big(f(t,s)+f(s,t)\big),$$

which is a manifestly symmetric contribution as it has to be for a covariance function. A single term $f(t,s)$ is not necessarily symmetric, as seen from the appearance of the non-symmetric functions $\Delta_{\tilde{x}x}$.

We may calculate the same contribution in frequency domain. To assign the frequencies to the legs we use that at each line the frequencies must have opposite sign on either end and the sums of all frequencies at a vertex must sum up to zero; the frequency of the left field of the propagator is the argument of the corresponding function $\Delta(\omega)$, according to (157). So we get

$I \;:=\; 2\cdot 2\cdot 2\cdot$ 

$$= \frac{1}{2!}\int\frac{d\omega}{2\pi}\,J(\omega)\;\underbrace{\int\frac{d\omega'}{2\pi}\,{}^{-\omega'\;\Delta_{\tilde{x}x}\;\omega'}2\cdot 2\cdot 2\cdot\frac{1}{2!}\big(\frac{\alpha}{2!}\big)^2\,\Delta_{xx}(-\omega)\,\Delta_{xx}(-\omega+\omega')\,\Delta_{\tilde{x}x}(-\omega')\,\Delta_{\tilde{x}x}(-\omega)}_{=:F(\omega)}\;J(-\omega)$$

$$=: \frac{1}{2!}\int\frac{d\omega}{2\pi}\,J(\omega)\,F(\omega)\,J(-\omega). \tag{162}$$

We observe that the contribution can be written as an integral over one frequency, the frequency within the loop ω'. Each of the sources is attached by a propagator to this loop integral. We will see in the following that the inner integral is an effective 1PI vertex.

The contribution to the variance therefore becomes with the functional chain rule and $\delta J(\omega)/\delta j(t) = e^{-i\omega t}$

$$\frac{\delta^2 W}{\delta j(t)\delta j(s)} = \iint d\omega\,d\omega'\,e^{-i\omega t}\,e^{-i\omega' s}\,\frac{\delta^2 W}{\delta J(\omega)\delta J(\omega')}.$$

By the last line in (162) and the application of the product rule we see that $\frac{\delta^2 I}{\delta J(\omega)\delta J(\omega')} = \frac{1}{2!}\,\frac{1}{2\pi}\,\delta(\omega+\omega')\,\big(F(\omega)+F(-\omega)\big)$ so that

$$\frac{\delta^2 I}{\delta j(t)\delta j(s)} = \int\frac{d\omega}{2\pi}\,e^{i\omega(s-t)}\,\frac{1}{2!}\big(F(\omega)+F(-\omega)\big). \tag{163}$$

Again, the product rule causes a symmetric contribution of the diagram. The back transform can be calculated with the help of the residue theorem. Multiple poles of order n can be treated by Cauchy's differential formula

$$f^{(n)}(a) \;=\; \frac{n!}{2\pi i}\oint\frac{f(z)}{(z-a)^{n+1}}\,dz.$$

22.9.5 Appendix: Unitary Fourier transform

A unitary transform is defined as an isomorphism that preserves the inner product. In our example the space is the vector space of all functions and the inner (scalar) product is

$$(f,g) \quad = \quad \int_{-\infty}^{\infty} f^*(t)\, g(t)\, dt. \tag{164}$$

The Fourier transform is a linear mapping of a function $f(t)$ to $F(\omega)$, which can be understood as the projection onto the orthogonal basis vectors $u_\omega(t) := \frac{1}{2\pi} e^{i\omega t}$. The basis is orthogonal because

$$(u_\omega, u_{\omega'}) \quad = \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i(\omega'-\omega)t}}{(2\pi)^2}\, dt = \frac{\delta(\omega'-\omega)}{2\pi}. \tag{165}$$

The Fourier transform is a unitary transformation, because it preserves the form of the scalar product on the two spaces

$$\begin{aligned}(f,g) := \int f^*(t)\, g(t)\, dt \quad &= \quad \int d\omega \int d\omega' \underbrace{\int dt\, \frac{e^{i(-\omega+\omega')t}}{(2\pi)^2}}_{\equiv \delta(-\omega+\omega')} F^*(\omega) G(\omega') \\ &= \quad \int \frac{d\omega}{2\pi}\, F^*(\omega)\, G(\omega) =: (F,G).\end{aligned} \tag{166}$$

So the scalar products in the two spaces have the same form.

Changing the path integral from $\int \mathcal{D}x(t)$ to $\int \mathcal{D}X(\omega)$, each individual time integral can be expressed by all frequency integrals as

$$\int dx(t) \quad = \quad \int d\omega\, \frac{e^{i\,t\omega}}{2\pi} \int dX(\omega). \tag{167}$$

The transform (167) is a multiplication with the (infinite dimensional) matrix $U_{t\omega} = \frac{e^{i\,t\omega}}{2\pi}$. This matrix $U \equiv (u_{-\infty}, ..., u_\infty)$ has the property

$$(U^{T*}U)_{\omega\omega'} \quad \overset{(165)}{=} \quad \frac{\delta(\omega-\omega')}{2\pi},$$

which is the infinite dimensional unit matrix, from which follows in particular that $|\det(U)| = \text{const}$. Hence changing the path integral $\int \mathcal{D}x(t)$ to $\int \mathcal{D}X(\omega)$ we only get a constant from the determinant. Since we are only interested in derivatives of generating functionals, this constant has no consequence. However, the integration boundaries change. The integral $\int \mathcal{D}x(t)$ goes over all real-valued functions $x(t)$. Hence the corresponding Fourier transforms $X(\omega)$ have the property $X(-\omega) = X(\omega)^*$.

The action in (140) instead of the standard scalar product on $\mathbb{C}$ (164) employs the Euclidean scalar product between functions x and y of the form

$$x^{\mathrm{T}} y = \int dt\, x(t)\, y(t).$$

As a consequence, in frequency domain we get

$$\int \frac{d\omega}{2\pi}\, X(-\omega)\, Y(\omega). \tag{168}$$

22.10 Dynamic mean-field theory for random networks

Systems with many interacting degrees of freedom present a central quest in physics. While disordered equilibrium systems show fascinating properties such as the spin-glass transition [60, 61], new collective phenomena arise in non-equilibrium systems: Large random networks of neuron-like units can exhibit chaotic dynamics [38, 8, 62] with important functional consequences. In particular, information processing capabilities show optimal performance close to the onset of chaos [63, 64, 65].

Until today, the seminal work by Sompolinsky et al. [38] has a lasting influence on the research field of random recurrent neural networks, presenting a solvable random network model with deterministic continuous-time dynamics that admits a calculation of the transition to a chaotic regime and a characterization of chaos by means of Lyapunov exponents. Many subsequent studies have built on top of this work [66, 67, 68, 69, 70, 71].

The presentation in the original work [38], published in *Physical Review Letters*, summarizes the main steps of the derivations and the most important results. In this chapter we would like to show the formal calculations that reproduce the most important results. After communication with A Crisanti we could confirm that the calculations by the original authors are indeed to large extent identical to the presentation here. The original authors recently published an extended version of their work [39].

Possible errors in this document should not be attributed to the original authors, but to the authors of this manuscript. In deriving the theory, we also present a recent extension of the model to stochastic dynamics due to additive uncorrelated Gaussian white noise [72]. The original results of [38] are obtained by setting the noise amplitude $D = 0$ in all expressions. The here presented material has previously been made publicly available as [26].

22.10.1 Definition of the model and generating functional

We study the coupled set of first order stochastic differential equations

$$d\mathbf{x}(t) + \mathbf{x}(t)\, dt = \mathbf{J}\phi(\mathbf{x}(t))\, dt + d\boldsymbol{\xi}(t), \tag{169}$$

where

$$J_{ij} \sim \begin{cases} \mathcal{N}(0, \frac{g^2}{N}) \text{ i.i.d.} & \text{for } i \neq j \\ 0 & \text{for } i = j \end{cases} \tag{170}$$

are i.i.d. Gaussian random couplings, ϕ is a non-linear gain function applied element-wise, the dW_i are pairwise uncorrelated Wiener processes with $\langle d\xi_i(t) d\xi_j(s)\rangle = D\,\delta_{ij}\delta_{st}\,dt$. For concreteness we will use

$$\phi(x) = \tanh(x), \tag{171}$$

as in the original work [38].

We formulate the problem in terms of a generating functional from which we can derive all moments of the activity as well as response functions. Introducing the notation $\tilde{\mathbf{x}}^{\mathrm{T}}\mathbf{x} = \sum_i \int \tilde{x}_i(t) x_i(t)\, dt$, we obtain the moment-generating functional as derived in Section 22.7

$$\begin{aligned} Z[\mathbf{j}, \tilde{\mathbf{j}}](\mathbf{J}) &= \int \mathcal{D}\mathbf{x} \int \mathcal{D}\tilde{\mathbf{x}}\, \exp\left(S_0[\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{x}}] - \tilde{\mathbf{x}}^{\mathrm{T}}\mathbf{J}\phi(\mathbf{x}) + \mathbf{j}^{\mathrm{T}}\mathbf{x} + \tilde{\mathbf{j}}^{\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{x}}\right) \\ \text{with } S_0[\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{x}}] &= \tilde{\mathbf{x}}^{\mathrm{T}}\left(\partial_t + 1\right)\mathbf{x} + \frac{D}{2}\tilde{\mathbf{x}}^{\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{x}}, \end{aligned} \tag{172}$$

where the measures are defined as $\int \mathcal{D}\mathbf{x} = \lim_{M\to\infty} \Pi_{j=1}^{N} \Pi_{l=1}^{M} \int_{-\infty}^{\infty} dx_j^l$ and $\int \mathcal{D}\tilde{\mathbf{x}} = \lim_{M\to\infty} \Pi_{j=1}^{N} \Pi_{l=1}^{M} \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{d\tilde{x}_j^l}{2\pi i}$. Here the superscript k denotes the k-th time slice and we skip the subscript $\mathcal{D}_{2\pi i}$, as introduced in (122) in Section 22.7.1, in the measure of $\mathcal{D}\tilde{\mathbf{x}}$. The action S_0 is defined to contain all single unit properties, therefore excluding the coupling term $-\tilde{\mathbf{x}}^{\mathrm{T}}\mathbf{J}\phi(\mathbf{x})$, which is written explicitly.

22.10.2 Property of self-averaging

We see from (172) that the term that couples the different neurons has a special form, namely

$$\begin{aligned} h_i(t) &:= [\mathbf{J}\phi(\mathbf{x})]_i \\ &= \sum_j J_{ij}\phi(x_j(t)), \end{aligned} \tag{173}$$

which is the sum of many contributions. In the first exercises (see Section 22.2), we have calculated the distribution of the sum of independent random numbers. We found that the sum approaches a Gaussian if the terms are weakly correlated, given the number of constituents is sufficiently large. In general, such results are called **concentration of measure** [73, i. p. section VII], because its probability distribution, in mathematics often called a **measure**, becomes very peaked around its mean value.

In the following derivation we are going to find a similar behavior for h_i due to the large number of synaptic inputs summed up in (173). The latter statement is about the temporal statistics of $h_i \sim \mathcal{N}(\mu_i, \sigma_i^2)$. We can try to make a conceptually analogous, but different statement about the statistics of h_i with respect to the randomness of J_{ij}: The couplings J_{ij} are constant in time; they are therefore often referred to as **frozen** or **quenched disorder**. Observing that each h_i approaches a Gaussian the better the larger the N, we may ask how much the parameters μ_i and σ_i of this Gaussian vary from one realization of J_{ij} to another. If this variability becomes small, because i was chosen arbitrary, this implies that also the variability from one neuron

i to another neuron k at one given, fixed J_{ij} must be small - this property is called **self-averaging**: The average over the disorder, over an ensemble of systems, is similar to the average over many units i in a single realization from the ensemble. As a result, we may hope to obtain a low-dimensional description of the statistics for one typical unit. This is what we will see in the following.

As a consequence of the statistics of h_i to converge to a well-defined distribution in the $N \to \infty$ limit, we may hope that the entire moment generating functional $Z[\mathbf{j}](\mathbf{J})$, which, due to $\mathbf{J}$ is a random object, shows a concentration of measure as well. The latter must be understood in the sense that for most of the realizations of $\mathbf{J}$ the generating functional Z is close to its average $\langle Z[\mathbf{j}](\mathbf{J})\rangle_{\mathbf{J}}$. We would expect such a behavior, because mean and variance of the h_i approach certain, fixed values, the more precise the larger the network size is. Such a statement makes an assertion about an ensemble of networks. In this case it is sufficient to calculate the latter. It follows that all quantities that can be calculated from $Z[\mathbf{j}](\mathbf{J})$ can then also be - approximately - obtained from $\langle Z[\mathbf{j}](\mathbf{J})\rangle_{\mathbf{J}}$. Each network is obtained as one realization of the couplings J_{ij} following the given probabilistic law (170). The goal of the mean-field description derived in the following is to find such constant behavior independent of the actual realization of the frozen disorder.

The assumption that quantities of interest are self-averaging is implicit in modeling approaches that approximate neuronal networks by networks with random connectivity; we expect to find that observables of interest, such as the rates, correlations, peaks in power spectra, are independent of the particular realization of the randomness.

To see the concept of self-averaging more clearly, we may call the distribution of the activity in the network $p[\mathbf{x}](\mathbf{J})$ for one particular realization $\mathbf{J}$ of the connectivity. Equivalently, we may express it as its Fourier transform, the moment-generating functional $Z[\mathbf{j}](\mathbf{J})$. Typically we are interested in some experimental observables $O[\mathbf{x}]$. We may for example think of the population-averaged autocorrelation function

$$\langle O_\tau[\mathbf{x}]\rangle_{\mathbf{x}(\mathbf{J})} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\langle x_i(t+\tau)x_i(t)\rangle_{\mathbf{x}(\mathbf{J})},$$

where the expectation value $\langle\rangle_{\mathbf{x}(\mathbf{J})}$ is over realizations of $\mathbf{x}$ for one given realization of $\mathbf{J}$. It is convenient to express the observable in its Fourier transform $O[\mathbf{x}] = \int \mathcal{D}\mathbf{j}\,\hat{O}[\mathbf{j}]\,\exp(\mathbf{j}^{\mathrm{T}}\mathbf{x})$ (with suitably defined $\hat{O}$ and measure $\mathcal{D}$) using (44)

$$\langle O[\mathbf{x}]\rangle_{\mathbf{x}}(\mathbf{J}) = \int \mathcal{D}\mathbf{j}\,\hat{O}[\mathbf{j}]\,Z[\mathbf{j}](\mathbf{J}),$$

where naturally the moment generating functional appears as $Z[\mathbf{j}](\mathbf{J}) = \langle\exp(\mathbf{j}^{\mathrm{T}}\mathbf{x})\rangle_x(\mathbf{J})$. The mean observable averaged over all realizations of $\mathbf{J}$ can therefore be expressed as

$$\langle\langle O[\mathbf{x}]\rangle_{\mathbf{x}(\mathbf{J})}\rangle_{\mathbf{J}} = \int \mathcal{D}\mathbf{j}\,\hat{O}[\mathbf{j}]\,\langle Z[\mathbf{j}](\mathbf{J})\rangle_{\mathbf{J}},$$

in terms of the generating functional that is averaged over the frozen disorder, as anticipated above.

We call a quantity self-averaging, if its variability with respect to the realization of $\mathbf{J}$ is small compared to a given bound ϵ. Here ϵ may for example be determined by the measurement accuracy of an experiment. With the short hand $\delta O[\mathbf{x}] := O[\mathbf{x}] - \langle\langle O[\mathbf{x}]\rangle_{\mathbf{x}}(\mathbf{J})\rangle_{\mathbf{J}}$ we would like to have

$$\langle[\langle\delta O[x]\rangle_x(\mathbf{J})]^2\rangle_{\mathbf{J}} = \langle\left(\int \mathcal{D}\mathbf{x}\,p[\mathbf{x}](\mathbf{J})\,\delta O[\mathbf{x}]\right)^2\rangle_{\mathbf{J}} \ll \epsilon, \tag{174}$$

a situation illustrated in Figure 11. Analogously to the mean, the variance of the observable can be expressed in terms of the average of the product of a pair of generating functionals

$$Z_2[\mathbf{j},\mathbf{j}'] := \langle Z[\mathbf{j}](\mathbf{J})\,Z[\mathbf{j}'](\mathbf{J})\rangle_{\mathbf{J}} \tag{175}$$

as

$$\langle\delta Q^2(\mathbf{J})\rangle_{\mathbf{J}} = \iint \mathcal{D}\mathbf{j}\mathcal{D}\mathbf{j}'\,\delta\hat{O}[\mathbf{j}]\,\delta\hat{O}[\mathbf{j}']\,Z_2[\mathbf{j},\mathbf{j}']. \tag{176}$$

Taking the average over products of generating functional is called the **replica method**: we replicate a system with identical parameters and average the product.

In the particular case that $Z_2[\mathbf{j},\mathbf{j}']$ factorizes into a product of two functionals that individually depend on $\mathbf{j}$ and $\mathbf{j}'$, the variance of any observable vanishes. We will see in the following that to leading order in N, the number of neurons, this will be indeed the case for the model studied here.

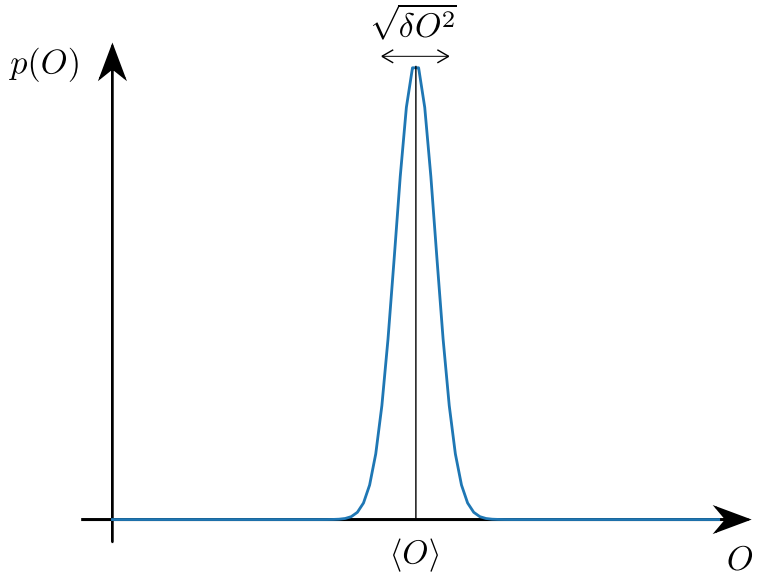


Figure 11: **Self-averaging observable O.** The variability δO over different realizations of the random disorder is small, so that with high probability, the measured value in one realization is close to the expectation value $\langle O \rangle$ over realizations.

22.10.3 Average over the quenched disorder

We now assume that the system (169) shows self-averaging behavior, independent of the particular realization of the couplings, as explained above. To capture these properties that are generic to the ensemble of the models, we introduce the averaged functional

$$\begin{aligned} \bar{Z}[\mathbf{j},\tilde{\mathbf{j}}] &:= \langle Z[\mathbf{j},\tilde{\mathbf{j}}](\mathbf{J})\rangle_{\mathbf{J}} \\ &= \int \Pi_{ij} dJ_{ij}\, \mathcal{N}(0,\frac{g^2}{N},J_{ij})\, Z[\mathbf{j},\tilde{\mathbf{j}}](\mathbf{J}). \end{aligned} \tag{177}$$

We use that the coupling term $\exp(-\sum_{i\neq j} J_{ij}\int \tilde{x}_i(t)\phi(x_j(t))\,dt)$ in 172 factorizes into $\Pi_{i\neq j}\exp(-J_{ij}\int \tilde{x}_i(t)\phi(x_j(t))\,dt)$ as does the distribution over the couplings (due to J_{ij} being independently distributed). We make use of the couplings appearing linearly in the action so that we may rewrite the term depending on the connectivity J_{ij} for $i \neq j$

$$\begin{aligned} &\int dJ_{ij}\mathcal{N}(0,\frac{g^2}{N},J_{ij})\,\exp\left(-J_{ij}y_{ij}\right) = \langle \exp(-J_{ij}y_{ij})\rangle_{J_{ij}\sim\mathcal{N}(0,\frac{g^2}{N})} \\ &\text{with } y_{ij} := \int \tilde{x}_i(t)\phi(x_j(t))\,dt. \end{aligned} \tag{178}$$

The form in the first line is that of the moment generating function (45) of the distribution of the J_{ij} evaluated at the point $-y_{ij}$. For a general distribution of i.i.d. variables J_{ij} with the n-th cumulant κ_n, we hence get with (50)

$$\langle \exp(-J_{ij}y_{ij})\rangle_{J_{ij}} = \exp(\sum_n \frac{\kappa_n}{n!}(-y_{ij})^n).$$

For the Gaussian case studied here, where the only non-zero cumulant is $\kappa_2 = \sigma^2$, we hence get

$$\begin{aligned} \langle \exp\left(-J_{ij}y_{ij}\right)\rangle_{J_{ij}\sim\mathcal{N}(0,\frac{g^2}{N})} &= \exp\left(\frac{g^2}{2N}y_{ij}^2\right) \\ &= \exp\left(\frac{g^2}{2N}\left(\int \tilde{x}_i(t)\phi(x_j(t))\,dt\right)^2\right). \end{aligned}$$

We reorganize the last term including the sum $\sum_{i\neq j}$ as

$$\begin{aligned}
&\frac{g^2}{2N}\sum_{i\neq j}\left(\int \tilde{x}_i(t)\phi(x_j(t))\,dt\right)^2\\
=\;&\frac{g^2}{2N}\sum_{i\neq j}\int\int \tilde{x}_i(t)\phi(x_j(t))\,\tilde{x}_i(t')\phi(x_j(t'))\,dt\,dt'\\
=\;&\frac{1}{2}\int\int\left(\sum_i \tilde{x}_i(t)\tilde{x}_i(t')\right)\left(\frac{g^2}{N}\sum_j \phi(x_j(t))\phi(x_j(t'))\right)dt\,dt'\\
&-\frac{g^2}{2N}\int\int\sum_i \tilde{x}_i(t)\tilde{x}_i(t')\phi(x_i(t))\phi(x_i(t'))\,dt\,dt',
\end{aligned}$$

where we used $\left(\int f(t)dt\right)^2=\int\int f(t)f(t')\,dt\,dt'$ in the first step and $\sum_{ij}x_iy_j=\sum_i x_i\sum_j y_j$ in the second. The last term is the diagonal element that is to be taken out of the double sum. It is a correction of order N^{-1} and will be neglected in the following. The disorder-averaged generating functional (177) therefore takes the form

$$\begin{aligned}
\bar{Z}[\mathbf{j},\tilde{\mathbf{j}}] \;=\;&\int\mathcal{D}\mathbf{x}\int\mathcal{D}\tilde{\mathbf{x}}\,\exp\left(S_0[\mathbf{x},\tilde{\mathbf{x}}]+\mathbf{j}^{\mathrm{T}}\mathbf{x}+\tilde{\mathbf{j}}^{\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{x}}\right)\times\\
&\times\exp\Big(\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\sum_i\tilde{x}_i(t)\tilde{x}_i(t')\right)\underbrace{\left(\frac{g^2}{N}\sum_j\phi(x_j(t))\phi(x_j(t'))\right)}_{=:Q_1(t,t')}dt\,dt'\Big).
\end{aligned}\tag{179}$$

The coupling term in the last line shows that both sums go over all indices, so the system has been reduced to a set of N identical systems coupled to one another in an identical manner. The coupling term contains quantities that depend on four fields. We now aim to decouple these terms into terms of products of pairs of fields. The aim is to make use of the central limit theorem, namely that the quantity Q_1 indicated by the curly braces in (179) is a superposition of a large (N) number of (weakly correlated) contributions, which will hence approach a Gaussian distribution. Introducing Q_1 as a new variable is therefore advantageous, because we know that the systematic fluctuation expansion is an expansion for the statistics close to a Gaussian. To lowest order, fluctuations are neglected alltogether. The outcome of the saddle point or tree level approximation to this order is the replacement of Q_1 by its expectation value. To see this, let us define

$$Q_1(t,s):=\frac{g^2}{N}\sum_j\phi(x_j(t))\phi(x_j(s))\tag{180}$$

and enforce this condition by inserting the Dirac-δ functional

$$\begin{aligned}
&\delta[-\frac{N}{g^2}Q_1(s,t)+\sum_j\phi(x_j(s))\,\phi(x_j(t))]\\
=&\int\mathcal{D}Q_2\,\exp\left(\iint Q_2(s,t)\left[-\frac{N}{g^2}Q_1(s,t)+\sum_j\phi(x_j(s))\,\phi(x_j(t))\right]ds\,dt\right).
\end{aligned}\tag{181}$$

We here note that as for the response field, the field $Q_2\in i\mathbb{R}$ is purely imaginary due to the Fourier representation (123) of the δ. The enforcement of a constraint by such a conjugate auxiliary field is a common practice in large N field theory [44].

We aim at a set of self-consistent equations for the auxiliary fields. We treat the theory as a field theory in the Q_1 and Q_2 in their own right. We therefore introduce one source k, $\tilde{k}$ for each of the fields to be determined and drop the source terms for x and $\tilde{x}$; this just corresponds to a transformation of the random variables of interest (see Section 22.2.2). Extending our notation by defining $Q_1^{\mathrm{T}}Q_2:=\iint Q_1(s,t)\,Q_2(s,t)\,ds\,dt$ and $\tilde{x}^{\mathrm{T}}Q_1\tilde{x}:=\iint\tilde{x}(s)\,Q_1(s,t)\,\tilde{x}(t)\,ds\,dt$ we hence rewrite (179) as

$$\begin{aligned}
\bar{Z}_Q[k,\tilde{k}] \;:=\;&\int\mathcal{D}Q_1\int\mathcal{D}Q_2\,\exp\left(-\frac{N}{g^2}Q_1^{\mathrm{T}}Q_2+N\,\ln\,Z[Q_1,Q_2]+k^{\mathrm{T}}Q_1+\tilde{k}^{\mathrm{T}}Q_2\right)\\
Z[Q_1,Q_2] \;=\;&\int\mathcal{D}x\int\mathcal{D}\tilde{x}\,\exp\left(S_0[x,\tilde{x}]+\frac{1}{2}\tilde{x}^{\mathrm{T}}Q_1\tilde{x}+\phi(x)^{\mathrm{T}}Q_2\phi(x)\right),
\end{aligned}\tag{182}$$

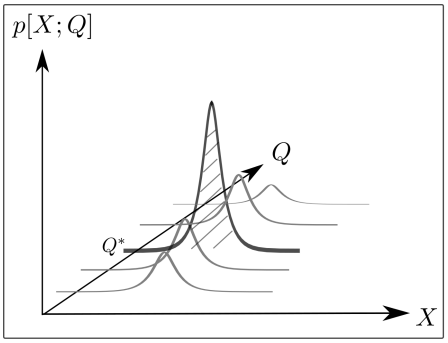


Figure 12: **Finding saddle point by maximizing contribution to probability:** The contribution to the overall probability mass depends on the value of the parameter Q, i.e. we seek to maximize $b[Q] := \int \mathcal{D}x\, p[\mathbf{x}; Q]$ 184. The point at which the maximum is attained is denoted as Q^*, the value $b[Q^*]$ is indicated by the hatched area.

where the integral measures $\mathcal{D}Q_{1,2}$ must be defined suitably. In writing $N \ln Z[Q_1, Q_2]$ we have used that the auxiliary fields couple only to sums of fields $\sum_i \phi^2(x_i)$ and $\sum_i \tilde{x}_i^2$, so that the generating functional for the fields $\mathbf{x}$ and $\tilde{\mathbf{x}}$ factorizes into a product of N factors $Z[Q_1, Q_2]$. The latter only contains functional integrals over the two scalar fields x, $\tilde{x}$. This shows that we have reduced the problem of N interacting units to that of a single unit exposed to a set of external fields Q_1 and Q_2.

The remaining problem can be considered a field theory for the auxiliary fields Q_1 and Q_2. The form (182) clearly exposes the N dependence of the action for these latter fields in (182): It is of the form $\int dQ \exp(N f(Q))\, dQ$, which, for large N, suggests a saddle point approximation.

In the saddle point approximation [37] we seek the stationary point of the action determined by

$$0 = \frac{\delta S[Q_1, Q_2]}{\delta Q_{\{1,2\}}} = \frac{\delta}{\delta Q_{\{1,2\}}} \left(-\frac{N}{g^2} Q_1^{\mathrm{T}} Q_2 + N \ln Z[Q_1, Q_2] \right) \quad = \quad 0. \tag{183}$$

This procedure corresponds to finding the point in the space (Q_1, Q_2) which provides the dominant contribution to the probability mass. This can be seen by writing the probability functional as $p[\mathbf{x}] = \iint \mathcal{D}Q_1 \mathcal{D}Q_2\, p[\mathbf{x}; Q_1, Q_2]$ with

$$\begin{aligned} p[\mathbf{x}; Q_1, Q_2] &= \exp\left(-\frac{N}{g^2} Q_1^{\mathrm{T}} Q_2 + \sum_i \ln \int \mathcal{D}\tilde{x}\, \exp\left(S_0[x_i, \tilde{x}] + \frac{1}{2} \tilde{x}^{\mathrm{T}} Q_1 \tilde{x} + \phi(x_i)^{\mathrm{T}} Q_2 \phi(x_i) \right) \right) \\ b[Q_1, Q_2] &:= \int \mathcal{D}\mathbf{x}\, p[\mathbf{x}; Q_1, Q_2], \end{aligned} \tag{184}$$

where we defined $b[Q_1, Q_2]$ as the contribution to the entire probability mass for a given value of the auxiliary fields Q_1, Q_2. Maximizing b therefore amounts to the condition (183), illustrated in Figure 12. We here used the convexity of the exponential function.

A more formal argument to obtain (183) proceeds by introducing the Legendre-Fenchel transform of $\ln \bar{Z}$ as

$$\Gamma[Q_1^*, Q_2^*] \quad := \quad \sup_{k, \tilde{k}} k^{\mathrm{T}} Q_1^* + \tilde{k}^{\mathrm{T}} Q_2^* - \ln \bar{Z}_Q[k, \tilde{k}],$$

the vertex generating functional or effective action (see Section 22.11 and [23, 27]). It holds that $\frac{\delta \Gamma}{\delta q_1} = k$ and $\frac{\delta \Gamma}{\delta q_2} = \tilde{k}$, the equations of state (226). The tree-level or mean-field approximation amounts to the approximation $\Gamma[Q_1^*, Q_2^*] \simeq -S[q_1, q_2]$, as derived in (274). The equations of state, for vanishing sources $k = \tilde{k} = 0$, therefore yield the saddle point equations

$$\begin{aligned} 0 = k = \frac{\delta \Gamma}{\delta Q_1^*} = -\frac{\delta S}{\delta Q_1^*} \\ 0 = \tilde{k} = \frac{\delta \Gamma}{\delta Q_2^*} = -\frac{\delta S}{\delta Q_2^*}, \end{aligned}$$

identical to (183). This more formal view has the advantage of being straight forwardly extendable to loopwise corrections (see Section 22.14.2).

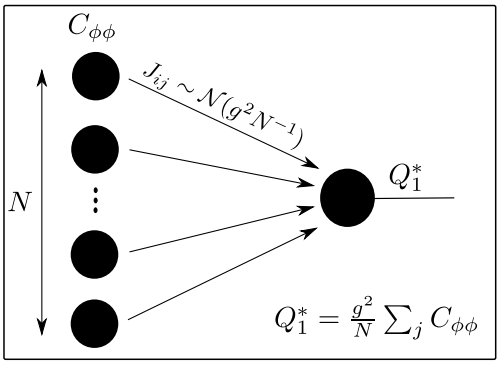


Figure 13: **Interpretation of the saddle point value Q_1^* given by eq. (185):** The summed covariances $C_{\phi\phi}$ received by a neuron in the network, weighted by the synaptic couplings J_{ij}, which have Gaussian statistics with variance $g^2 N^{-1}$.

The functional derivative in the stationarity condition (183) applied to $\ln Z[Q_1, Q_2]$ produces an expectation value with respect to the distribution (184): the fields Q_1 and Q_2 here act as sources. This yields the set of two equations

$$\begin{aligned} 0 &= -\frac{N}{g^2} Q_1^*(s,t) + \frac{N}{Z} \left. \frac{\delta Z[Q_1, Q_2]}{\delta Q_2(s,t)} \right|_{Q^*} \quad \leftrightarrow \quad Q_1^*(s,t) = g^2 \left\langle \phi(x(s)) \phi(x(t)) \right\rangle_{Q^*} =: g^2 C_{\phi(x)\phi(x)}(s,t) \\ 0 &= -\frac{N}{g^2} Q_2^*(s,t) + \frac{N}{Z} \left. \frac{\delta Z[Q_1, Q_2]}{\delta Q_1(s,t)} \right|_{Q^*} \quad \leftrightarrow \quad Q_2^*(s,t) = \frac{g^2}{2} \langle \tilde{x}(s) \tilde{x}(t) \rangle_{Q^*} = 0, \end{aligned} \tag{185}$$

where we defined the average autocorrelation function $C_{\phi(x)\phi(x)}(s,t)$ of the non-linearly transformed activity of the units. The second saddle point $Q_2^* = 0$ vanishes. This is because all expectation values of only $\tilde{x}$ fields vanish, as shown in Section 22.9.1. This is true in the system that is not averaged over the disorder and remains true in the averaged system, since the average is a linear operation, so expectation values become averages of their counterparts in the non-averaged system. If Q_2 was non-zero, it would alter the normalization of the generating functional through mixing of retarded and non-retarded time derivatives which then yield acausal response functions [37].

The expectation values $\langle \rangle_{Q^*}$ appearing in 185 must be computed self-consistently, since the values of the saddle points, by (182), influence the statistics of the fields $\mathbf{x}$ and $\tilde{\mathbf{x}}$, which in turn determines the functions Q_1^* and Q_2^* by 185.

Inserting the saddle point solution into the generating functional 182 we get

$$\bar{Z}^* \propto \int \mathcal{D}x \int \mathcal{D}\tilde{x} \, \exp\left(S_0[x, \tilde{x}] + \frac{g^2}{2} \tilde{x}^{\mathrm{T}} C_{\phi(x)\phi(x)} \tilde{x} \right). \tag{186}$$

As the saddle points only couple to the sums of fields, the action has the important property that it decomposes into a sum of actions for individual, non-interacting units that feel a common field with self-consistently determined statistics, characterized by its second cumulant $C_{\phi(x)\phi(x)}$. Hence the saddle-point approximation reduces the network to N non-interacting units, or, equivalently, a single unit system. The step from (179) to (186) is therefore the replacement of the term Q_1, which depends on the very realization of the x by Q_1^*, which is a given function, the form of which depends only on the statistics of the x. This step allows the decoupling of the equations and again shows the self-averaging nature of the problem: the particular realization of the x is not important; it suffices to know their statistics that determines Q_1^* to get the dominant contribution to Z.

The second term in (186) is a Gaussian noise with a two point correlation function $C_{\phi(x)\phi(x)}(s,t)$. The physical interpretation is the noisy signal each unit receives due to the input from the other N units. Its autocorrelation function is given by the summed autocorrelation functions of the output activities $\phi(x_i(t))$ weighted by $g^2 N^{-1}$, which incorporates the Gaussian statistics of the couplings. This intuitive picture is shown in Figure 13.

The interpretation of the noise can be appreciated by explicitly considering the moment generating functional of a Gaussian noise with a given autocorrelation function $C(t,t')$, which leads to the cumulant generating functional $\ln Z_\zeta[\tilde{x}]$ that appears in the exponent of 186 and has the form

$$\begin{aligned} \ln Z_\zeta[\tilde{x}] &= \ln \langle \exp\left(\int \tilde{x}(t) \, \zeta(t) \, dt \right) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(t) \, C(t,t') \, \tilde{x}(t') \, dt \, dt' \\ &= \frac{1}{2} \tilde{x}^{\mathrm{T}} \, C \, \tilde{x}. \end{aligned}$$

Note that the effective noise term only has a non-vanishing second cumulant. This means the effective noise is Gaussian, as the cumulant generating function is quadratic. It couples pairs of time points that are correlated.

This is the starting point in [38, eq. (3)], stating that the effective mean-field dynamics of the network is given by that of a single unit

$$(\partial_t + 1)\, x(t) \quad = \quad \eta(t) \tag{187}$$

driven by a Gaussian noise $\eta = \zeta + \frac{d\xi}{dt}$ with autocorrelation $\langle \eta(t)\eta(s)\rangle = g^2\, C_{\phi(x)\phi(x)}(t,s) + D\delta(t-s)$. In the cited paper the white noise term $\propto D$ is absent, though.

We may either formally invert the operator $-S^{(2)}$ corresponding to the action (186) to obtain the propagators of the system as in the case of the Ornstein-Uhlenbeck processes Section 22.8. Since we only need the propagator $\Delta_{xx}(t,s) = \langle x(t)x(s)\rangle =: C_{xx}(t,s)$ here, we may alternatively multiply the equation (187) for time points t and s and take the expectation value with respect to the noise η on both sides, which leads to

$$(\partial_t + 1)\,(\partial_s + 1)\, C_{xx}(t,s) = g^2\, C_{\phi(x)\phi(x)}(t,s) + D\delta(t-s), \tag{188}$$

where we defined the covariance function of the activities $C_{xx}(t,s) := \langle x(t)x(s)\rangle$. In the next section we will rewrite this equation into an equation of a particle in a potential.

22.10.4 Stationary statistics: Self-consistent autocorrelation of as motion of a particle in a potential

We are now interested in the stationary statistics of the system, i.e. $C_{xx}(t,s) =: c(t-s)$. The inhomogeneity in 188 is then also time-translation invariant, $C_{\phi(x)\phi(x)}(t+\tau,t)$ is only a function of τ. Therefore the differential operator $(\partial_t + 1)\,(\partial_s + 1)\, c(t-s)$, with $\tau = t - s$, simplifies to $(-\partial_\tau^2 + 1)\, c(\tau)$ so we get

$$(-\partial_\tau^2 + 1)\, c(\tau) \quad = \quad g^2\, C_{\phi(x)\phi(x)}(t+\tau,t) + D\,\delta(\tau). \tag{189}$$

Once (189) is solved, we know the covariance function $c(\tau)$ between two time points τ apart as well as the variance $c(0) =: c_0$. Since by the saddle point approximation in Section 22.10.3 the expression (186) is the generating functional of a Gaussian theory, the x are zero mean Gaussian random variables. We might call the field $x(t) =: x_1$ and $x(t+\tau) =: x_2$, which follow the distribution

$$(x_1, x_2) \sim \mathcal{N}\Big(0, \begin{pmatrix} c(0) & c(\tau) \\ c(\tau) & c(0) \end{pmatrix}\Big).$$

Consequently the second moment completely determines the distribution. We can therefore obtain $C_{\phi(x)\phi(x)}(t,s) = g^2 f_\phi(c(\tau), c(0))$ with

$$f_u(c, c_0) = \langle u(x_1)u(x_2)\rangle_{(x_1,x_2)\sim\mathcal{N}\left(0,\begin{pmatrix} c_0 & c \\ c & c_0 \end{pmatrix}\right)} \tag{190}$$

$$= \iint u\left(\sqrt{c_0 - \frac{c^2}{c_0}}\, z_1 + \tfrac{c}{\sqrt{c_0}}\, z_2\right) u\left(\sqrt{c_0}\, z_2\right) Dz_1 Dz_2 \tag{191}$$

with the Gaussian integration measure $Dz = \exp(-z^2/2)/\sqrt{2\pi}\, dz$ and for a function $u(x)$. Here, the two different arguments of $u(x)$ are by construction Gaussian with zero mean, variance $c(0) = c_0$, and covariance $c(\tau)$. Note that (190) reduces to one-dimensional integrals for $f_u(c_0, c_0) = \langle u(x)^2\rangle$ and $f_u(0, c_0) = \langle u(x)\rangle^2$, where x has zero mean and variance c_0.

We note that $f_u(c(\tau), c_0)$ in (190) only depends on τ through $c(\tau)$. We can therefore obtain it from the "potential" $g^2 f_\Phi(c(\tau), c_0)$ by

$$C_{\phi(x)\phi(x)}(t+\tau,t) \quad =: \quad \frac{\partial}{\partial c}\, g^2 f_\Phi(c(\tau), c_0) \tag{192}$$

where Φ is the integral of ϕ, i.e. $\Phi(x) = \int_0^x \phi(x)\, dx = \ln\cosh(x)$. The property $\frac{\partial}{\partial c} f_\Phi(c, c_0) = f_{\Phi'}(c(\tau), c_0)$ is known as Price's theorem [74]. Note that the representation in (190) differs from the one used in [38, eq. (7)]. The expression used here is also valid for negative $c(\tau)$ in contrast to the original formulation. We can therefore express the differential equation for the autocorrelation with the definition of the potential V

$$V(c; c_0) \quad := \quad -\frac{1}{2}c^2 + g^2 f_\Phi(c(\tau), c_0) - g^2 f_\Phi(0, c_0), \tag{193}$$

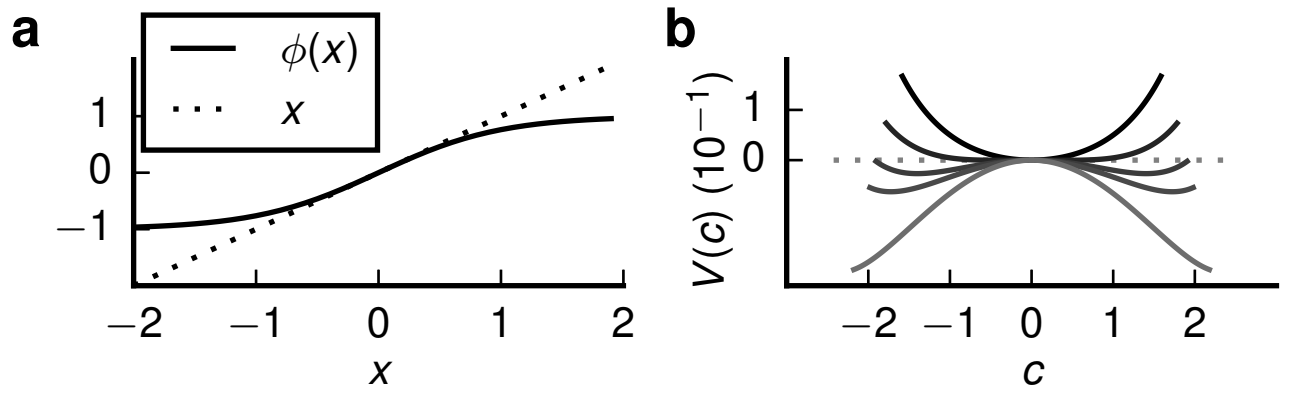


Figure 14: **Effective potential for the noise-less case $D = 0$.** **a** The gain function $\phi(x) = \tanh(x)$ close to the origin has unit slope. Consequently, the integral of the gain function $\Phi(x) = \ln\cosh(x)$ close to origin has the same curvature as the parabola $\frac{1}{2}x^2$. **b** Self-consistent potential for $g = 2$ and different values of $c_0 = 1.6, 1.8, 1.924, 2, 2.2$ (from black to light gray). The horizontal gray dotted line indicates the identical levels of initial and finial potential energy for the self-consistent solution $V(c_0; c_0) = 0$, corresponding to the initial value that leads to a monotonously decreasing autocovariance function that vanishes for $\tau \to \infty$.

where the subtraction of the last constant term is an arbitrary choice that ensures that $V(0; c_0) = 0$. The equation of motion (189) therefore takes the form

$$\partial_\tau^2 c(\tau) \quad = \quad -V'(c(\tau); c_0) - D\,\delta(\tau), \tag{194}$$

so it describes the motion of a particle in a (self-consistent) potential V with derivative $V' = \frac{\partial}{\partial c}V$. The δ-distribution on the right hand side causes a jump in the velocity that changes from $\frac{D}{2}$ to $-\frac{D}{2}$ at $\tau = 0$, because c is symmetric ($c(\tau) = c(-\tau)$) and hence $\dot{c}(\tau) = -\dot{c}(-\tau)$ and moreover the term $-V'(c(\tau); c_0)$ does not contribute to the kink. The equation must be solved self-consistently, as the initial value c_0 determines the effective potential $V(\cdot, c_0)$ via 193. The second argument c_0 indicates this dependence.

The gain function $\phi(x) = \tanh(x)$ is shown in Figure 14a, while Figure 14b shows the self-consistent potential for the noiseless case $D = 0$.

The potential is formed by the interplay of two opposing terms. The downward bend is due to $-\frac{1}{2}c^2$. The term $g^2 f_\Phi(c; c_0)$ is bent upwards. We get an estimate of this term from its derivative $g^2 f_\phi(c, c_0)$: Since $\phi(x)$ has unit slope at $x = 0$ (see Figure 14a), for small amplitudes c_0 the fluctuations are in the linear part of ϕ, so $g^2 f_\phi(c, c_0) \simeq g^2 c$ for all $c \le c_0$. Consequently, the potential $g^2 f_\Phi(c, c_0) = \int_0^c g^2 f_\phi(c', c_0)\, dc' \overset{c<c_0\ll 1}{\simeq} g^2 \frac{1}{2}c^2$ has a positive curvature at $c = 0$.

For $g < 1$, the parabolic part dominates for all c_0, so that the potential is bent downwards and the only bounded solution in the noiseless case $D = 0$ of (194) is the vanishing solution $c(t) \equiv 0$.

For $D > 0$, the particle may start at some point $c_0 > 0$ and, due to its initial velocity, reach the point $c(\infty) = 0$. Any physically reasonable solution must be bounded. In this setting, the only possibility is a solution that starts at a position $c_0 > 0$ with the same initial energy $V(c_0; c_0) + E_{\text{kin}}^0$ as the final potential energy $V(0; c_0) = 0$ at $c = 0$. The initial kinetic energy is given by the initial velocity $\dot{c}(0+) = -\frac{D}{2}$ as $E_{\text{kin}}^{(0)} = \frac{1}{2}\dot{c}(0+)^2 = \frac{D^2}{8}$. This condition ensures that the particle, starting at $\tau = 0$ at the value c_0 for $\tau \to \infty$ reaches the local maximum of the potential at $c = 0$; the covariance function decays from c_0 to zero.

For $g > 1$, the term $g^2 f_\Phi(c; c_0)$ can start to dominate the curvature close to $c \simeq 0$: the potential in Figure 14b is bent upwards for small c_0. For increasing c_0, the fluctuations successively reach the shallower parts of ϕ, hence the slope of $g^2 f_\phi(c, c_0)$ diminishes, as does the curvature of its integral, $g^2 f_\Phi(c; c_0)$. With increasing c_0, the curvature of the potential at $c = 0$ therefore changes from positive to negative.

In the intermediate regime, the potential assumes a double well shape. Several solutions exist in this case. One can show that the only stable solution is the one that decays to 0 for $\tau \to \infty$ [38, 39]. In the presence of noise $D > 0$ this assertion is clear due to the decorrelating effect of the noise, but it remains true also in the noiseless case.

By the argument of energy conservation, the corresponding value c_0 can be found numerically as the root of

$$\begin{aligned} V(c_0; c_0) + E_{\text{kin}}^{(0)} &\overset{!}{=} 0 \\ E_{\text{kin}}^{(0)} &= \frac{D^2}{8}, \end{aligned} \tag{195}$$

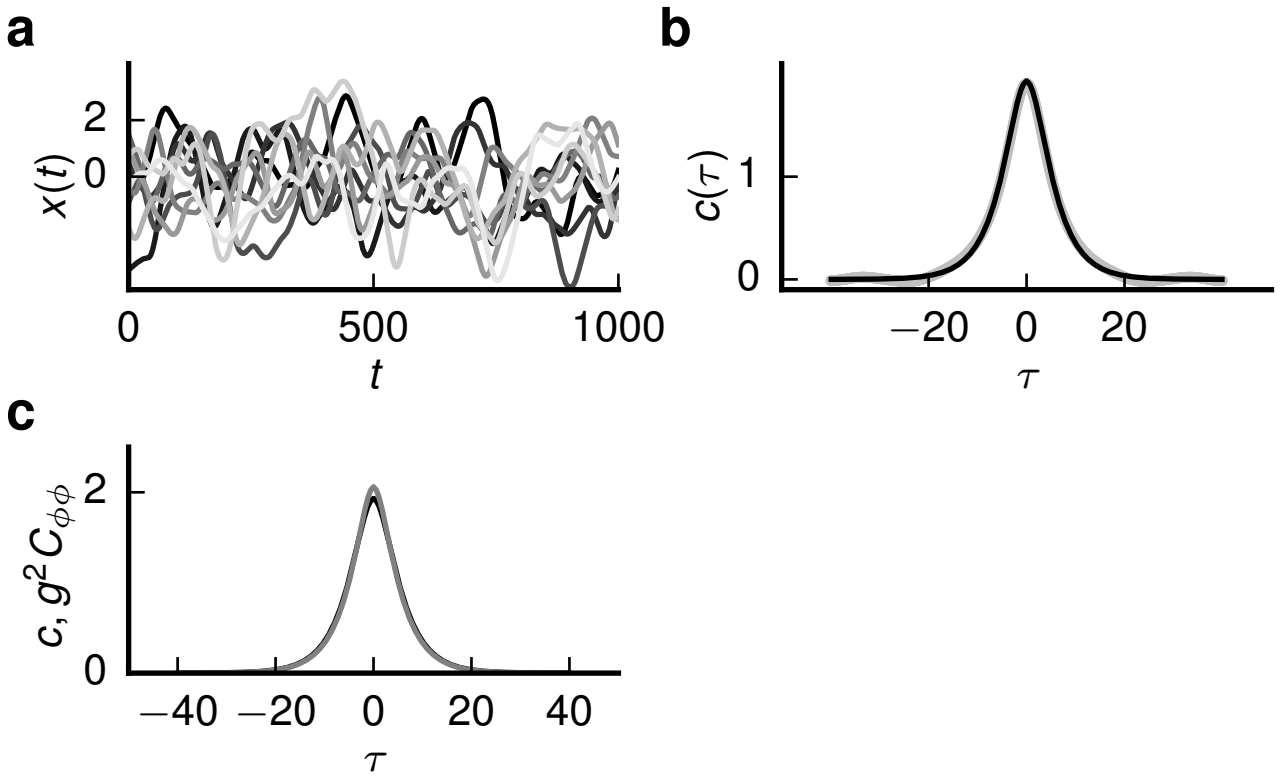


Figure 15: **Self-consistent autocovariance function from dynamic mean-field theory in the noise-less case.** Random network of 5000 Gaussian coupled units with with $g = 2$ and vanishing noise $D = 0$. **a** Activity of the first 10 units as function of time. **b** Self-consistent solution of covariance $c(\tau)$ (black) and result from simulation (gray). The theoretical result is obtained by first solving (195) for the initial value c_0 and then integrating (196). **c** Self-consistent solution (black) as in b and $C_{\phi\phi}(\tau) = g^2 f_\phi(c(\tau), c_0)$ given by (192) (gray). Duration of simulation $T = 1000$ time steps with resolution $h = 0.1$ each. Integration of (169) by forward Euler method.

for example with a simple bisectioning algorithm.

The corresponding shape of the autocovariance function then follows a straight forward integration of the differential equation (194). Rewriting the second order differential equation into a coupled set of first order equations, introducing $\partial_\tau c =: y$, we get for $\tau > 0$

$$\partial_\tau \begin{pmatrix} y(\tau) \\ c(\tau) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c - g^2 f_\phi(c, c_0) \\ y(\tau) \end{pmatrix} \tag{196}$$

with initial condition

$$\begin{pmatrix} y(0) \\ c(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{D}{2} \\ c_0 \end{pmatrix}.$$

The solution of this equation in comparison to direct simulation is shown in Figure 15. Note that the covariance function of the input to a unit, $C_{\phi\phi}(\tau) = g^2 f_\phi(c(\tau), c_0)$, bares strong similarities to the autocorrelation c, shown in Figure 15c: The suppressive effect of the non-linear, saturating gain function is compensated by the variance of the connectivity $g^2 > 1$, so that a self-consistent solution is achieved.

22.10.5 Transition to chaos

In this section, we will derive the largest Lyapunov exponent of the system that allows us to assess the conditions under which the system undergoes a transition into the chaotic regime. We will see that we can also conclude from this calculation that the system, to leading order in N in the large N limit, is indeed self-averaging. We will here see that the dominant contribution to the moment-generating function of the replicated system (175) indeed factorizes.

22.10.6 Assessing chaos by a pair of identical systems

We now aim to study whether the dynamics is chaotic or not. To this end, we consider a pair of identically prepared systems, in particular with identical coupling matrix $\mathbf{J}$ and, for $D > 0$, also the same realization of the Gaussian noise. We distinguish the dynamical variables x^α of the two systems by superscripts $\alpha \in \{1, 2\}$.

Let us briefly recall that the dynamical mean-field theory describes empirical population-averaged quantities for a single network realization (due to self-averaging). Hence, for large N we expect that

$$\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i^\alpha(t) x_i^\beta(s) \simeq c^{\alpha\beta}(t,s)$$

holds for most network realizations. To study the stability of the dynamics with respect to perturbations of the initial conditions we consider the population-averaged (mean-)squared distance between the trajectories of the two copies of the network:

$$\begin{aligned}\frac{1}{N}||x^1(t) - x^2(t)||^2 &= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(x_i^1(t) - x_i^2(t)\right)^2 \\ &= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(x_i^1(t)\right)^2 + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(x_i^2(t)\right)^2 - \frac{2}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i^1(t)x_i^2(t) \\ &\simeq c^{11}(t,t) + c^{22}(t,t) - 2c^{12}(t,t)\,.\end{aligned} \tag{197}$$

This idea has also been employed in [75]. Therefore, we define the mean-field mean-squared distance between the two copies:

$$d(t,s) := c^{11}(t,s) + c^{22}(t,s) - c^{12}(t,s) - c^{21}(t,s)\,, \tag{198}$$

which gives for equal time arguments the actual mean-squared distance $d(t) := d(t,t)$. Our goal is to find the temporal evolution of $d(t,s)$. The time evolution of a pair of systems in the chaotic regime with slightly different initial conditions is shown in Figure 16. Although the initial displacement between the two systems is drawn independently for each of the four shown trials, the divergence of $d(t)$ has a stereotypical form, which seems to be dominated by one largest Lyapunov exponent. The aim of the remainder of this section is to find this rate of divergence.

To derive an equation of motion for $d(t,s)$ it is again convenient to define a generating functional that captures the joint statistics of two systems and in addition allows averaging over the quenched disorder [see also 23, Appendix 23, last remark].

The generating functional is defined in analogy to the single system 172

$$\begin{aligned}Z[\{\mathbf{j}^\alpha, \tilde{\mathbf{j}}^\alpha\}_{\alpha\in\{1,2\}}](\mathbf{J}) = \Pi_{\alpha=1}^2\Big\{\int \mathcal{D}\mathbf{x}^\alpha \int \mathcal{D}\tilde{\mathbf{x}}^\alpha \exp\Big(\tilde{\mathbf{x}}^{\alpha\mathrm{T}}\big((\partial_t+1)\,\mathbf{x}^\alpha - \sum_j \mathbf{J}\phi(\mathbf{x}^\alpha)\big) + \mathbf{j}^{\alpha\mathrm{T}}\mathbf{x}^\alpha + \tilde{\mathbf{j}}^{\alpha\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{x}}^\alpha\Big)\Big\}\times \\ \times \exp\Big(\frac{D}{2}\,(\tilde{\mathbf{x}}^1 + \tilde{\mathbf{x}}^2)^{\mathrm{T}}(\tilde{\mathbf{x}}^1 + \tilde{\mathbf{x}}^2)\Big)\Big\},\end{aligned} \tag{199}$$

where the last term is the moment generating functional due to the white noise that is common to both subsystems. We note that the coupling matrix $\mathbf{J}$ is the same in both subsystems as well. Using the notation analogous to 172 and collecting the terms that affect each individual subsystem in the first, the common term in the second line, we get

$$\begin{aligned}Z[\{\mathbf{j}^\alpha, \tilde{\mathbf{j}}^\alpha\}_{\alpha\in\{1,2\}}](\mathbf{J}) = \Pi_{\alpha=1}^2\Big\{\int \mathcal{D}\mathbf{x}^\alpha \int \mathcal{D}\tilde{\mathbf{x}}^\alpha \exp\Big(S_0[\mathbf{x}^\alpha, \tilde{\mathbf{x}}^\alpha] - \tilde{\mathbf{x}}^{\alpha\mathrm{T}}\mathbf{J}\phi\left(\mathbf{x}^\alpha\right) + \mathbf{j}^{\alpha\mathrm{T}}\mathbf{x}^\alpha + \tilde{\mathbf{j}}^{\alpha\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{x}}^\alpha\Big)\Big\} \\ \times \exp\left(D\tilde{\mathbf{x}}^{1\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{x}}^2\right).\end{aligned} \tag{200}$$

Here the term in the last line appears due to the mixed product of the response fields in 199.

We will now perform the average over realizations in $\mathbf{J}$, as in Section 22.10.3 eq. 178. We therefore need to evaluate the Gaussian integral

$$\begin{aligned}&\int dJ_{ij}\mathcal{N}(0, \frac{g^2}{N}, J_{ij}) \exp\left(-J_{ij}\sum_{\alpha=1}^{2}\tilde{x}_i^{\alpha\mathrm{T}}\phi(x_j^\alpha)\right) \\ &= \exp\left(\frac{g^2}{2N}\sum_{\alpha=1}^{2}\left(\tilde{x}_i^{\alpha\mathrm{T}}\phi(x_j^\alpha)\right)^2\right) \\ &\times \exp\left(\frac{g^2}{N}\,\tilde{x}_i^{1\mathrm{T}}\phi(x_j^1)\,\tilde{x}_i^{2\mathrm{T}}\phi(x_j^2)\right).\end{aligned} \tag{201}$$

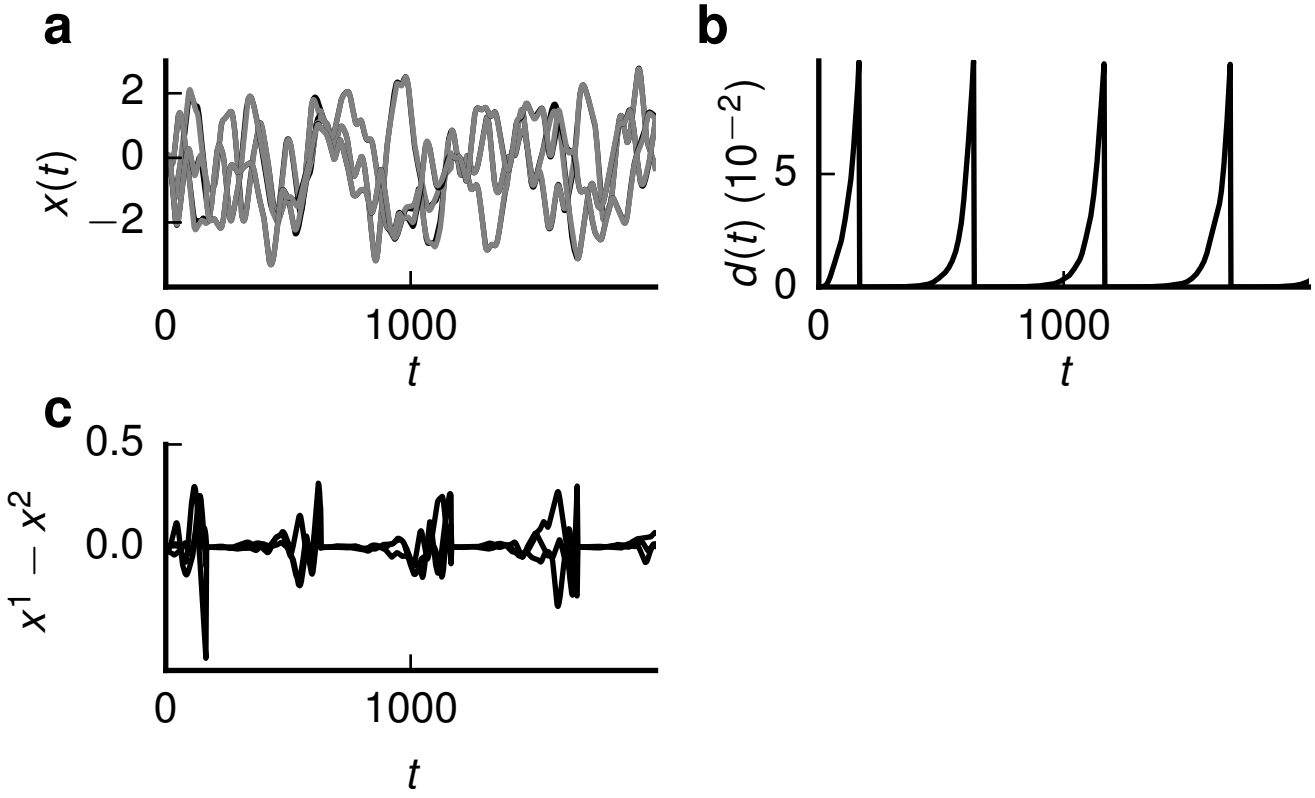


Figure 16: **Chaotic evolution.** **a** Dynamics of two systems starting at similar initial conditions for chaotic case with $g = 2$, $N = 5000$, $D = 0.01$. Trajectories of three units shown for the unperturbed (black) and the perturbed system (gray). **b** Absolute average squared distance $d(t)$ given by (197) of the two systems. **c** Difference $x_1 - x_2$ for the first three units. The second system is reset to the state of the first system plus a small random displacement as soon as $d(t) > 0.1$. Other parameters as in Figure 15.

Similar as for the Gaussian integral over the common noises that gave rise to the coupling term between the two systems in the second line of 200, we here obtain a coupling term between the two systems, in addition to the terms that only include variables of a single subsystem in the second last line. Note that the two coupling terms are different in nature. The first, due to common noise, represents common temporal fluctuations injected into both systems. The second is static in its nature, as it arises from the two systems having the same coupling $\mathbf{J}$ in each of their realizations that enter the expectation value. The terms that only affect a single subsystem are identical to those in (179). We treat these terms as before and here concentrate on the mixed terms, which we rewrite (including the $\sum_{i\neq j}$ in (200) and using our definition $\tilde{x}_i^{\alpha\mathrm{T}}\phi(x_j^\alpha) = \int dt\, \tilde{x}_i^\alpha(t)\phi(x_j^\alpha(t))\, dt$) as

$$\begin{aligned} &\exp\Big(\frac{g^2}{N}\sum_{i\neq j}\tilde{x}_i^{1\mathrm{T}}\phi(x_j^1)\,\tilde{x}_i^{2\mathrm{T}}\phi(x_j^2)\Big) \\ &= \exp\Big(\iint\sum_i \tilde{x}_i^1(s)\tilde{x}_i^2(t)\,\underbrace{\frac{g^2}{N}\sum_j \phi(x_j^1(s))\,\phi(x_j^2(t))}_{=:T_1(s,t)}\,ds\,dt\Big) + O(N^{-1}), \end{aligned} \tag{202}$$

where we included the self coupling term $i = j$, which is only a subleading correction of order N^{-1}.

We now follow the steps in Section 22.10.3 and introduce three pairs of auxiliary variables. The pairs Q_1^α, Q_2^α are defined as before in (180) and (181), but for each subsystem, while the pair T_1, T_2 decouples the mixed term (202) by defining

$$T_1(s,t) := \frac{g^2}{N}\sum_j \phi(x_j^1(s))\,\phi(x_j^2(t)),$$

as indicated by the curly brace in (202).

Taken together, we can therefore rewrite the generating functional (200) averaged over the couplings as

$$\begin{aligned} \bar{Z}[\{\mathbf{j}^\alpha,\tilde{\mathbf{j}}^\alpha\}_{\alpha\in\{1,2\}}] &:= \langle Z[\{\mathbf{j}^\alpha,\tilde{\mathbf{j}}^\alpha\}_{\alpha\in\{1,2\}}](\mathbf{J})\rangle_{\mathbf{J}} \\ &= \Pi_{\alpha=1}^2\Big\{\int\mathcal{D}Q_1^\alpha\int\mathcal{D}Q_2^\alpha\Big\}\int\mathcal{D}T_1\int\mathcal{D}T_2\,\exp\Big(\Omega[\{Q_1^\alpha,Q_2^\alpha\}_{\alpha\in\{1,2\}},T_1,T_2]\Big) \end{aligned} \tag{203}$$

$$\Omega[\{Q_1^\alpha,Q_2^\alpha\}_{\alpha\in\{1,2\}},T_1,T_2] := -\sum_{\alpha=1}^2 Q_1^{\alpha\mathrm{T}}Q_2^\alpha - T_1^{\mathrm{T}}T_2 + \ln\, Z^{12}[\{Q_1^\alpha,Q_2^\alpha\}_{\alpha\in\{1,2\}},T_1,T_2]$$

$$\begin{aligned} Z^{12}[\{Q_1^\alpha,Q_2^\alpha\}_{\alpha\in\{1,2\}},T_1,T_2] = \Pi_{\alpha=1}^2\Big\{&\int\mathcal{D}\mathbf{x}^\alpha\int\mathcal{D}\tilde{\mathbf{x}}^\alpha\,\exp\Big(S_0[\mathbf{x}^\alpha,\tilde{\mathbf{x}}^\alpha] + \mathbf{j}^{\alpha\mathrm{T}}\mathbf{x}^\alpha + \tilde{\mathbf{j}}^{\alpha\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{x}}^\alpha + \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{x}}^{\alpha\mathrm{T}}Q_1^\alpha\tilde{\mathbf{x}}^\alpha + \frac{g^2}{N}\phi(\mathbf{x}^\alpha)^{\mathrm{T}}Q_2^\alpha\phi(\mathbf{x}^\alpha)\Big) \\ &\times\exp\Big(\tilde{\mathbf{x}}^{1\mathrm{T}}\,(T_1+D)\,\tilde{\mathbf{x}}^2 + \frac{g^2}{N}\phi(\mathbf{x}^1)^{\mathrm{T}}T_2\phi(\mathbf{x}^2)\Big)\Big)\,. \end{aligned}$$

We now determine, for vanishing sources, the fields Q_1^α, Q_2^α, T_1, T_2 at which the contribution to the integral is maximal by requesting $\frac{\delta\Omega}{\delta Q_{1,2}^\alpha} = \frac{\delta\Omega}{\delta T_{1,2}} \stackrel{!}{=} 0$ for the exponent Ω of 203. Here again the term $\ln Z^{12}$ plays the role of a cumulant generating function and the fields $Q_1^\alpha, Q_2^\alpha, T_1, T_2$ play the role of sources, each bringing down the respective factor they multiply. We denote the expectation value with respect to this functional as $\langle\circ\rangle_{Q^*,T^*}$ and obtain the self-consistency equations

$$\begin{aligned} Q_1^{\alpha*}(s,t) &= \frac{1}{Z^{12}}\frac{\delta Z^{12}}{\delta Q_2^\alpha(s,t)} = \frac{g^2}{N}\sum_j\langle\phi(x_j^\alpha)\phi(x_j^\alpha)\rangle_{Q^*,T^*} \\ Q_2^{\alpha*}(s,t) &= 0 \\ T_1^*(s,t) &= \frac{1}{Z^{12}}\frac{\delta Z^{12}}{\delta T_2(s,t)} = \frac{g^2}{N}\sum_j\langle\phi(x_j^1)\phi(x_j^2)\rangle_{Q^*,T^*} \\ T_2^*(s,t) &= 0. \end{aligned} \tag{204}$$

The generating functional at the saddle point is therefore

$$\begin{aligned} \bar{Z}^*[\{\mathbf{j}^\alpha,\tilde{\mathbf{j}}^\alpha\}_{\alpha\in\{1,2\}}] = \iint\Pi_{\alpha=1}^2\mathcal{D}\mathbf{x}^\alpha\mathcal{D}\tilde{\mathbf{x}}^\alpha\,\exp\Big(\sum_{\alpha=1}^2 S_0[\mathbf{x}^\alpha,\tilde{\mathbf{x}}^\alpha] + \mathbf{j}^{\alpha\mathrm{T}}\mathbf{x}^\alpha + \tilde{\mathbf{j}}^{\alpha\mathrm{T}}\tilde{\mathbf{x}}^\alpha + \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{x}}^{\alpha\mathrm{T}}Q_1^{\alpha*}\tilde{\mathbf{x}}^\alpha\Big)\times \\ \times\exp\big(\tilde{\mathbf{x}}^{\alpha\mathrm{T}}\,(T_1^*+D)\,\tilde{\mathbf{x}}^\beta\big)\,. \end{aligned} \tag{205}$$

We make the following observations:

1. The two subsystems $\alpha = 1, 2$ in the first line of (205) have the same form as in 186. This has been expected, because the absence of any physical coupling between the two systems implies that the marginal statistics of the activity in one system cannot be affected by the mere presence of the second, hence also their saddle points $Q^{\alpha}_{1,2}$ must be the same as in 186.

2. The entire action is symmetric with respect to interchange of any pair of unit indices. So we have reduced the system of $2N$ units to a system of 2 units.

3. If the term in the second line of 205 was absent, the statistics in the two systems would be independent. Two sources, however, contribute to the correlations between the systems: The common Gaussian white noise that gave rise to the term $\propto D$ and the non-white Gaussian noise due to a non-zero value of the auxiliary field $T_1^*(s,t)$.

4. Only products of pairs of fields appear in 205, so that the statistics of the x^{α} is Gaussian.

As for the single system, we can express the joint system by a pair of dynamic equations

$$(\partial_t + 1)\, x^{\alpha}(t) = \eta^{\alpha}(t) \quad \alpha \in \{1, 2\} \tag{206}$$

together with a set of self-consistency equations for the statistics of the noises η^{α} following from 204

$$\langle \eta^{\alpha}(s)\, \eta^{\beta}(t) \rangle = D\delta(t-s) + g^2 \left\langle \phi(x^{\alpha}(s)) \phi(x^{\beta}(t)) \right\rangle. \tag{207}$$

Obviously, this set of equations 206 and 207 marginally for each subsystem admits the same solution as determined in Section 22.10.4. Moreover, the joint system therefore also possesses the fixed point $x^1(t) \equiv x^2(t)$, where the activities in the two subsystems are identical, i.e. characterized by $c^{12}(t,s) = c^{11}(t,s) = c^{22}(t,s)$ and consequently $d(t) \equiv 0\, \forall t$ (198).

We will now investigate if this fixed point is stable. If it is, this implies that any perturbation of the system will relax such that the two subsystems are again perfectly correlated. If it is unstable, the distance between the two systems may increase, indicating chaotic dynamics.

We already know that the autocorrelation functions in the subsystems are stable and each obey the equation of motion 194. We could use the formal approach, writing the Gaussian action as a quadratic form and determine the correlation and response functions as the inverse, or Green's function, of this bi-linear form. Here, instead we employ a simpler approach: we multiply the equation 206 for $\alpha = 1$ and $\alpha = 2$ and take the expectation value on both sides, which leads to

$$(\partial_t + 1)\, (\partial_s + 1)\, \langle x^{\alpha}(t) x^{\beta}(s) \rangle = \langle \eta^{\alpha}(t) \eta^{\beta}(s) \rangle,$$

so we get for $\alpha, \beta \in \{1, 2\}$

$$(\partial_t + 1)\, (\partial_s + 1)\, c^{\alpha\beta}(t,s) = D\delta(t-s) + g^2 F_{\phi}\left(c^{\alpha\beta}(t,s), c^{\alpha\alpha}(t,t), c^{\beta\beta}(s,s) \right), \tag{208}$$

where the function F_{ϕ} is defined as the Gaussian expectation value

$$F_{\phi}(c^{12}, c^1, c^2) := \left\langle \phi(x^1) \phi(x^2) \right\rangle$$

for the bi-variate Gaussian

$$\begin{pmatrix} x^1 \\ x^2 \end{pmatrix} \sim \mathcal{N}_2 \left(0, \begin{pmatrix} c^1 & c^{12} \\ c^{12} & c^2 \end{pmatrix} \right).$$

First, we observe that the equations for the autocorrelation functions $c^{\alpha\alpha}(t,s)$ decouple and can each be solved separately, leading to the same equation 194 as before. As noted earlier, this formal result could have been anticipated, because the marginal statistics of each subsystem cannot be affected by the mere presence of the respective other system. Their solutions

$$c^{11}(s,t) = c^{22}(s,t) = c(t-s)$$

then provide the "background", i.e., the second and third argument of the function F_{ϕ} on the right-hand side, for the equation for the crosscorrelation function between the two copies. Hence it remains to determine the equation of motion for $c^{12}(t,s)$.

We first determine the stationary solution $c^{12}(t,s) = k(t-s)$. We see immediately that $k(\tau)$ obeys the same equation of motion as $c(\tau)$, so $k(\tau) = c(\tau)$. The distance 198 therefore vanishes. Let us now study the stability of this solution. We hence need to expand c^{12} around the stationary solution

$$c^{12}(t,s) = c(t-s) + \epsilon\, k^{(1)}(t,s)\,, \; \epsilon \ll 1\,.$$

We expand the right hand side of (208) into a Taylor series using Price's theorem and 190

$$\begin{aligned} F_\phi\left(c^{12}(t,s),c_0,c_0\right) &= f_\phi\left(c^{12}(t,s),c_0\right) \\ &= f_\phi\left(c(t-s),c_0\right) + \epsilon\, f_{\phi'}\left(c(t-s),c_0\right)\, k^{(1)}(t,s) + O(\epsilon^2). \end{aligned}$$

Inserted into 208 and using that c solves the lowest order equation, we get the linear equation of motion for the first order deflection

$$(\partial_t+1)\,(\partial_s+1)\; k^{(1)}(t,s) = g^2 f_{\phi'}\left(c(t-s),c_0\right)\; k^{(1)}(t,s). \tag{209}$$

In the next section we will determine the growth rate of $k^{(1)}$ and hence, by 198

$$\begin{aligned} d(t) &= \underbrace{c^{11}(t,t)}_{c_0} + \underbrace{c^{22}(s,s)}_{c_0} \underbrace{-c^{12}(t,t) - c^{21}(t,t)}_{-2c_0 - 2\epsilon\, k^{(1)}(t,t)} \\ &= -2\epsilon\, k^{(1)}(t,t) \end{aligned} \tag{210}$$

the growth rate of the distance between the two subsystems. The negative sign makes sense, since we expect in the chaotic state that $c^{12}(t,s) \overset{t,s\to\infty}{=} 0$, so $k^{(1)}$ must be of opposite sign than $c>0$.

22.10.7 Schrödinger equation for the maximum Lyapunov exponent

We here want to reformulate the equation for the variation of the cross-system correlation (209) into a Schrödinger equation, as in the original work [38, eq. 10].

First, noting that $C_{\phi'\phi'}(t,s) = f_{\phi'}\left(c(t-s),c_0\right)$ is time translation invariant, it is advantageous to introduce the coordinates $T=t+s$ and $\tau=t-s$ and write the covariance $k^{(1)}(t,s)$ as $k(T,\tau)$ with $k^{(1)}(t,s)=k(t+s,t-s)$. The differential operator $(\partial_t+1)\,(\partial_s+1)$ with the chain rule $\partial_t \to \partial_T+\partial_\tau$ and $\partial_s \to \partial_T-\partial_\tau$ in the new coordinates is $(\partial_T+1)^2-\partial_\tau^2$. A separation ansatz $k(T,\tau)=e^{\frac{1}{2}\kappa T}\,\psi(\tau)$ then yields the eigenvalue equation

$$(\frac{\kappa}{2}+1)^2\psi(\tau) - \partial_\tau^2\psi(\tau) = g^2 f_{\phi'}\left(c(\tau),c_0\right)\psi(\tau)$$

for the growth rates κ of $d(t) = -2k^{(1)}(t,t) = -2k(2t,0)$. We can express the right hand side by the second derivative of the potential (193) $V(c(\tau);c_0)$ so that with

$$V''(c(\tau);c_0) \;=\; -1 + g^2 f_{\phi'}\left(c(\tau),c_0\right) \tag{211}$$

we get the time-independent Schrödinger equation

$$\left(-\partial_\tau^2 - V''(c(\tau);c_0)\right)\psi(\tau) \;=\; \underbrace{\left(1-\left(\frac{\kappa}{2}+1\right)^2\right)}_{=:E}\psi(\tau). \tag{212}$$

The eigenvalues ("energies") E_n determine the exponential growth rates κ_n the solutions $k(2t,0)=e^{\kappa_n t}\,\psi_n(0)$ at $\tau=0$ with

$$\kappa_n^{\pm} \;=\; 2\left(-1\pm\sqrt{1-E_n}\right). \tag{213}$$

We can therefore determine the growth rate of the mean-square distance of the two subsystems in Section 22.10.6 by (210). The fastest growing mode of the distance is hence given by the ground state energy E_0 and the plus in (213). The deflection between the two subsystems therefore growth with the rate

$$\begin{aligned} \lambda_{\max} &= \frac{1}{2}\kappa_0^+ \\ &= -1+\sqrt{1-E_0}, \end{aligned} \tag{214}$$

where the factor $1/2$ in the first line is due to d being the squared distance, hence the length $\sqrt{d}$ growth with half the exponent as d.

Energy conservation (195) determines c_0 also in the case of non-zero noise $D\neq 0$, as shown in Figure 17a. The autocovariance function obtained from the solution of (196) agrees well to the direct simulation Figure 17b. The quantum potential appearing in (212) is shown in Figure 17c.

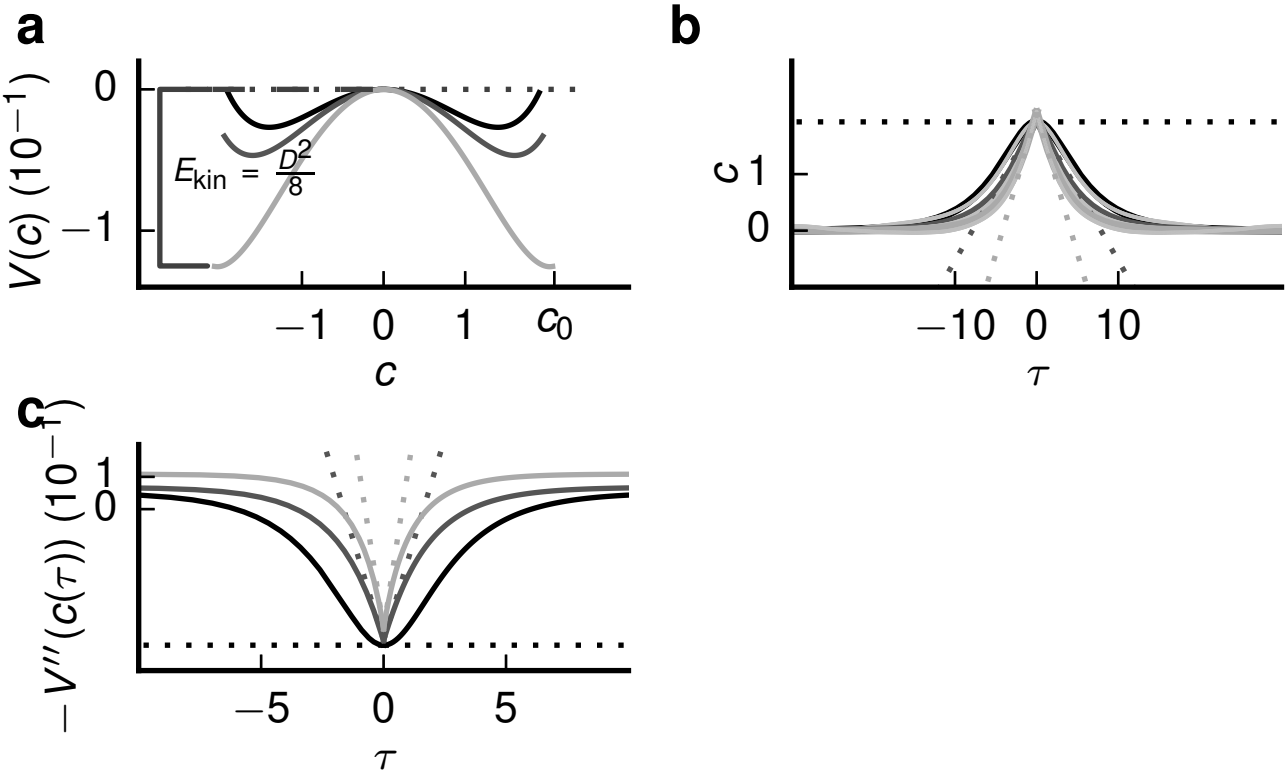


Figure 17: **Dependence of the self-consistent solution on the noise level D. a** Potential that determines the self-consistent solution of the autocorrelation function 193. Noise amplitude $D > 0$ corresponds to an initial kinetic energy $E_{\text{kin}} = \frac{D^2}{8}$. The initial value c_0 is determined by the condition $V(c_0; c_0) + E_{\text{kin}} = 0$, so that the "particle" starting at $c(0) = c_0$ has just enough energy to reach the peak of the potential at $c(\tau \to \infty) = 0$. In the noiseless case, the potential at the initial position $c(0) = c_0$ must be equal to the potential for $\tau \to \infty$, i.e. $V(c_0; c_0) = V(0) = 0$, indicated by horizontal dashed line and the corresponding potential (black). **b** Resulting self-consistent autocorrelation functions given by (196). The kink at zero time lag $\dot{c}(0-) - \dot{c}(0+) = \frac{D}{2}$ is indicated by the tangential dotted lines. In the noiseless case the slope vanishes (horizontal dotted line). Simulation results shown as light gray underlying curves. **c** Quantum mechanical potential appearing in the Schrödinger equation (212) with dotted tangential lines at $\tau = \pm 0$. Horizontal dotted line indicates the vanishing slope in the noiseless case. Other parameters as in Figure 14.

22.10.8 Condition for transition to chaos

We can construct an eigensolution of (212) from (194). First we note that for $D \neq 0$, c has a kink at $\tau = 0$. This can be seen by integrating (194) from $-\epsilon$ to ϵ, which yields

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \to 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \partial_\tau^2 c d\tau &= \dot{c}(0+) - \dot{c}(0-) \\ &= D. \end{aligned}$$

Since $c(\tau) = c(-\tau)$ is an even function it follows that $\dot{c}(0+) = -\dot{c}(0-) = -\frac{D}{2}$. For $\tau \neq 0$ we can differentiate (194) with respect to time τ to obtain

$$\begin{aligned} \partial_\tau \partial_\tau^2 c(\tau) &= \partial_\tau^2 \dot{c}(\tau) \\ = -\partial_\tau V'(c(\tau)) &= -V''(c(\tau))\, \dot{c}(\tau). \end{aligned}$$

Comparing the right hand side expressions shows that $\left(\partial_\tau^2 + V''(c(\tau))\right) \dot{c}(\tau) = 0$, so $\dot{c}$ is an eigensolution for eigenvalue $E_n = 0$ of (212).

Let us first study the case of vanishing noise $D = 0$ as in [38]. The solution then $\dot{c}$ exists for all τ. Since c is a symmetric function, $\Psi_0 = \dot{c}$ has single node. The single node of this solution implies there must be a state with zero nodes that has even lower energy, i.e. $E_0 < 0$. This, in turn, indicates a positive Lyapunov exponent $\Lambda_{\max}$ according to (214). This is the original argument in [38], showing that at $g = 1$ a transition from a silent to a chaotic state takes place.

Our aim is to find the parameter values for which the transition to the chaotic state takes place in the presence of noise. We know that the transition takes place if the eigenvalue of the ground state of the Schrödinger equation is zero. We can therefore explicitly try to find a solution of (212) for eigenenergy $E_n = 0$, i.e. we seek the homogeneous solution that satisfies all boundary conditions, i.e. continuity of the solution as well as its first and second derivative. We already know that $\dot{c}(\tau)$ is one homogeneous solution of (212) for positive and for negative τ. For $D \neq 0$, we can construct a continuous solution from the two branches by defining

$$y_1(\tau) = \begin{cases} \dot{c}(\tau) & \tau \geq 0 \\ -\dot{c}(\tau) & \tau < 0 \end{cases}, \tag{215}$$

which is symmetric, consistent with the search for the ground state. In general, y_1 does not solve the Schrödinger equation, because the derivative at $\tau = 0$ is not necessarily continuous, since by 189 $\partial_\tau y_1(0+) - \partial_\tau y_1(0-) = \ddot{c}(0+) + \ddot{c}(0-) = 2(c_0 - g^2 f_\phi(c_0; c_0))$. Therefore y_1 is only an admissible solution, if the right hand side vanishes. The criterion for the transition to the chaotic state is hence

$$\begin{aligned} 0 = \partial_\tau^2 c(0\pm) &= c_0 - g^2 f_\phi\,(c_0, c_0) \\ &= -V'(c_0; c_0). \end{aligned} \tag{216}$$

The latter condition therefore shows that the curvature of the autocorrelation function vanishes at the transition. In the picture of the motion of the particle in the potential the vanishing acceleration at $\tau = 0$ amounts to a potential with a flat tangent at c_0.

A necessary condition is the minimum of the potential

$$V''(c_0, c_0) < 0,$$

because the ground state energy cannot be smaller than the potential, as it is the sum of potential energy and kinetic energy. With (211) the latter condition translates to

$$1 \leq g^2 \langle \phi'(x)^2 \rangle$$

It is equivalent to the spectral radius of the Jacobian $J_{ij}\phi'$ of the dynamics (169) to be larger than one: the point where linear stability is lost.

The criterion for the transition can be understood intuitively. The additive noise increases the peak of the autocorrelation at $\tau = 0$. In the large noise limit, the autocorrelation decays as $e^{-|\tau|}$, so the curvature is positive. The decay of the autocorrelation is a consequence of the uncorrelated external input. In contrast, in the noiseless case, the autocorrelation has a flat tangent at $\tau = 0$, so the curvature is negative. The only reason for its decay is the decorrelation due to the chaotic dynamics. The transition between these two forces of decorrelation hence takes place at the point at which the curvature changes sign, from dominance of the external sources to dominance of the intrinsically generated fluctuations. The phase diagram of the network is illustrated in Figure 18. For a more detailed discussion please see [71].

A closely related calculation shows that condition for the the transition to chaos in the absence of noise is identical to the condition for a vanishing coupling between replicas. Therefore, in the chaotic regime the system is, to leading order in N, also self-averaging. This argument can be extended to the case with noise $D \neq 0$. One finds that also here the only physically admissible solution for the field coupling the replicas is one that vanishes (see exercises).

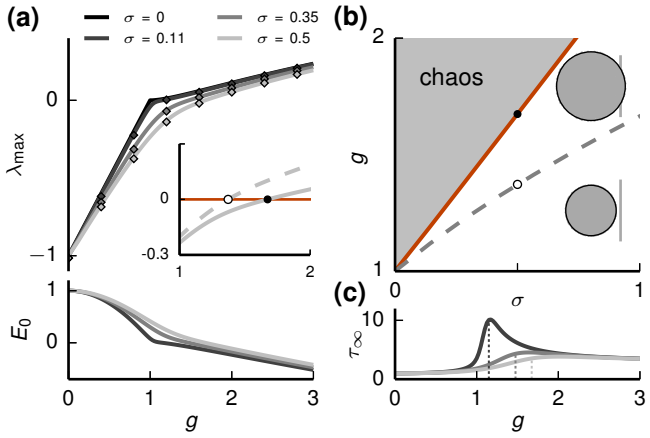


Figure 18: **Transition to chaos.** **(a)** Upper part of vertical axis: Maximum Lyapunov exponent $\lambda_{\max}$ (214) as a function of the coupling strength g for different input amplitude levels. Mean-field prediction (solid curve) and simulation (diamonds). Comparison to the upper bound $-1 + g\sqrt{\langle \phi'(x)^2 \rangle}$ (dashed) for $\sqrt{D/2} = \sigma = 0.5$ in inset. Zero crossings marked with dots. Lower part of vertical axis: Ground state energy E_0 as a function of g. **(b)** Phase diagram with transition curve (solid red curve) obtained from (216) and necessary condition $(1 = g^2 \langle \phi'(x)^2 \rangle$, gray dashed curve). Dots correspond to zero crossings in inset in (a). Disk of eigenvalues of the Jacobian matrix for $\sqrt{D/2} = \sigma = 0.8$ and $g = 1.25$ (lower) and $g = 2.0$ (upper) centered at -1 in the complex plane (gray). Radius $\rho = g\sqrt{\langle \phi'(x)^2 \rangle}$ from random matrix theory (black). Vertical line at zero. **(c)** Asymptotic decay time τ_∞ of autocorrelation function. Vertical dashed lines mark the transition to chaos. Color code as in (a). Network size of simulations $N = 5000$. From [72].

22.11 Vertex generating function

We have seen in the previous sections that the statistics of a system can be either described by the moment generating function $Z(j)$ or, more effectively, by the cumulant generating function $W(j) = \ln Z(j)$. The decomposition of the action S into a quadratic part $-\frac{1}{2}x^{\mathrm{T}}Ax$ and the remaining terms collected in $V(x)$ allowed us to derive graphical rules in terms of Feynman diagrams to calculate the cumulants or moments of the variables in an effective way (see 22.5). We saw that the expansion of the cumulant generating function $W(j)$ in the general case $S_0(x) + \epsilon V(x)$ is composed of connected components only. In the particular case of a decomposition as $S(x) = \frac{1}{2}x^{\mathrm{T}}Ax + \epsilon V(x)$, we implicitly assume a quadratic approximation around the value $x = 0$. If the interacting part $V(x)$ and the external source j is small compared to the free theory, this is the natural choice. We will here derive a method to systematically expand fluctuations around the true mean value in the case that the interaction is strong, so that the dominant point of activity is in general far away from zero. Let us begin with an example to illustrate the situation.

22.11.1 Motivating example for the expansion around a non-vanishing mean value

Let us study the fluctuating activity in a network of N neurons which obeys the set of coupled equations

$$\begin{aligned} x_i &= \sum_j J_{ij}\phi(x_j) + \mu_i + \xi_i \qquad (217) \\ \xi_i &\sim \mathcal{N}(0, D_i) \qquad \langle \xi_i \xi_j \rangle = \delta_{ij} D_i, \\ \phi(x) &= \tanh(x - \theta). \end{aligned}$$

Here the N units are coupled by the synaptic weights J_{ij} from unit j to unit i. We may think about x_i being the membrane potential of the neuron and $\phi(x_i)$ its firing rate, which is a non-linear function ϕ of the membrane potential. The non-linearity has to obey certain properties. For example, it should typically saturate at high rates, mimicking the inability of neurons to fire in rapid succession. The choice of $\phi(x) = \tanh(x)$ is common in the field of artificial neuronal networks. The term μ_i represents an additional input to the i-th neuron and ξ_i is a centered Gaussian noise causing fluctuations within the network.

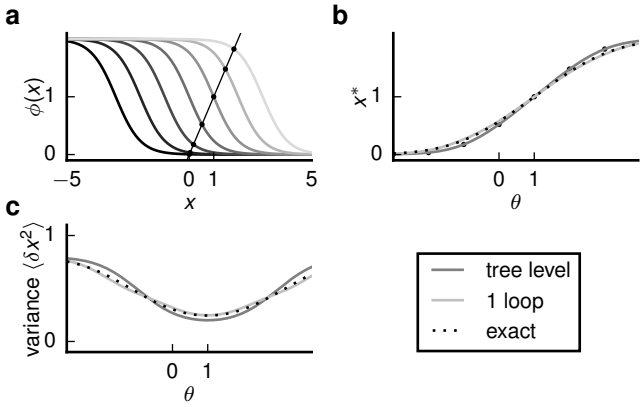


Figure 19: **Self-consistent solution of the mean activity in a single population network. a** Tree level approximation of the self-consistent activity given by intersection of left hand side of (218) (thin black line with unit slope) and the right hand side; different gray levels indicate thresholds $\theta \in [-3, 4]$ from black to light gray. Black dots mark the points of intersection, yielding the self-consistent tree-level or mean-field approximation neglecting fluctuations. **b** Self-consistent solution as function of the activation threshold θ. Black dotted curve: Exact numerical solution; mid gray: Tree level (mean field) approximation neglecting fluctuations, as illustrated in a and given by (218); light gray: one-loop correction given by (221), including fluctuation corrections. **c** Variance of x. Exact numerical value (black) and mean-field approximation given by (220). Parameters: Mean input $\mu = 1$, self-coupling $J_0 = -1$, variance of noise $D = 1$.

We may be interested in the statistics of the activity that arises due to the interplay among the units. For illustrative purposes, let us for the moment assume a completely homogeneous setting, where $J_{ij} = \frac{J_0}{N} \quad \forall\, i, j$ and $\mu_i = \mu$ as well as $D_i = D \quad \forall\, i$. Since the Gaussian fluctuations are centered, we may obtain a rough approximation by initially just ignoring its presence, leading us to a set of N identical equations

$$x_i = \frac{J_0}{N} \sum_{j=1}^{N} \phi(x_j) + \mu.$$

Due to the symmetry, we hence expect a homogeneous solution $x_i \equiv x \quad \forall\, i$, which fulfills the equation

$$x^* = J_0\, \phi(x^*) + \mu. \tag{218}$$

There may, of course, also be asymmetric solutions to this equation, those that break the symmetry of the problem.

We note that even though we assumed the synaptic couplings to diminish as N^{-1}, the input from the other units cannot be neglected compared to the mean input μ. So an approximation around the solution with vanishing mean $\langle x \rangle = 0$ seems inadaquate. Rather we would like to approximate the statistics around the mean value x^* that is given by the self-consistent solution of (218), illustrated in 19.

To take fluctuations into account, which we assume to be small, we make the ansatz $x = x^* + \delta x$ and approximate

$$\phi(x) = \phi(x^*) + \phi'(x^*)\, \delta x,$$

which therefore satisfies the equation

$$\begin{aligned} \delta x &= J_0 \phi'(x^*)\, \delta x + \xi, \\ \xi &\sim \mathcal{N}(0, \bar{D}). \end{aligned} \tag{219}$$

Since 219 is linearly related to the noise, the statistics of δx is

$$\delta x \quad \sim \quad \mathcal{N}(0, \underbrace{\frac{D}{|1 - J_0 \phi'(x^*)|^2}}_{=:\bar{D}}). \tag{220}$$

We see that the denominator is only well-defined, if $J_0 \phi'(x^*) \neq 1$. Otherwise the fluctuations will diverge and we have a critical point. Moreover, we here assume that the graph of $J_0 \phi$ cuts the identity line with an

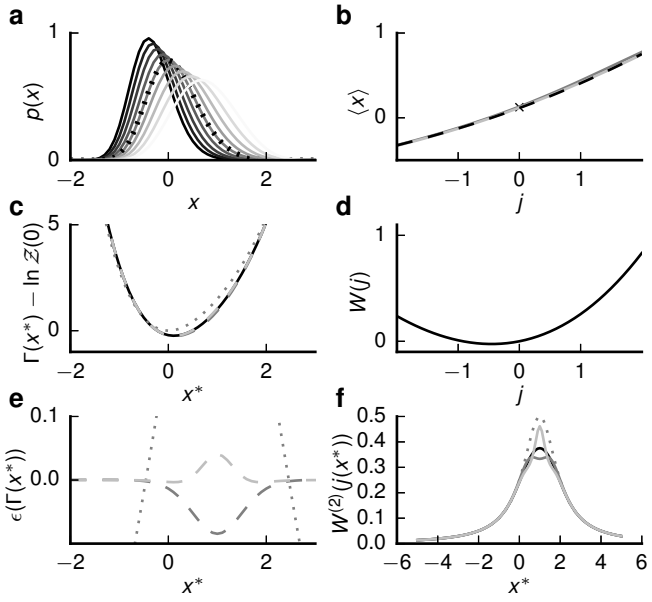


Figure 20: **Loopwise expansion of Γ for "$\phi^3+\phi^4$" theory. a** Probability density for action $S(x) = l\left(\frac{1}{2}x^2 + \frac{\alpha}{3!}x^3 + \frac{\beta}{4!}x^4\right)$ with $\alpha = 1$, $\beta = -1$, $l = 4$ for different values of the source $j \in [-2, ..., 2]$ (from black to light gray, black dotted curve for $j = 0$). The peak of the distribution shifts with j. **b** The mean value $\langle x\rangle(j)$ as function of j. One loop prediction of mean value at $j = 0$ by tadpole diagram $\frac{l\alpha}{3!}$ (3) $\frac{1}{l^2} = \frac{\alpha}{2l}$ is shown as black cross. Black dashed: exact; gray: solution of one-loop approximation of equation of state, light gray: two-loop approximation. **c** Effective action $\Gamma(x^*)$ determined numerically as $\Gamma(x^*) - \ln \mathcal{Z}(0) = \sup_j\, jx^* - W(j) - \ln \mathcal{Z}(0)$ (black) and by loopwise expansion (gray dotted: zero-loop, gray dashed: one-loop, dark gray dashed: two-loop (see exercises). **d** Cumulant generating function $W(j)$. **e** Error $\epsilon = \Gamma^{x\,\text{loop}} - \Gamma$ of the loopwise expansions of different orders x (same symbol code as in c).

angle smaller 45 degrees, so that the fluctuations of δx are positively correlated to those of ξ – they are related by a positive factor. If we had a time-dependent dynamics, the other case would correspond to an unstable fixed point.

Approximating the activity in this Gaussian manner, we see that we get a correction to the mean activity as well: Taking the expectation value on both sides of 217, and approximating the fluctuations of x by 220 by expanding the non-linearity to the next order we get

$$\begin{aligned} x^* = \langle x^* + \delta x\rangle &= \mu + J_0\phi(x^*) + J_0\phi'(x^*)\underbrace{\langle\delta x\rangle}_{=0} + J_0\frac{\phi''(x^*)}{2!}\underbrace{\langle\delta x^2\rangle}_{=\bar{D}} + O(\delta x^3), \\ x^* - J_0\phi(x^*) - \mu &= J_0\frac{\phi''(x^*)}{2!}\frac{D}{|1 - J_0\phi'(x^*)|^2} + O(\delta x^3). \end{aligned} \tag{221}$$

So the left hand side does not vanish anymore, as it did at lowest order; instead we get a fluctuation correction that depends on the point x^*around which we expanded. So solving the latter equation for x^*, we implicitly include the fluctuation corrections of the chosen order: Note that the variance of the fluctuations, by (220), depends on the point x^* around which we expand. We see from (221) that we get a correction to the mean with the same sign as the curvature ϕ'', as intuitively expected due to the asymmetric "deformation" of the fluctuations by ϕ. The different approximations (218) and (221) are illustrated in 19.

The analysis we performed here is ad hoc and limited to studying the Gaussian fluctuations around the fixed point. In the following we would like to generalize this approach to non-Gaussian corrections and to a diagrammatic treatment of the correction terms.

22.11.2 Legendre transform and definition of the vertex generating function Γ

In the previous example in 22.11.1 we aimed at a self-consistent expansion around the true mean value x^* to obtain corrections to the expectation value due to fluctuations. The strategy was to first perform an expansion

around an arbitrarily chosen point x^*. Then to calculate fluctuation corrections and only as a final step we solve the resulting equation for the self-consistent value of x^* that is equal to the mean. We will follow exactly the same line of thoughts here, just formulating the problem with the help of an action, because we ultimately aim at a diagrammatic formulation of the procedure. Indeed, the problem from the last section can be formulated in terms of an action, as will be shown in 22.14.6.

We will here follow the development pioneered in statistical physics and field theory [76, 77] to define the **effective action** or **vertex generating function** (see also [78, chapter 5]).

We write the cumulant generating function in its integral representation

$$\exp\left(W(j)\right) = Z(j) = \mathcal{Z}(0)^{-1} \int dx \, \exp\left(S(x) + j^{\mathrm{T}} x\right), \tag{222}$$

to derive an equation that includes fluctuations. First we leave this point x^* arbitrary. This is sometimes called the **background field method** [50, Chapter 3.23.6], allowing us to treat fluctuations around some chosen reference field. We separate the fluctuations of $\delta x = x - x^*$, insert this definition into 222 and bring the terms independent of δx to the left hand side

$$\exp\left(W(j) - j^{\mathrm{T}} x^*\right) = \mathcal{Z}(0)^{-1} \int d\delta x \, \exp\left(S(x^* + \delta x) + j^{\mathrm{T}} \delta x\right). \tag{223}$$

We now make a special choice of j. For given x^*, we choose j so that $x^* = \langle x \rangle(j)$ becomes the mean. The fluctuations of δx then have vanishing mean value, because $x^* \stackrel{!}{=} \langle x \rangle = \langle x^* + \delta x \rangle$. Stated differently, we demand

$$\begin{aligned} 0 \stackrel{!}{=} \langle \delta x \rangle \equiv & \mathcal{Z}(0)^{-1} \int d\delta x \, \exp\left(S(x^* + \delta x) + j^{\mathrm{T}} \delta x\right) \, \delta x \\ \equiv & \mathcal{Z}(0)^{-1} \frac{d}{dj} \int d\delta x \, \exp\left(S(x^* + \delta x) + j^{\mathrm{T}} \delta x\right) \\ = & \frac{d}{dj} \exp\left(W(j) - j^{\mathrm{T}} x^*\right), \end{aligned}$$

where we used 223 in the last step. Since the exponential function has the property $\exp(x)' > 0 \quad \forall x$, the latter expression vanishes at the point where the exponent is stationary

$$\begin{aligned} \frac{d}{dj}\left(W(j) - j^{\mathrm{T}} x^*\right) &= 0 \\ \langle x \rangle(j) = \frac{\partial W(j)}{\partial j} &= x^*(j), \end{aligned} \tag{224}$$

which shows again that $x^*(j) = \langle x \rangle(j)$ is the expectation value of x at a given value of the source j.

The condition 224 has the form of a **Legendre transform** from the function $W(j)$ to the new function, which we call the **vertex generating function** or **effective action**

$$\Gamma(x^*) := \sup_j \, j^{\mathrm{T}} x^* - W(j). \tag{225}$$

The condition (224) implies that j is chosen such as to extremize $\Gamma(x^*)$. We see that it must be the supremum, because W is a convex down function (see 22.11.9). It follows that $-W$ is convex up and hence the supremum of $j^{\mathrm{T}} x^* - W(j)$ at given x^* is uniquely defined; the linear term does not affect the convexity of the function, since its curvature is zero.

The Legendre transform has the property

$$\begin{aligned} \frac{d\Gamma}{dx^*}(x^*) = & j + \frac{\partial j^{\mathrm{T}}}{\partial x^*} x^* - \underbrace{\frac{\partial W^{\mathrm{T}}}{\partial j}}_{x^{*\mathrm{T}}} \frac{\partial j}{\partial x^*} \\ = & j, \end{aligned} \tag{226}$$

The latter equation is also called **equation of state**, as its solution for x^* allows us to determine the mean value for a given source j, including all corrections due to fluctuations. In statistical physics this mean value is typically an order parameter, an observable that characterizes the state of the system.

The self-consistent solution if given by the equation of state 226. The equation of state can be interpreted as a particle in a classical potential $\Gamma(x^*)$ and subject to a force j. The equilibrium point of the particle, x^*, is then given by the equilibrium of the two forces j and $= -d\Gamma/dx^* \equiv -\Gamma^{(1)}(x^*)$, which is identical to the equation of state 226

$$0 \quad = \quad j - \Gamma^{(1)}(x^*).$$

Comparing 224 and 226 shows that the functions $W^{(1)}$ and $\Gamma^{(1)}$ are inverse functions of one another. It therefore follows by differentiation

$$\begin{aligned} \Gamma^{(1)}(W^{(1)}(j)) &= j \\ \Gamma^{(2)}(W^{(1)}(j))\, W^{(2)}(j) &= 1 \end{aligned} \tag{227}$$

that their Hessians are inverse matrices of each other

$$\Gamma^{(2)} = \left[W^{(2)}\right]^{-1}. \tag{228}$$

From the convexity of W therefore follows with the last expression that also Γ is a convex down function. The solutions of the equation of state thus form convex regions. An example of the function Γ is shown in 20c.

One can see that the Legendre transform is involutive for convex functions: applied twice it is the identity. Convexity is important here, because the Legendre transform of any function is convex. In particular, applying it twice, we arrive back at a convex function. So we only get an involution for convex functions to start with. This given, we define

$$\begin{aligned} w(j) :=& j^{\mathrm{T}} x^* - \Gamma(x^*) \\ \text{with } & \frac{d\Gamma(x^*)}{dx^*} = j \end{aligned}$$

it follows that

$$\begin{aligned} \frac{dw(j)}{dj} &= x^* + j^{\mathrm{T}} \frac{\partial x^*}{\partial j} - \underbrace{\frac{\partial \Gamma}{\partial x^*}^{\mathrm{T}}}_{=j^{\mathrm{T}}} \frac{\partial x^*}{\partial j} = x^*(j) \\ &= \langle x \rangle(j), \end{aligned} \tag{229}$$

where the equal sign in the last line follows from our choice 224 above. We hence conclude that $w(j) = W(j) + c$ with some inconsequential constant c.

In the following we will investigate which effect the transition from $W(j)$ to its Legendre transform $\Gamma(x^*)$ has in terms of Feynman diagrams. The relation between graphs contributing to W and those that form Γ will be exposed in 22.13.

22.11.3 Perturbation expansion of Γ

We have seen that we may obtain a self-consistency equation for the mean value x^* from the equation of state (226). The strategy therefore is to obtain an approximation of Γ that includes fluctuation corrections and then use the equation of state to get an approximation for the true mean value including these very corrections. We will here obtain a perturbative procedure to calculate approximations of Γ and will find the graphical rules for doing so. To solve a problem perturbatively we decompose the action, as in 22.4, into $S(x) = S_0(x) + \epsilon V(x)$ with a part S_0 that can be solved exactly, i.e. for which we know the cumulant generating function $W_0(j)$, and the remaining terms collected in $\epsilon V(x)$. An example of a real world problem applying this technique is given in 22.12. We here follow the presentation by [79].

To lowest order in perturbation theory, namely setting $\epsilon = 0$, we see that $W(j) = W_0(j)$; the corresponding leading order term in Γ is the Legendre transform

$$\Gamma_0(x^*) = \sup_j j^{\mathrm{T}} x^* - W_0(j). \tag{230}$$

We now want to derive a recursive equation to obtain approximations of the form

$$\Gamma(x^*) =: \Gamma_0(x^*) + \Gamma_V(x^*), \tag{231}$$

where we defined $\Gamma_V(x^*)$ to contain all correction terms due to the interaction potential V to some order ϵ^k of perturbation theory.

Let us first see why the decomposition into a sum in 231 is useful. To this end, we first rewrite 223, employing 226 to replace $j(x^*) = \Gamma^{(1)}(x^*)$ and by using $x = x^* + \delta x$ as

$$\begin{aligned} \exp(-\Gamma(x^*)) &= \mathcal{Z}^{-1}(0) \int dx\, \exp(S(x) + \Gamma^{(1)\mathrm{T}}(x^*)(x - x^*)) \\ &= \mathcal{Z}^{-1}(0) \int dx\, \exp(S_0(x) + \epsilon V(x) + \Gamma^{(1)\mathrm{T}}(x^*)(x - x^*)), \end{aligned} \tag{232}$$

where we used in the second line the actual form of the perturbative problem. Inserting the decomposition 231 of Γ into the solvable and the perturbing part we can express 232 as

$$\exp(-\Gamma_0(x^*) - \Gamma_V(x^*)) = \mathcal{Z}^{-1}(0) \int dx\, \exp\left(S_0(x) + \epsilon V(x) + \left(\Gamma_0^{(1)\mathrm{T}}(x^*) + \Gamma_V^{(1)\mathrm{T}}(x^*)\right)(x - x^*)\right)$$

$$\exp(\underbrace{-\Gamma_0(x^*) + \Gamma_0^{(1)\mathrm{T}}(x^*)\, x^*}_{W_0(j)\big|_{j=\Gamma_0^{(1)}(x^*)}} - \Gamma_V(x^*)) = \exp\left(\epsilon V(\partial_j) + \Gamma_V^{(1)\mathrm{T}}(x^*)(\partial_j - x^*)\right) \underbrace{\mathcal{Z}^{-1}(0) \int dx\, \exp\left(S_0(x) + j^{\mathrm{T}} x\right)\big|_{j=\Gamma_0^{(1)}(x^*)}}_{W_0(j)\big|_{j=\Gamma_0^{(1)}(x^*)}}$$

$$= \exp\left(\epsilon V(\partial_j) + \Gamma_V^{(1)\mathrm{T}}(x^*)(\partial_j - x^*)\right) \exp\left(W_0(j)\right)\big|_{j=\Gamma_0^{(1)}(x^*)},$$

where we moved the perturbing part in front of the integral, making the replacement $x \to \partial_j$ as in 85 and we identified the unperturbed cumulant generating function $\exp(W_0(j))\big|_{j=\Gamma_0(x^*)} = \mathcal{Z}^{-1}(0) \int dx\, \exp\left(S_0(x) + \Gamma_0^{(1)\mathrm{T}}(x^*)\, x\right)$ from the second to the third line. Bringing the term $\Gamma_0^{(1)\mathrm{T}}(x^*)x^*$ to the left hand side, we get $-\Gamma_0(x^*) + j^{\mathrm{T}} x^* = W_0(j)\big|_{j=\Gamma_0^{(1)}(x^*)}$, which follows from the definition (230). Multiplying with $\exp(-W_0(j))\big|_{j=\Gamma_0^{(1)}(x^*)}$ from left then leads to a recursive equation for Γ_V

$$\exp(-\Gamma_V(x^*)) = \exp(-W_0(j)) \exp\left(\epsilon V(\partial_j) + \Gamma_V^{(1)\mathrm{T}}(x^*)(\partial_j - x^*)\right) \exp(W_0(j))\big|_{j=\Gamma_0^{(1)}(x^*)}, \tag{233}$$

which shows that our ansatz 231 was indeed justified: we may determine Γ_V recursively, since Γ_V appears again on the right hand side.

We want to solve the latter equation iteratively order by order in the number of interaction vertices k. We know that to lowest order 230 holds, so $\Gamma_{V,0} = 0$ in this case. The form of the terms on the right hand side of 233 is then identical to 85, so we know that the first order (ϵ^1) contribution are all connected diagrams with one vertex from ϵV and connections formed by the cumulants of $W_0(j)$, where finally we set $j = \Gamma_0^{(1)}(x^*)$. The latter step is crucial to be able to write down the terms explicitly. Because $\Gamma^{(1)}$ and $W^{(1)}$ are inverse functions of one another (following from 224 and 226), this step expresses all cumulants in W_0 in terms of the first cumulant:

$$\langle\!\langle x^n \rangle\!\rangle(x^*) = W_0^{(n)}(\underbrace{\Gamma_0^{(1)}(x^*)}_{\equiv j_0(x^*)}) \tag{234}$$

$$x^* = W_0^{(1)}(j_0) \quad \leftrightarrow \quad j_0 = \Gamma_0^{(1)}(x^*)$$

The graphs then contain n-th cumulants of the unperturbed theory $\langle\!\langle x^n \rangle\!\rangle(x^*)$: To evaluate them, we need to determine $x^* = W_0^{(1)}(j_0)$, invert this relation to obtain $j_0(x^*)$, and insert it into all higher derivatives $W_0^{(n)}(j_0(x^*))$, giving us explicit functions of x^*. The aforementioned graphs all come with a minus sign, due to the minus on the left hand side of 233.

We want to solve (233) iteratively order by order in the number of vertices k, defining $\Gamma_{V,k}$. Analogous to the proof of the linked cluster theorem, we arrive at a recursion by writing the exponential of the differential operator in 233 as a limit

$$\exp\left(\epsilon V(\partial_j) + \Gamma_V^{(1)\mathrm{T}}(x^*)(\partial_j - x^*)\right) = \lim_{L\to\infty} \left(1 + \frac{1}{L}\left(\epsilon V(\partial_j) + \Gamma_V^{(1)\mathrm{T}}(x^*)(\partial_j - x^*)\right)\right)^L. \tag{235}$$

Initially we assume L to be fixed but large and choose some $0 \leq l \leq L$. We move the term $\exp(-W_0(j))$ to the left hand side of 233 and define $g_l(j)$ as the result after application of l factors of the right hand side as

$$\exp(W_0(j) + g_l(j)) := \left(1 + \frac{1}{L}\left(\epsilon V(\partial_j) + \Gamma_V^{(1)\mathrm{T}}(x^*)\,(\partial_j - x^*)\right)\right)^l \exp(W_0(j)), \tag{236}$$

where, due to the unit factor in the bracket $\left(1 + ...\right)^l$ we always get a factor $\exp(W_0(j))$, written explicitly. We obviously have the initial condition

$$g_0 \quad \equiv \quad 0. \tag{237}$$

For $l = L \to \infty$ this expression collects all additional graphs and we obtain the desired perturbative correction 231 of the effective action as the limit

$$-\Gamma_V(x^*) \quad = \quad \lim_{L\to\infty} g_L(j)\Big|_{j=\Gamma_0^{(1)}(x^*)}. \tag{238}$$

It holds the trivial recursion $\exp(W_0(j)+g_{l+1}(j)) = \left(1+\frac{1}{L}\left(\epsilon V(\partial_j)+\Gamma_V^{(1)\mathrm{T}}(x^*)\,(\partial_j-x^*)\right)\right)\exp(W_0(j)+g_l(j))$ from which we get a recursion for g_l

.

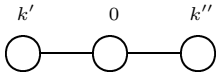
$$\begin{aligned} & g_{l+1}(j)-g_l(j) && (239)\\ = & \frac{\epsilon}{L}\exp(-W_0(j)-g_l(j))\,V(\partial_j)\,\exp(W_0(j)+g_l(j)) && (240)\\ + & \frac{1}{L}\exp(-W_0(j)-g_l(j))\,\Gamma_V^{(1)}(x^*)\,(\partial_j-x^*)\,\exp(W_0(j)+g_l(j)) && (241)\\ + & \mathcal{O}(L^{-2}), \end{aligned}$$

where we multiplied from left by $\exp(-W_0(j)-g_l(j))$, took the logarithm and used $\ln(1+\frac{1}{L}x)=\frac{1}{L}x+\mathcal{O}(L^{-2})$. To obtain the final result 238, we need to express $j=\Gamma_0^{(1)}(x^*)$ in $G_l(j)$.

22.11.4 Generalized one-line irreducibility

We now want to investigate what the iteration (239) implies in terms of diagrams. We therefore need an additional definition of the topology of a particular class of graphs.

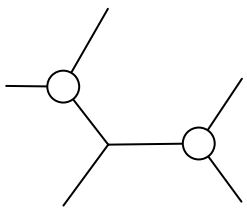
The term **one-line irredicibility** in the literature refers to the absence of diagrams that can be disconnected by cutting a single second order bare propagator (a line in the original language of Feynman diagrams). In the slightly generalized graphical notation introduced in 22.5, these graphs have the form



,

0

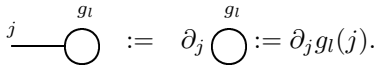
where two sub-graphs of k and k' vertices are joined by a bare second order cumulant —○—. We need to define **irreducibility of a graph** in a more general sense here so that we can extend the results also for perturbative expansions around non-Gaussian theories. We will call a graph **reducible**, if it can be decomposed into a pair of sub-graphs by disconnecting the end point of a single vertex. In the Gaussian case, this definition is identical to one-line reducibility, because all end points of vertices necessarily connect to a second order propagator. This is not necessarily the case if the bare theory has higher order cumulants. We may have components of graphs, such as



(242)

where the three-point interaction connects to two third (or higher) order cumulants on either side. Disconnecting a single leg, either to the left or to the right, decomposes the diagram into two parts. We call such a diagram reducible and diagrams without this property irreducible here.

We employ the following graphical notation: Since $g_l(j) =:$ ◯ depends on j only indirectly by the j-dependence of the contained bare cumulants, we denote the derivative by attaching one leg, which is effectively attached to one of the cumulants of W_0 contained in g_l



We first note that 239 generates two kinds of contributions to g_{l+1}, corresponding to the lines 240 and 241, respectively. The first line causes contributions that come from the vertices of $\epsilon V(\partial_j)$ alone. These are similar as in the linked cluster theorem 87. Determining the first order correction yields with $g_0=0$

$$\begin{aligned} g_1(j) &= \frac{\epsilon}{L}\exp(-W_0(j))\,V(\partial_j)\,\exp(W_0(j)) && (243)\\ &+ \mathcal{O}(L^{-2}), \end{aligned}$$

which contains all graphs with a single vertex from V and connections formed by cumulants of W_0. These graphs are trivially irreducible, because they only contain a single vertex.

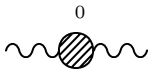
The proof of the linked cluster theorem (see 22.5.1) shows how the construction proceeds recursively: correspondingly the $l+1$-st step 240 generates all connected graphs from components already contained in W_0+g_l. These are tied together with a single additional vertex from $\epsilon V(x)$. In each step, we only need to keep those graphs where the new vertex in 240 joins at most one component from g_l to an arbitrary number of

components of W_0, hence we maximally increase the number of vertices in each component by one. This is so, because comparing the combinatorial factors 93 and 94, contributions formed by adding more than one vertex (joining two or more components from g_l by the new vertex) in a single step are suppressed with at least L^{-1}, so they vanish in the limit (238).

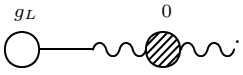
The second term (241) is similar to (240) with two important differences:

- The single appearance of the differential operator ∂_j acts like a monopole vertex: the term therefore attaches an entire sub-diagram contained in $\Gamma_V^{(1)}$ by a single link to any diagram contained in g_l.
- The differential operator appears in the form $\partial_j - x^*$. As a consequence, when setting $j_0 = \Gamma_0^{(1)}(x^*)$ in the end in 238, all terms cancel where ∂_j acts directly on $W_0(j)$, because $W_0^{(1)}(j_0) = x^*$; non-vanishing contributions only arise if the ∂_j acts on a component contained in g_l. Since vertices and cumulants can be composed to a final graph in arbitrary order, the diagrams produced by $\partial_j - x^*$ acting on g_l are the same as those in which $\partial_j - x^*$ first acts on W_0 and in a subsequent step of the iteration another ∂_j acts on the produced $W_0^{(1)}$. So to construct the set of all diagrams it is sufficient to think of ∂_j as acting on g_l alone; the reversed order of construction, where ∂_j first acts on W_0 and in subsequent steps of the iteration the remainder of the diagram is attached to the resulting $W_0^{(1)}$, is contained in the combinatorics.
- These attached sub-diagrams from $\Gamma_V^{(1)}(x^*)$ do not depend on j; the j-dependence of all contained cumulants is fixed to the value $j = \Gamma_0^{(1)}(x^*)$, as seen from 233. As a consequence, these sub-graphs cannot form connections to vertices in subsequent steps of the iteration.

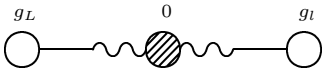
From the last point follows in addition, that the differentiation in 241 with $\Gamma_V^{(1)}(x^*) \equiv \partial_{x^*}\Gamma_V(x^*) \overset{L\to\infty}{=} -\partial_{x^*}(g_L \circ \Gamma_0^{(1)}(x^*))$ produces an inner derivative $\Gamma_0^{(2)}$ attached to a single leg of any component contained in g_L. Defining the additional symbol

$\Gamma_0^{(2)}(x^*) =:$ 

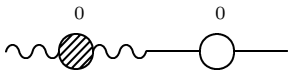
allows us to write these contributions as

$$\partial_{x^*}(g_L \circ \Gamma_0^{(1)}) \quad \equiv \quad (g_L^{(1)} \circ \Gamma_0^{(1)})\,\Gamma_0^{(2)} = \tag{244}$$ 

So in total at step $l+1$, the line (241) contributes graphs of the form

$$g_L^{(1)}\,\Gamma_0^{(2)}\,g_l^{(1)} \quad = \tag{245}$$ 

Since by their definition as a pair of Legendre transforms we have

$$1 \quad = \Gamma_0^{(2)} W_0^{(2)} \quad =$$ 

we notice that the subtraction of the graphs (245) may cancel certain connected graphs produced by the line 240. In the case of a Gaussian solvable theory W_0 this cancellation is the reason why only one-line irreducible contributions remain. We here obtain the general result, that these contributions cancel all reducible components, according to the definition above.

To see the cancellation, we note that a reducible graph by our definition has at least two components joined by a single leg of a vertex. Let us first consider the case of a diagram consisting of exactly two one-line irreducible sub-diagrams joined by a single leg. This leg may either belong to the part $g_L^{(1)}$ or to $g_l^{(1)}$ in 245, so either to the left or to the right sub-diagram. In both cases, there is a second cumulant $W_0^{(2)}$ either left or right of $\Gamma_0^{(2)}$. This is because if the two components are joined by a single leg, this particular leg must have terminated on a $W_0^{(1)}$ prior to the formation of the compound graph; in either case this term generates $W_0^{(1)} \overset{\partial_j}{\to} W_0^{(2)}$.

The second point to check is the combinatorial factor of graphs of the form 245. To construct a graph of order k, where the left component has k' bare vertices and the right has $k-k'$, we can choose one of the L steps within the iteration in which we may pick up the left term by 241. The remaining $k-k'$ vertices are picked up by 240, which are $\left(\begin{array}{c} L-1 \\ k-k' \end{array}\right)$ possibilities to choose $k-k'$ steps from $L-1$ available ones. Every addition of a component to the graph comes with L^{-1}. Any graph in Γ_V with k' vertices is $\propto \frac{\epsilon^{k'}}{k'!}$, so together we get

$$\frac{L}{L}\frac{\epsilon^{k'}}{k'!}\left(\frac{\epsilon}{L}\right)^{k-k'}\left(\begin{array}{c} L-1 \\ k-k' \end{array}\right) \overset{L\to\infty}{\to} \frac{\epsilon^k}{k'!(k-k')!}. \tag{246}$$

The symmetry factors s_1, s_2 of the two sub-graphs generated by 245 enter the symmetry factor $s = s_1 \cdot s_2 \cdot c$ of the composed graph as a product, where c is the number of ways in which the two sub-graphs may be joined. But the factor s, by construction, excludes those symmetries that interchange vertices between the two sub-graphs. Assuming, without loss of generality, a single sort of interaction vertex, there are $s' = \begin{pmatrix} k \\ k' \end{pmatrix}$ ways of choosing k' of the k vertices to belong to the left part of the diagram. Therefore the symmetry factor s is smaller by the factor s' than the symmetry factor of the corresponding reducible diagram constructed by 240 alone, because the latter exploits all symmetries, including those that mix vertices among the sub-graphs. Combining the defect s' with the combinatorial factor 246 yields $\frac{1}{k'!(k-k')!}/s' = \frac{1}{k!}$, which equals the combinatorial factor of the reducible graph.

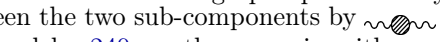
Let us now study the general case of a diagram composed of an arbitrary number of sub-diagrams of which M are irreducible and connected to the remainder of the diagram by exactly one link. The structure of such a diagram is a (Cayley) tree and M is the number of "leaves". We assume furthermore that the whole diagram has k vertices in total and a symmetry factor S. We can replace $r = 0, ..., M$ of the leaves by $\Gamma^{(1)}$-diagrams. We want to show that the sum of these $M+1$ sub-diagrams vanishes. A diagram with r replaced leaves yields the contribution

$$\frac{1}{k_t! \prod_{i=1}^{r} k_i!} \tilde{S} \cdot C, \tag{247}$$

where $\tilde{S}$ is the symmetry factor of the diagram with replaced leaves, C is some constant equal for all diagrams under consideration and k_t and k_i are the numbers of vertices in the "trunk" of the tree and in the i-th leaf, respectively, where $k_t + \sum_i^r k_i = k$. Analogous to the case of two sub-diagrams, we can determine the relation of $\tilde{S}$ to S: We have $\tilde{S} = S \begin{pmatrix} k \\ k_t, k_1, ..., k_r \end{pmatrix}^{-1} = S \frac{k!}{k_t! \prod_{i=1}^{r} k_i!}$, because in the diagram without explicit sub-diagrams, we have $\begin{pmatrix} k \\ k_t, k_1, ..., k_r \end{pmatrix}$ possibilities to distribute the vertices in the respective areas. Therefore, the first two factors in 247 just give $\frac{S}{k!}$, the prefactor of the original diagram. Now, we have $\begin{pmatrix} M \\ r \end{pmatrix}$ possibilities to choose r leaves to be replaced and each of these diagrams contributes with the sign $(-1)^r$. Summing up all contributions leads to

$$\frac{S \cdot C}{n!} \sum_{r=0}^{M} \begin{pmatrix} M \\ r \end{pmatrix} (-1)^r = \frac{S \cdot C}{n!} (1-1)^M = 0.$$

In summary we conclude that all reducible graphs are canceled by 245.

But there is a second sort of graphs produced by 245 that does not exist in the Gaussian case: If the connection between the two sub-components by  ends on a third or higher order cumulant. These graphs cannot be produced by 240, so they remain with a minus sign. We show an example of such graphs in the following 22.11.5. One may enumerate all such diagrams by an expansion in terms of skeleton diagrams [79].

We now summarize the algorithmic rules derived from the above observations to obtain Γ:

1. Calculate $\Gamma_0(x^*) = \sup_j j^{\mathrm{T}} x^* - W_0(j)$ explicitly by finding j_0 that extremizes the right hand side. At this order $g_0 = 0$.

2. At order k in the perturbation expansion:

   (a) add all irreducible graphs in the sense of the definition above that have k vertices;

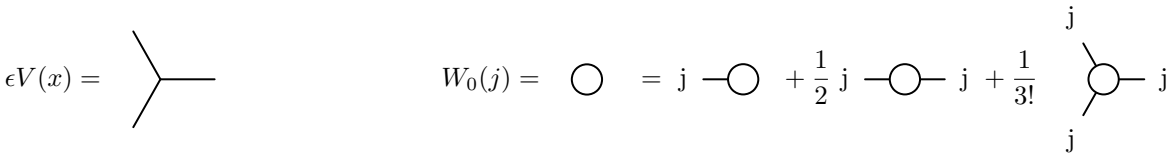
   (b) add all graphs containing derivatives $\Gamma_0^{(n)}$ as connecting elements that cannot be reduced to the form of a graph contained in the expansion of $W_V(j_0)$; the graphs left out are the counterparts of the reducible ones in $W_V(j_0)$. The topology and combinatorial factors of these non-standard contributions are generated iteratively by 239 from the previous order in perturbation theory; this iteration, by construction, only produces diagrams, where at least two legs of each $\Gamma_0^{(n)}$ connect to a third or higher order cumulant. We can also directly leave out diagrams, in which a subdiagram contained in W_V is connected to the remainder of the diagram by a single leg of an interaction vertex.

3. assign the factor $\frac{\epsilon^k}{r_1! \cdots r_{l+1}!}$ to each diagram with r_i-fold repeated occurrence of vertex i; assign the combinatorial factor that arises from the possibilities of joining the connecting elements as usual in Feynman diagrams (see examples below).

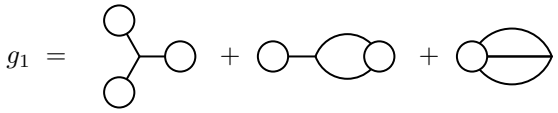
4. express the j-dependence of the n-th cumulant $\langle\langle x^n \rangle\rangle(x^*)$ in all terms by the first cumulant $x^* = \langle\langle x \rangle\rangle = W_0^{(1)}(j_0)$; this can be done, for example, by inverting the last equation or directly by using $j_0 = \Gamma_0^{(1)}(x^*)$; express the occurrence of $\Gamma_0^{(2)}$ by its explicit expression.

22.11.5 Example

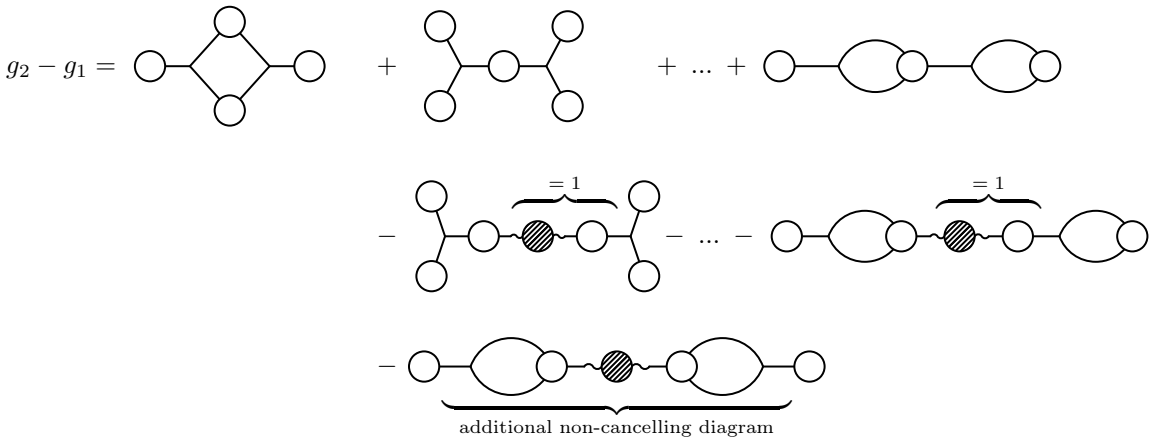
As an example let us consider the case of a theory with up to third order cumulants and a three point interaction vertex:



the first order of g_1 is then



and the second gives



We see that the diagrams which can be composed out of two sub-diagrams of lower order and are connected by a single line are cancelled. In addition we get contributions from the term (241), where  ties together two lower order components by attaching to a cumulant of order three or higher on both sides. Such contributions cannot arise from the term (240) and are therefore not canceled.

22.11.6 Vertex functions in the Gaussian case

When expanding around a Gaussian theory

$$S_0(x) = -\frac{1}{2}\,(x - x_0)^{\mathrm{T}} A (x - x_0),$$

the Legendre transform $\Gamma_0(x^*)$ is identical to minus this action, so we have (see 22.11.10 for details)

$$\Gamma_0(x^*) = -S_0(x^*) = \frac{1}{2}\,(x^* - x_0)^{\mathrm{T}} A (x^* - x_0). \tag{248}$$

Hence writing the contributing diagrams to $\Gamma_V(x^*)$, given by 233, we see that (with the symmetry of A and the product rule)

$$j_0(x^*) = \Gamma_0^{(1)}(x^*) = A(x^* - x_0) \tag{249}$$

Here the step of expressing all cumulants by x^* using (249) is trivial: The cumulant generating function is $W_0(j) = j\,x_0 + \frac{1}{2} j^{\mathrm{T}} A^{-1} j$. The first cumulant $W_0^{(1)}(j_0) = x_0 + A^{-1} j_0 = x_0 + A^{-1} A(x^* - x_0) = x^*$ is, by construction, identical to x^* and the second $\Delta = W^{(2)}(j) = A^{-1}$ is independent of j and hence independent of x^*.

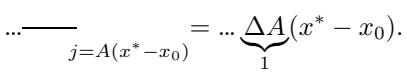
Applying the rules derived in 22.11.3, we see that all connections are made by $\Delta =$  . Hence, all diagrams cancel which are connected of (at least) two components connected by a single line, because each leg of a vertex necessarily connects to a line. Also, there are no non-standard diagrams produced, because there are only second cumulants in W_0 and because $\Gamma_0^{(2)} = [W_0^{(2)}]^{-1} = A$ is independent of x^*, so derivatives by x^* cannot produce non-standard terms with $\Gamma_0^{(>2)}$.

The cancelled diagrams are called **one-line reducible** or **one-particle-reducible**. We therefore get the simple rule for the Gaussian case

$$\begin{aligned} \Gamma_V(x^*) &= -\sum_{\text{1PI}} \in W_V(\Gamma_0^{(1)}(x^*)) \\ &= -\sum_{\text{1PI}} \in W_V(j)\Big|_{j=A(x^*-x_0)}, \end{aligned} \tag{250}$$

where the subscript 1PI stands for only including the **one line irreducible diagrams**, those that cannot be disconnected by cutting a single line.

Given we have all connected 1PI graphs of W_V, each external leg j is connected by a propagator $\Delta = A^{-1}$ to a source j, canceling the factor A. Diagrammatically, we imagine that we set $j = A(x^* - x_0)$ in every external line of a graph, so



We therefore obtain the diagrammatic rules for obtaining the vertex generating function for the perturbation expansion around a Gaussian:

- Determine all 1PI connected diagrams with any number of external legs.
- Remove all external legs including the connecting propagator $\Delta = A^{-1}$.
- Replace the resulting uncontracted x on the vertex that was previously connected to the leg by $x^* - x_0$.
- For the expansion around a Gaussian theory, $W_0^{(2)} = A^{-1}$ is independent of j_0; so x^* can only appear on an external leg.

The fact that the external legs including the propagators are removed is sometimes referred to as **amputation**. In the Gaussian case, by the rules above, the equation of state (226) amounts to calculating all 1PI diagrams with one external (amputated) leg. We use the notation

$$\frac{\partial \Gamma(x^*)}{\partial x_k^*} =$$ 

for such a derivative of Γ by x_k, as introduced above. We can also see the amputation for the correction terms directly: Due to

$$\frac{\partial \Gamma_V}{\partial x^*} = -\frac{\partial}{\partial x^*} \sum_{\text{1PI}} \in W_V(\Gamma_0^{(1)}(x^*)) = -\sum_{\text{1PI}} \in W_V^{(1)}(\Gamma_0^{(1)}(x^*))\Gamma_0^{(2)}(x^*)$$

each external leg is "amputated" by the inverse propagator $\Gamma_0^{(2)} = \left(W^{(2)}\right)^{-1} = A$ arising from the inner derivative.

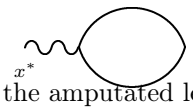
22.11.7 Example: Vertex functions of the "$\phi^3 + \phi^4$"-theory

As an example let us study the action (73) with $K = 1$. We have seen the connected diagrams that contribute to W in 22.5.3. With the results from 22.11.3 we may now determine $\Gamma(x^*)$. To lowest order we have the Legendre transform of $W_0(j) = \frac{1}{2}j^2$, which we determine explicitly as

$$\begin{aligned} \Gamma_0(x^*) &= \sup_j x^* j - W_0(j), \\ \frac{\partial}{\partial j}\left(x^* j - W_0(j)\right) &\stackrel{!}{=} 0 \leftrightarrow x^* = j, \\ \Gamma_0(x^*) &= (x^*)^2 - W_0(x^*) = \frac{1}{2}(x^*)^2, \end{aligned} \tag{251}$$

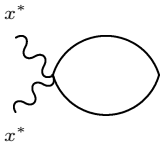
So for a Gaussian theory, we have that $\Gamma_0(x^*) = -S(x^*)$. The loopwise expansion studied in 22.14 will yield the same result. We will, however, see in 22.12 that in the general case of a non-Gaussian solvable theory this is not so.

The corrections of first order are hence the connected diagrams with one interaction vertex (which are necessarily 1PI), where we need to replace, according to (249), $j = \Gamma_0^{(1)}(x^*) = x^*$ so we get from the diagrams with one external leg (compare 22.5.3)



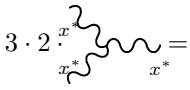
$$= 3 \cdot x^* \, \epsilon \frac{\alpha}{3!} = \epsilon \frac{\alpha}{2} \, x^* .$$

We here used the notation ∿ for the amputated legs. From the correction with two external legs we get

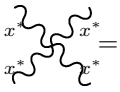


$$= 4 \cdot 3 \cdot \frac{(x^*)^2}{2!} \, \epsilon \frac{\beta}{4!} = \epsilon \frac{\beta}{4} \, (x^*)^2 .$$

Finally we have the contributions from the bare interaction vertices with three and four legs



$$= 3 \cdot 2 \cdot \frac{(x^*)^3}{3!} \epsilon \frac{\alpha}{3!}$$



$$= 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot \frac{(x^*)^4}{4!} \epsilon \frac{\beta}{4!} .$$

The latter two terms show that the effective action contains, as a subset, also the original vertices of the theory.

So in total we get the correction at first order to Γ

$$\Gamma_{V,1}(x^*) = -\epsilon \left(\frac{\alpha}{2} \, x^* + \frac{\beta}{4} \, (x^*)^2 + \frac{\alpha}{3!} \, (x^*)^3 + \frac{\beta}{4!} \, (x^*)^4 \right) . \tag{252}$$

The expansion of Γ including all corrections up to second order in ϵ will be content of the exercises.

22.11.8 Appendix: Explicit cancellation until second order

Alternative to the general proof given above, we may see order by order in k, that 250 holds. At lowest order $W_V \equiv 0$ and 230 holds, so the assumption is true. Taking into account the corrections that have one interaction vertex, we get the additional term $W_{V,1}(\Gamma^{(1)}(x^*)) = W_{V,1}(\Gamma_0^{(1)}(x^*)) + O(k^2)$. We have replaced here the dependence on $\Gamma^{(1)}(x^*)$ by the lowest order $\Gamma_0^{(1)}(x^*)$, because $W_{V,1}$ already contains one interaction vertex, so the correction would already be of second order. As there is only one interaction vertex, the contribution is also 1PI. In addition, we get a correction to $j = j_0 + j_{V,1}$, inserted into

$$\begin{aligned} \Gamma(x^*)) &= j^{\mathrm{T}} x^* - W_0(j) - W_V(j)\big|_{j=\Gamma^{(1)}(x^*)} \\ W_V(j) &= \ln \exp(-W_0(j)) \, \exp(\epsilon V(\nabla_j)) \, \exp(W_0(j)) \end{aligned} \tag{253}$$

leaves us with

$$\begin{aligned} -\Gamma(x^*) &= \underbrace{-j_0^{\mathrm{T}} x^* + W_0(j_0)}_{-\Gamma_0(x^*)} + j_{V,1}^{\mathrm{T}} \underbrace{\left(W_0^{(1)}(j_0) - x^* \right)}_{=0} + W_{V,1}(j_0) \Big|_{j_0=\Gamma_0^{(1)}(x^*) \quad j_{V,1}=\Gamma_1^{(1)}(x^*)} + O(k^2), \\ &= -\Gamma_0(x^*) + W_{V,1}(j_0)\big|_{j_0=\Gamma_0^{(1)}(x^*)} , \end{aligned} \tag{254}$$

where the shift of j by $j_{V,1}$ in the two terms making up Γ_0 cancel each other. To first order, the assumption is hence true. At second order we have

$$\begin{aligned} -\Gamma(x^*) = {} & \underbrace{-j_0^{\mathrm{T}} x^* + W_0(j_0)}_{-\Gamma_0(x^*)} + \\ & + (j_{V,1} + j_{V,2})^{\mathrm{T}} \underbrace{\left(W_0^{(1)}(j_0) - x^* \right)}_{=0} + \underline{\frac{1}{2} j_1^{\mathrm{T}} W_0^{(2)} j_1 + j_1^{\mathrm{T}} W_{V,1}^{(1)}} + W_{V,1}(j_0) + W_{V,2}(j_0)\Big|_{j_0=\Gamma_0^{(1)}(x^*) \quad j_{V,1}=\Gamma_1^{(1)}(x^*)} + O(k^3). \end{aligned}$$

Using that $j_1 = -W_{V,1}^{(1)}(\Gamma_0^{(1)}(x^*))\,\Gamma_0^{(2)}(x^*)$, following from (254), we can combine the two underlined terms by using $\Gamma_0^{(2)}(x^*)W_0^{(2)}(j_0) = 1$ to obtain $W_{V,1}^{(1)\mathrm{T}}\,j_1 = -W_{V,1}^{(1)\mathrm{T}}(j_0)\,\Gamma_0^{(2)}(x^*)\,W_{V,1}^{(1)\mathrm{T}}(j_0)$. We see that $\Gamma_0^{(2)}(x^*) = \left(W_0^{(2)}(j_0)\right)^{-1}$ amputates the propagator of the external legs of $W_{V,1}^{(1)}$. The latter factor $W_{V,1}^{(1)}$ in any case has an external leg connected to the remaining graph, also if the solvable theory has non-vanishing mean $W_0^{(1)}(0) \neq 0$, because W by the linked cluster theorem (see 22.5) only contains connected diagrams whose end points are either $W_0^{(2)}(j)\,j$ or $W_0^{(1)}(j)$. In the first case, the derivative acting on $W^{(2)}$ yields 0 (by the assumption $W_0^{(\geq 3)} = 0$), acting on j yields $W^{(2)}(j)$. In the second case, the derivative acts on the argument of $W^{(1)}(j)$ and hence also produces a factor $W^{(2)}(j)$. In all cases, the term hence consists of two 1PI components of first order connected by a single line. So in total we get

$$-\Gamma(x^*) = -\Gamma_0(x^*) + W_{V,1}(j_0) + \underbrace{W_{V,2}(j_0) - \frac{1}{2}W_{V,1}^{(1)\mathrm{T}}(j_0)\,\Gamma_0^{(2)}(x^*)\,W_{V,1}^{(1)\mathrm{T}}(j_0)}_{\sum_{1\mathrm{PI}} \in W_{V,2}(j_0)}.$$

The last two terms together form the 1PI diagrams contained in $W_{V,2}(j_0)$: All diagrams of second order that are connected by a single link (coming with a factor 1/2, because they have two interaction vertices, see 22.4) are canceled by the last term, which produces all such contributions.

22.11.9 Appendix: Convexity of W

We first show that the Legendre transform of any function $f(j)$ is convex. This is because for

$$g(x) := \sup_j\, j^{\mathrm{T}}x - f(j)$$

we have with $\alpha + \beta = 1$

$$\begin{aligned} g(\alpha x_a + \beta x_b) &= \sup_j\, j^{\mathrm{T}}(\alpha x_a + \beta x_b) - (\alpha+\beta)\,f(j) \\ &\leq \sup_{j_a}\, \alpha\big(j_a^{\mathrm{T}}x_a - f(j_a)\big) + \sup_{j_b}\, \beta\big(j_b^{\mathrm{T}}x_b - f(j_b)\big) \\ &= \alpha\, g(x_a) + \beta\, g(x_b), \end{aligned}$$

which is the definition of a convex down function: the function is always below the connecting chord. Hence we can only come back to W after two Legendre transforms if W is convex to start with.

We now show that a differentiable W is convex. This is because $W^{(2)}$ is the covariance matrix, it is symmetric and therefore has real eigenvalues. For covariance matrices these are in addition always positive semi-definite [23, p. 166]. This can be seen from the following argument. Let us define the bilinear form

$$f(\eta) := \eta^{\mathrm{T}}W^{(2)}\eta.$$

A positive semi-definite bilinear form has the property $f(\eta) \geq 0 \quad \forall \eta$. Because $W^{(2)}$ is symmetric, the left and right eigenvectors are identical. Therefore positive semi-definite also implies that all eigenvalues must be non-negative. With $\delta x := x - \langle x\rangle$ we can express $W_{kl}^{(2)} = \langle \delta x_k \delta x_l\rangle$, because it is the covariance, so we may explicitly write $f(\eta)$ as

$$\begin{aligned} f(\eta) &= \sum_{k,l} \eta_k W_{kl}^{(2)} \eta_l \\ &= \mathcal{Z}^{-1}(j)\,\eta^{\mathrm{T}} \int dx\, \delta x\, \delta x^{\mathrm{T}}\, \exp\left(S(x) + j^{\mathrm{T}}x\right)\eta \\ &= \mathcal{Z}^{-1}(j) \int dx\, \left(\eta^{\mathrm{T}}\delta x\right)^2 \exp\left(S(x) + j^{\mathrm{T}}x\right) \geq 0, \end{aligned}$$

where $\mathcal{Z}^{-1}(j) = \int dx\, \exp\left(S(x) + j^{\mathrm{T}}x\right) \geq 0$.

Therefore even if $W(j)$ has vanishing Hessian on a particular segment (W has a linear segment), $\sup_j j^{\mathrm{T}}x^* - W(j)$ has a unique value for each given x^* and hence $\Gamma(x^*)$ is well defined.

22.11.10 Appendix: Legendre transform of a Gaussian

For a Gaussian theory $S_0(x) = -\frac{1}{2}(x-x_0)^{\mathrm{T}} A (x-x_0)$ and $\Delta = A^{-1}$ we have

$$W_0(j) = j^{\mathrm{T}} x_0 + \frac{1}{2} j^{\mathrm{T}} \Delta j$$
$$\Gamma_0(x^*) = \sup_j j^{\mathrm{T}} x^* - W_0(j).$$

We find the extremum for j as

$$0 = \partial_j \left(j^{\mathrm{T}} x^* - W_0(j) \right) = \partial_j \left(j^{\mathrm{T}} (x^* - x_0) - \frac{1}{2} j^{\mathrm{T}} \Delta j \right) = x^* - x_0 - \Delta j$$
$$j = \Delta^{-1} (x^* - x_0) .$$

Inserted into the definition of Γ_0 this yields (with $\Delta^{-1} = \Delta^{-1T}$)

$$\begin{aligned} \Gamma_0(x^*) &= (x^* - x_0)^{\mathrm{T}} \Delta^{-1} (x^* - x_0) - \frac{1}{2} (x^* - x_0)^{\mathrm{T}} \Delta^{-1} \Delta \Delta^{-1} (x^* - x_0) . \\ &= \frac{1}{2} (x^* - x_0)^{\mathrm{T}} \; A \; (x^* - x_0) \\ &= -S_0(x^*). \end{aligned} \tag{255}$$

22.12 Application: TAP approximation

Suppose we are recording the activity of N neurons. We bin the spike trains with a small bin size b, so that the spike trains are converted into a sequence of binary numbers $n_i \in [0,1]$ in each time step for the neuron i. We would like to describe the system by a joint probability distribution $p(n_1, ..., n_N)$ which we choose to maximize the entropy, while obeying the constraints $\langle n_i \rangle = m_i$ and $\langle\langle n_i n_j \rangle\rangle = c_{ij}$, where the mean activity m_i and the covariance c_{ij} is measured from data. The distribution is then of the Boltzmann type [80] with an action

$$\begin{aligned} S(n) &= \frac{\epsilon}{2} n^{\mathrm{T}} K n + j^{\mathrm{T}} n \\ &= \frac{\epsilon}{2} \sum_{k \neq l} n_k K_{kl} n_l + \underbrace{\sum_k j_k n_k}_{S_0}, \end{aligned} \tag{256}$$

We here want to illustrate the presented methods by deriving the Thouless-Anderson-Palmer (TAP) [81, 82, 83] mean-field theory of this pairwise model with with non-random couplings diagrammatically. The TAP approximation plays an important role for spin glasses [59], but it is more recently also employed to efficiently train restricted Boltzmann machines [84]. This expansion has an interesting history. It has first been systematically derived by Vasiliev and Radzhabov [85] and was independently proposed by Thouless, Anderson, and Palmer [81], but without proof. Later Georges and Yedidia [86] found an iterative procedure to compute also higher order corrections, but a direct diagrammatic derivation has been sought for some time [87, p. 28]. The diagrammatic derivation here follows [79].

We want to treat the system perturbatively, where the part indicated as S_0 is the solvable part of the theory, which is diagonal in the index space of the units. Note that K_{ij} only couples units with different indices $i \neq j$, so we can treat $K_{ii} = 0$. We consider the part $\epsilon V(n) = \frac{\epsilon}{2} \sum_{k \neq l} n_k K_{kl} n_l$ perturbatively in ϵ.

We use the double role of j_i, on the one hand being source terms, on the other being parameters. We may separate these roles by formally replacing $j_i \to j_i + h_i$ and setting the new $j_i = 0$ in the end. The calculation of the TAP mean-field theory proceeds in a number of steps. We here follow the recipe given at the end of Section 22.11.3.

1. Calculate (48) $W_0(j) = \ln \mathcal{Z}_0(j) - c$ (ignoring the inconsequential constant c) of the solvable part.
2. Obtain the lowest order (230) of the effective action $\Gamma(m)$, introducing the notation $m_i = \langle n_i \rangle$, which plays the role of x^*.
3. Then it holds that $\Gamma_0^{(1)}(m) = j_0$ and $W_0^{(1)}(j_0) = m$, as it should by the property (226) of the Legendre transform, i.e. $\Gamma_0^{(1)}$ and $W_0^{(1)}$ are inverse functions of one another.

We treat the system perturbatively, considering the part indicated as $S_0(n)$ in (256) as the solvable part of the theory, in which the action decomposes into a sum of single-spin problems

$$\mathcal{Z}_0(j) = \prod_{i=1}^{N} (1 + e^{j_i}).$$

The cumulant generating function correspondingly becomes a sum

$$W_0(j) = \sum_{i=1}^{N} \ln(1 + e^{j_i}) + c, \tag{257}$$

where the constant c arises from the normalization and is inconsequential. To lowest order we therefore get the contribution $\Gamma_0(m) = \sup_j j^{\mathrm{T}} m - W_0(j)$ to the effective action. We determine the point of the supremum as $\nabla_j \left(j^{\mathrm{T}} m - W_0(j) \right) \stackrel{!}{=} 0$, so

$$m_i(j_i) = \frac{e^{j_i}}{1 + e^{j_i}} \qquad e^{j_i(m_i)} = \frac{m_i}{1 - m_i}.$$

So the explicit form of the lowest order contribution is

$$\begin{aligned} \Gamma_0(m) &= \sum_{i=1}^{N} j_i(m_i)\, m_i - W_0(j(m)) \\ &= \sum_{i=1}^{N} \ln(m_i) m_i + \ln(1 - m_i)(1 - m_i), \end{aligned} \tag{258}$$

which is the entropy of the independent distribution of binary variables with mean m_i. The reason is that one can construct the distribution $\exp(S_0(n))$ my maximizing the entropy for given mean value. The condition for the constraint maximization of the entropy has the form of a Legendre transform, which we are undoing here; the Legendre transform is involutive.

We see that

$$j_i := \Gamma^{(1)}_{0,i}(m) = \ln(\frac{m_i}{1 - m_i})$$

and $W_0^{(1)}$ given by (259) below are indeed inverse functions of one another.

4. We now need to find the cumulants of the unperturbed system, required to evaluate all corrections in Γ_V up to second order in ϵ, i.e. $W_0^{(1)}(j)$ and $W_0^{(2)}(j)$; we will use the diagrammatic notation here.

5. According to the algorithm at the end of Section 22.11.3, we then need to express the cumulants in terms of m, by replacing $j = j_0 = \Gamma_0^{(1)}(m)$, using the insight from point 3 above.

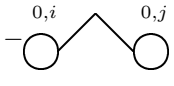
We obtain the cumulants of the free theory 257 as

$$\begin{aligned} \partial_i W_0 &= \frac{e^{j_i}}{1 + e^{j_i}} =: m_i(j_i), \\ \partial_i \partial_j W_0 &= \delta_{ij} \left(\frac{e^{j_i}}{1 + e^{j_i}} - \frac{e^{2j_i}}{(1 + e^{j_i})^2} \right) = \delta_{ij} \frac{e^{j_i}}{(1 + e^{j_i})^2} = \delta_{ij}\ m_i\,(1 - m_i)|_{m_i = m_i(j_i)}\,, \end{aligned} \tag{259}$$

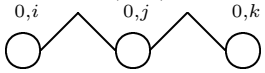
The first line is the first cumulant, the second line the second cumulant of the single binary variable.

6. Now we need to determine all diagrams up to second order in ϵ that contribute to $\Gamma(m)$. Here we only need to compute the diagrams with the features explained in Section 22.11.3. This requires the knowledge of the cumulants $W^{(n)}(\Gamma_0^{(1)}(m))$ expressed in terms of m, as obtained under point 5 above. In the perturbing part $\epsilon V(n)$, we only have a single interaction vertex that is quadratic in the fields, namely $\epsilon \frac{V^{(2)}}{2!} = \frac{\epsilon}{2} \sum_{i \neq j} K_{ij} =$.

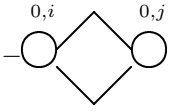
If we truncate the perturbation expansion of $\Gamma(m)$ at second order in K_{ij}, we need to consider all connected diagrams of at most two such vertices, connected by the propagators (259). The correction of first order in K_{ij} yields the single term



$$= -\frac{\epsilon}{2}\sum_{i\neq j} K_{ij} m_i m_j.$$

We do not get any contribution from the second cumulant, because these only join elements with identical indices and $K_{ii} = 0$. The minus sign appears here from (240). We obtain the next order recursively from (240), dropping all graphs which are connected out of two sub-graphs via a second cumulant, such as 

$= \frac{\epsilon^2}{2!}\sum_{i\neq j}\sum_{j\neq k} \frac{1}{2}K_{ij}\frac{1}{2}K_{jk}\, m_i\, m_j(1-m_j)\, m_k$. The correction term of second order in K is



$$= -\frac{1}{2!}\frac{\epsilon}{2}\sum_{i\neq j}\frac{\epsilon}{2}K_{ij}\sum_{k\neq l}K_{kl}\left(\delta_{ik}\delta_{jl}m_i(1-m_i)\, m_j(1-m_j) + \delta_{il}\delta_{jk}m_i(1-m_i)\, m_j(1-m_j)\right)$$

$$= -\frac{\epsilon^2}{4}\sum_{i\neq j} K_{ij}^2\, m_i(1-m_i)\, m_j(1-m_j),$$

where we get the combinatorial factor 2 from the two possible orientations of attaching the second interaction vertex, as indicated by the Kronecker δ expressions. The contribution $-\sum_{i\neq j}\sum_{k\neq l} K_{ij}K_{kl}m_i m_j m_k m_l$ does not appear, because the two interaction vertices are not connected in this contribution and four terms of the form $-\sum_{i\neq j}\sum_{k\neq l} K_{ij}K_{kl}\delta_{ik}m_i(1-m_i)\, m_j m_l$ disappear, because they are one particle reducible, since we may cut the single line formed by the second cumulant connecting the two interaction vertices.

The approximation of Γ up to second order of K_{ij} thus reads

$$\begin{aligned}\Gamma(m) = &\sum_{i=1}^{N} \ln(m_i)m_i + \ln(1-m_i)(1-m_i) \\ &- \frac{\epsilon}{2}\sum_{i\neq j} K_{ij} m_i m_j \\ &- \frac{\epsilon^2}{4}\sum_{i\neq j} K_{ij}^2\, m_i(1-m_i)\, m_j(1-m_j) + O(\epsilon^3),\end{aligned} \tag{260}$$

where the first term is the entropy of N independent binary variables, the second yields Curie-Weiss mean-field theory and the last line is the Onsager reaction term.

7. We now determine the equation of state (226). This will give an expression for the parameters h_i.

The equation of state therefore is

$$\begin{aligned}h_i &= \frac{\partial \Gamma}{\partial m_i} \\ h_i &= \ln(\frac{m_i}{1-m_i}) - \sum_j \epsilon K_{ij} m_j - \frac{\epsilon^2}{2}\sum_j K_{ij}^2\,(1-2m_i)\, m_j(1-m_j) + O(\epsilon^3),\end{aligned} \tag{261}$$

which can be solved numerically, for example by bisection. The result of this approximation is shown in Figure 21.

The approximation of Z up to second order will lead to a calculation of several pages to reach the same result. A summary of different mean-field methods can also be found in [88, 87]. The original works employed Ising spins $s_i \in \{-1, 1\}$. We here instead use binary variables $n_i \in \{0, 1\}$. Both models are mathematically identically, because all binary state representations are bijectively linked.

22.12.0Inverse problem

Here we may use the approximation 260 of Γ to solve the so-called **inverse problem**, which is finding the equations for the parameters h_i and J_{ij} for given mean activities m_i and covariances $c_{ij} = W_{ij}^{(2)}$. This problem

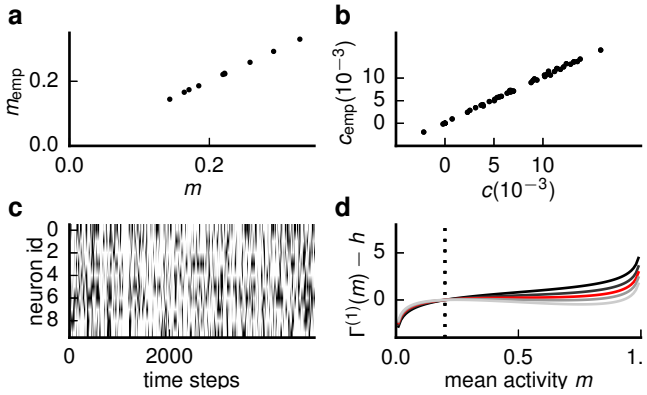


Figure 21: **Maximum entropy pairwise model and TAP mean-field theory.** $N = 10$ neurons. **(a)** Scatter plot of the given mean activity of the neurons m and the empirical estimate $m_{\rm emp}$ obtained by sampling of Glauber dynamics. Assigned mean activities are normally distributed with mean $\langle m_i \rangle_i = 0.2$ and standard deviation $\langle m_i^2 \rangle_i - \langle m_i \rangle^2 = 0.05$, clipped to $m_i \in [0.05, 0.95]$. **(b)** Scatter plot of covariance. Initial values chosen with correlation coefficients $k_{ij} \equiv \frac{c_{ij}}{\sqrt{m_i(1-m_i)m_j(1-m_j)}}$ randomly drawn from a normal distribution with mean 0.05 and standard deviation 0.03, clipped to $k_{ij} \in [-1, 1]$. **(c)** States as a function of time step of the Glauber dynamics. Black: $n_i = 1$, white: $n_i = 0$. **(d)** Effective action $\Gamma(m)$ for the homogeneous model. From black to light gray: $N = 10, 20, N_C, 50, 100$. Red curve: Critical value $N_C \simeq 32$ at which the approximation of Γ becomes non-convex. Empirical results were obtained from Glauber dynamics simulated for $T = 10^7$ time steps.

typically arises in data analysis: We want to construct a maximum entropy model that obeys the constraints given by the data. To solve the inverse problem, we can make use of (228) and determine the inverse of the covariance matrix

$$\left(W^{(2)}\right)^{-1}_{ij} = \Gamma^{(2)}_{ij}.$$

To determine the J_{ij} it suffices to evaluate this expression on the off-diagonal $i \neq j$

$$\begin{aligned} i \neq j: \quad \Gamma^{(2)}_{ij} &= \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial m_i \partial m_j} \\ &= -\epsilon K_{ij} - \frac{\epsilon^2}{2} K_{ij}^2 \, (1 - 2m_i) \, (1 - 2m_j). \end{aligned} \tag{262}$$

So given we know the covariance matrix $c_{ij} = W^{(2)}_{ij}$ and the mean activities m_i, we may determine K_{ij} from (262) as

$$\begin{aligned} K^{\pm}_{ij} &= -\frac{1}{2\kappa_{ij}} \pm \sqrt{\frac{1}{4\kappa_{ij}^2} - \frac{[c^{-1}]_{ij}}{\kappa_{ij}}} \\ \kappa_{ij} &= \frac{1}{2}(1 - 2m_i)(1 - 2m_j), \end{aligned}$$

where the positive sign yields the correct result $K_{ij} = 0$ for the case of vanishing correlations on the off-diagonal elements of c_{ij}. We then obtain the biases h_i from (261).

22.13 Expansion of cumulants into tree diagrams of vertex functions

In the previous section we have derived an iterative procedure to construct all contributions to the vertex generating function. In this section we will show that there is a simple set of graphical rules that connect the

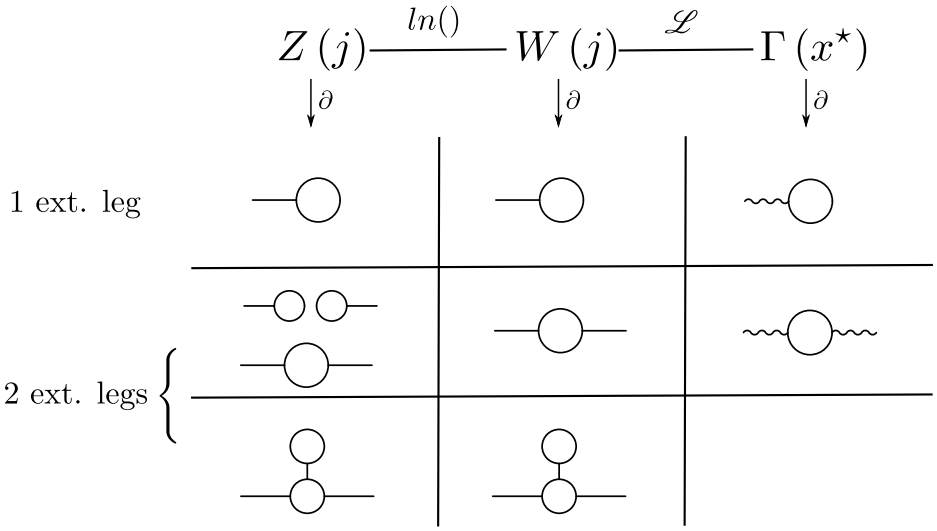


Figure 22: **Graphical summary of the connection between Z, W and Γ.** Here on the example of a perturbation expansion around a Gaussian theory with a three-point interaction. The rows correspond to different orders in the perturbation, the number of three-point vertices. By the linked cluster theorem, the step from $Z(j)$ to $W(j)$ removes all diagrams that are disconnected; W only contains the statistical dependence of the respective variables. Bottom row: In both cases we get tadpole diagrams appearing as sub-diagrams. These are perturbative corrections to the first moment, which is identical to the first cumulant and therefore appear for Z and W alike. The Legendre transform $\mathcal{L}$ from $W(j)$ to $\Gamma(x^*)$, which expresses all quantities in terms of the mean value $x^* = \langle x \rangle(j)$, removes all diagrams that come about by perturbative corrections to the mean. This makes sense, because the mean is prescribed to be x^*: In the Gaussian case, the one-line reducible diagrams are removed, because the sub-diagram connected with a single line also appears as a perturbative correction to the mean.

Feynman diagrams that contribute to Γ and those of the cumulants, that make up W. Graphically, we can summarize the connection between Z, W, and Γ in 22.

In the same line as for the moment and cumulant generating function, we write Γ as a Taylor series, the coefficients of which we call **vertex functions** for reasons that will become clear in the end of this section. These vertex functions are defined as the n-th derivatives of the function Γ

$$\Gamma^{(n_1,\dots,n_N)}(x^*) := \partial_1^{n_1} \cdots \partial_N^{n_N} \, \Gamma(x^*). \tag{263}$$

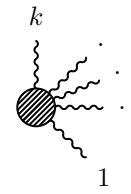
Conversely, we may of course write Γ in its Taylor representation with $\delta x_i^* = x_i^* - x_{0,i}$

$$\Gamma(x^*) = \sum_{n_1,\dots,n_N} \frac{\Gamma^{(n_1,\dots,n_N)}(x_0)}{n_1! \dots n_N!} \, \delta x_1^{*n_1} \cdots \delta x_N^{*n_N}, \tag{264}$$

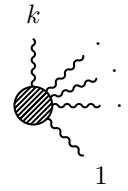
where x_0 is an arbitrary point around which to expand. We saw in the Gaussian case in 22.11.6 that the mean value of the unperturbed Gaussian appeared naturally in the expansion: the x^* dependence appeared only on the external legs of the diagrams in the form $x^* - x_0$.

We will now again use a graphical representation for the Taylor coefficients that appear in 263, where an additional derivative by x_i^* adds a leg with the corresponding index i to the vertex $\Gamma^{(n)}$ and similarly for the derivative of $W^{(n)}$. Without loss of generality, let us assume that we differentiate by each variable only once and that we can always rename the variables, so that we differentiate by the first k variables each once. The general case can be reconstructed from these rules by setting a certain number of variables equal, as in 22.2.4.

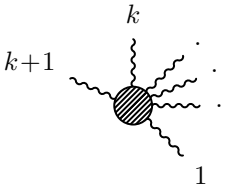
$\frac{\partial}{\partial x_1^\star} \dots \frac{\partial}{\partial x_k^\star} \, \Gamma(x^\star) = \Gamma^{(k)}_{1,..,k} \quad =$



$\frac{\partial}{\partial x_{k+1}^\star}$

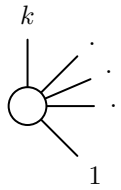


$=$

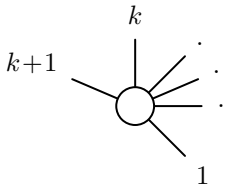


Analogously we use the graphical representation for the derivatives of W as

$\frac{\partial}{\partial j_{k+1}}$



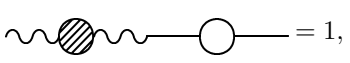
$=$



We already know the relationship of the second derivatives, namely that the **Hessians** of W and Γ are inverses of one another (227)

$$\begin{aligned} \Gamma^{(2)}(x^*)\, W^{(2)}(\Gamma^{(1)}(x^*)) &= 1 \qquad \forall\, x^* \\ \Gamma^{(2)}(W^{(1)}(j))\, W^{(2)}(j) &= 1 \qquad \forall\, j \\ \sum_k \Gamma^{(2)}_{ik} W^{(2)}_{kl} &= \delta_{il}. \end{aligned} \tag{265}$$

Graphically, the relation 265 can be expressed as:



where the identity operation 1 must be chosen from the appropriate space corresponding to x. For distributions of an N dimensional variable this would be the diagonal unit matrix.

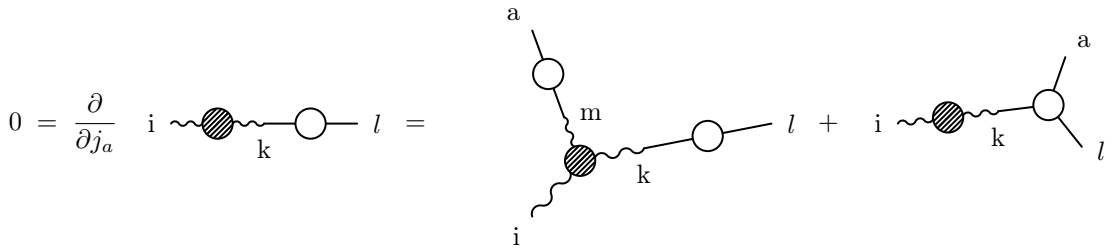
In the following we will use subscripts to denote the variables with respect to which we differentiate, for example

$$\partial_{j_k} W = W^{(1)}_k.$$

Now let us obtain higher derivatives of 265 with respect to $\frac{\partial}{\partial j_a}$: acting on $W^{(2)}$ we add a leg with index a, acting on $\Gamma^{(2)}_{ik}$, by the chain rule, we get $\frac{\partial}{\partial j_a}\Gamma^{(2)}_{ik}(W^{(1)}(j)) = \sum_m \Gamma^{(3)}_{ikm} W^{(2)}_{ma}$, and, by the product rule, the application to $W^{(2)}_{kl}$ yields $W^{(3)}_{kla}$, so in total

$$0 = \sum_{k,m} \Gamma^{(3)}_{ikm} W^{(2)}_{ma} W^{(2)}_{kl} + \sum_k \Gamma^{(2)}_{ik} W^{(3)}_{kla},$$

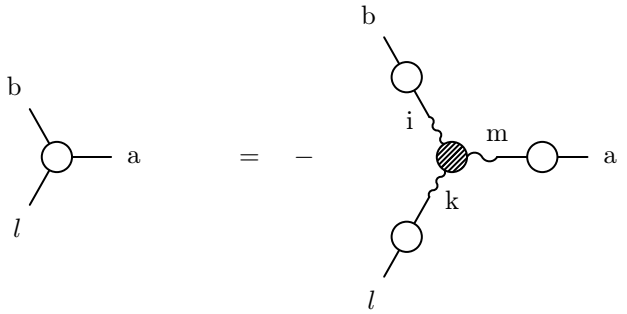
which has the graphical representation:



We may multiply the latter expression by $W^{(2)}_{ib}$ and sum over all i, using 265 to see that this operation effectively removes the $\Gamma^{(2)}$ in the second term to obtain

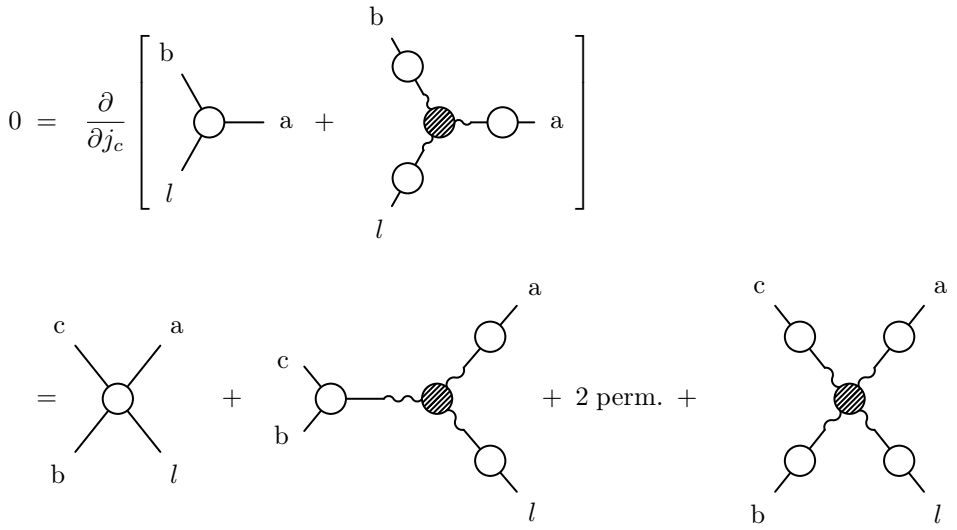
$$0 = \sum_{i,k,m} \Gamma^{(3)}_{ikm} W^{(2)}_{ma} W^{(2)}_{kl} W^{(2)}_{ib} + W^{(3)}_{bla}. \tag{266}$$

Graphically:

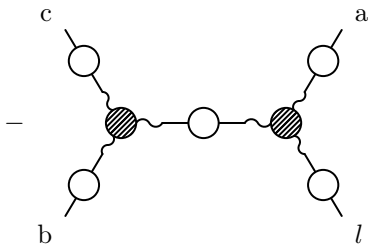


The latter expression shows that the third order cumulant $W^{(3)}$ can be expressed as a diagram that has so called **tree structure**, i.e. that does not contain any closed loops. This means that all closed loops that are contained in the Feynman diagrams of the third cumulant must be contained in the vertex function $\Gamma^{(3)}$ and in the lines connecting them, the $W^{(2)}$.

Applying the derivatives by j successively, we see that the left diagram gets one additional leg, while in the right diagram we can attach a leg to each of the three terms of $W^{(2)}$ and we can attach an additional leg to $\Gamma^{(3)}$ that again comes, by the chain rule, with a factor $W^{(2)}$, so that the tree level structure of this relation is preserved:



We may express the intermediate diagram in the last line by using the diagram for the three point cumulant



We here did not write the two permutations explicitly, there the derivative acts on the second cumulants with labels a and l. The complete expression of course contains these two additional terms. By induction we can show that the diagrams that express cumulants in terms of vertex functions all have tree structure. We will see a proof of this assertion in 22.14.5. This feature explains the name **vertex functions**: these functions effectively act as interaction vertices. We obtain the cumulants as combinations of these interaction vertices with the effective propagator $W^{(2)}$. The special property is that only tree diagrams contribute. We will see in the next section that this feature is related to the expression (223) in the previous section: Only the right hand side of the expression contains an integral over the fluctuations δx. These are therefore effectively contained in the function Γ on the left hand side. In the following section we will indeed see that fluctuations are related to the appearance of loops in the Feynman diagrams. The absence of loops in the Feynman diagrams of W expressed in terms of the vertex functions can therefore be interpreted as the vertex functions implicitly containing all these fluctuations. Technically this decomposition is therefore advantageous: We have seen that in momentum space, each loop corresponds to one frequency integral to be computed. Decomposing connected diagrams in terms of vertex functions hence extracts these integrals; they only need to be computed once.

22.13.1 Self-energy or mass operator Σ

The connection between the two-point correlation function $W^{(2)}$ and the two point vertex function $\Gamma^{(2)}$, given by the reciprocity relation (265), is special as it does not involve a minus sign, in contrast to all higher orders, such as for example (266). The Hessian $W^{(2)}(0)$ is the covariance matrix, or the full propagator (sometimes called "dressed" propagator, including perturbative corrections), of the system. It therefore quantifies the strength of the fluctuations in the system so it plays an important role. One may, for example, investigate for which parameters fluctuations become large: If the Hessian $\Gamma^{(2)}$ has a vanishing eigenvalue in a particular direction, fluctuations in the system diverge in the corresponding direction. Critical phenomena, or second order phase transitions, are based on this phenomenon.

In the current section we consider the particular case that the solvable part of the theory is Gaussian or that fluctuations are approximated around a stationary point, as will be done in the next section in the loopwise approximation. In both cases, shown for the perturbation expansion in 22.11.6 and 22.11.7, the Gaussian part of the action also appears (with a minus sign) in the effective action (255), which decomposes as

$$\Gamma(x^*) \quad = \quad -S_0(x^*) + \Gamma_V(x).$$

So we may separate the leading order contribution to $\Gamma^{(2)}$ by writing

$$\begin{aligned}\Gamma^{(2)} &= -S_0^{(2)} + \Gamma_V^{(2)} \\ &=: -S_0^{(2)} + \Sigma,\end{aligned} \tag{267}$$

where we defined $\Sigma := \Gamma_V^{(2)}$ as the correction term to the Hessian. In the context of quantum field theory, Σ is called the **self-energy** or **mass operator**. The name self-energy stems from its physical interpretation that it provides a correction to the energy of a particle due to the interaction with the remaining system. The name "mass-operator" refers to the fact that these corrections affect the second derivative of the effective action, the constant (momentum-independent) part of which is the particle mass in a standard ϕ^4 theory.

From (265) then follows that

$$\begin{aligned}1 &= \Gamma^{(2)} W^{(2)} \\ &= \left(-S_0^{(2)} + \Sigma\right) W^{(2)}.\end{aligned} \tag{268}$$

We see that hence $(W^{(2)})^{-1} = -S_0^{(2)} + \Sigma$, so the full propagator $W^{(2)}$ results from the inverse of the second derivative of the bare action plus the self-energy; this explains the interpretation of Σ as an additional mass term: in quantum field theory, the mass terms typically yield terms that are quadratic in the fields.

In matrix form and multiplied by the propagator $\Delta = \left(-S_0^{(2)}\right)^{-1}$ of the free theory from left we get

$$\begin{aligned}\Delta &= \Delta \left(-S_0^{(2)} + \Sigma\right) W^{(2)} \\ &= (1 + \Delta\Sigma)\, W^{(2)},\end{aligned}$$

so that multiplying from left by the inverse of the bracket we obtain

$$\begin{aligned}W^{(2)} &= (1 + \Delta\Sigma)^{-1} \Delta \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-\Delta\Sigma)^n \Delta \\ &= \Delta - \Delta\Sigma\Delta + \Delta\Sigma\Delta\Sigma\Delta - \ldots,\end{aligned} \tag{269}$$

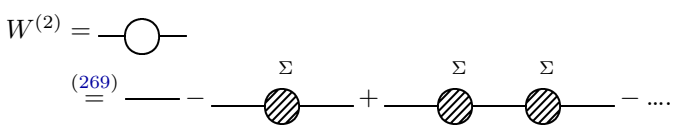
which is a so-called **Dyson's equation**. These contributions to $W^{(2)}$ are all tree-level diagrams with two external legs. Since $W^{(2)}$ contains all connected graphs with two external legs, consequentially the contributions to Σ all must contain two uncontracted variables and otherwise form connected diagrams which cannot be disconnected by cutting a single line.

It is interesting to note that if Σ has been determined to a certain order (in perturbation theory or in terms of loops, see below) that the terms in (269) become less and less important, since they are of increasing order.

The latter property follows from the decomposition in the last line of (269): The expression corresponds to the sum of all possible graphs that are composed of sub-graphs which are interconnected by a single line Δ. Hence, these graphs can be disconnected by cutting a single line Δ. Since $W^{(2)}$ must contain all connected graphs with two external legs, and the sum already contains all possible such combinations. No separable components can reside in Σ. This follows from the proofs in 22.11.3 and 22.14, but can also be seen from the following argument:

$W^{(2)}$ is composed of all diagrams with two external legs. Any diagram can be decomposed into a set of components that are connected among each other by only single lines. This can be seen recursively, identifying a single line that would disconnect the entire diagram into two and then proceeding in the same manner with each of the two sub-diagrams recursively. The remainders, which cannot be decomposed further, are 1PI by definition and must have two connecting points. Writing any of the found connections explicitly as Δ, we see that we arrive at 269.

With the help of the Dyson equation 269, we can therefore write the tree-level decomposition of an arbitrary cumulant in 22.13 by replacing the external connecting components, the full propagators $W^{(2)}$ by 269



In the case of the loopwise expansion, —— $= \Delta = (-S^{(2)}(x^*))^{-1}$ and ◍ $= \Sigma(x^*)$ are still functions of x^*, the true mean value. We can therefore express all quantities appearing in 22.13 by explicit algebraic terms that all depend on x^*, the true mean value. In the presence of sources j, the latter, in turn, follows from the solution of the equation of state (226).

22.14 Loopwise expansion of the effective action - Tree level

We saw in 22.4 that perturbation theory produces a set of graphs with vertices $V^{(n)}$ of the Taylor expansion of V and propagators $\Delta = A^{-1}$. If the interaction vertices $V^{(n)}$ are smaller than Δ by a small factor ϵ, this factor is a natural parameter to organize the perturbation series. In many cases this is not the case and other arrangements of the perturbation series may have better convergence properties. We will here study one such reorganization for the case of a strong interaction that causes non-vanishing mean-values of the stochastic variables. This is a central tool in quantum field theory and statistical field theory and will here be used to systematically calculate fluctuations in classical systems. We here loosely follow [23, Sec. 6.4], [27, Sec. 2.5], and [50, Sec. 3.2.26].

To illustrate the situation, we again consider the example of the "$\phi^3 + \phi^4$"-theory with the action

$$S(x) = l\left(-\frac{1}{2}x^2 + \frac{\alpha}{3!}x^3 + \frac{\beta}{4!}x^4\right) \tag{270}$$

with $\beta < 0$, $l > 0$ and α arbitrary. We now assume that there is no small parameter ϵ scaling the non-Gaussian part. Instead, we may assume that there is a parameter l, multiplying the entire action. Figure 20a shows the probability for different values of the source j, with a maximum monotonically shifting as a function of j. The mean value $\langle x\rangle$ may be quite far away from 0 so that we seek a method to expand around an arbitrary value $x^* = \langle x\rangle$: The peak of the distribution can always be approximated by a quadratic polynomial. One would guess that such an approximation would be more accurate than the expansion around the Gaussian part $-\frac{1}{2}x^2$, if the peak if far off zero.

In many cases, corrections by fluctuations may be small. We saw a concrete example in 22.11.1. We will see in the following that small fluctuations correspond to l being large. To see this, we express the cumulant generating function in terms of an integral over the fluctuations of x, as in 222

$$\exp\left(W(j) + \ln \mathcal{Z}(0)\right) = \int dx\, \exp\left(S(x) + j^{\mathrm{T}}x\right), \tag{271}$$

where we moved the normalization as $\exp(\mathcal{Z}(0))$ to the left hand side. We expect the dominant contribution to the integral on the right of 271 from the local maxima of $S(x) + j^{\mathrm{T}}x$, i.e. the points $x_S^*(j)$ at which $S^{(1)}(x_S^*) + j = 0$ and $S^{(2)}(x_S^*) < 0$. At these points the action including the source term is stationary

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x}\left(S(x) + j^{\mathrm{T}}x\right) &\stackrel{!}{=} 0\\ S^{(1)}(x_S^*) + j &= 0,\end{aligned} \tag{272}$$

which implicitly defines the function $x_S^*(j)$. Inserted into the integral, we obtain the lowest order approximation

$$W_0(j) + \ln \mathcal{Z}(0) = S(x_S^*(j)) + j^{\mathrm{T}}x_S^*(j), \tag{273}$$

because the fluctuations of x will be close to x_S^*. The normalization of this distribution will give a correction term, which, however is $\propto l^{-1}$ as we will see in the next section. So to lowest order we can neglect it here. In the limit $l \to \infty$ the entire probability mass is concentrated at the point $x = x_S^*$. The accuracy of this approximation increases with l. It corresponds to our naive mean-field solution (217) in the problem of the recurrent activity.

Together with the condition (272), (273) has the form of a Legendre transform, but with a different sign convention than in 225 and with the inconsequential additive constant $W(0)$. So to lowest order in the fluctuations, the cumulant generating function is the Legendre transform of the action. Since we know that the Legendre transform is involutive for convex functions, meaning applied twice yields the identity, we conclude with the definition of Γ by 225 as the Legendre transform of W that to lowest order in l we have

$$\Gamma_0(x^*) - \ln \mathcal{Z}(0) = -S(x^*) \propto O(l). \tag{274}$$

(More precisely: Γ_0 is the convex envelope of $-S$, because the Legendre transform of any function is convex, see 22.11.9). This approximation is called **tree-level approximation**, **mean-field approximation**, or **stationary phase approximation**: Only the original interaction vertices of $-S$ appear in Γ. The name "tree-level approximation" can be understood from the fact that only tree-diagrams contribute to the mean value of $\langle x\rangle(j)$, as shown in 22.14.4. We also see from (271) that we replaced the fluctuating x by a non-fluctuating mean value x_S, giving rise to the name "mean-field" approximation. In our example in 22.11.1, the equation of state (226) is identical to this approximation that neglects all fluctuations, cf. (217).

In the following, we want to obtain a systematic inclusion of fluctuations. We will extend the principle of the previous sections to obtain a systematic expansion of the fluctuations in Gaussian and higher order terms around an arbitrary point x^*. In the context of field theory, this method is known as the background field expansion [50, section 3.2.26], the formal derivation of which we loosely follow here.

22.14.1 Counting the number of loops

Before deriving the systematic fluctuation expansion, we will here make the link between the strength of fluctuations and another topological feature of Feynman diagrams: their number of loops. For simplicity, let us first consider a problem with a Gaussian part $-\frac{1}{2}x^{\mathrm{T}}Ax$ and a perturbing potential $V(x)$ of order x^3 and higher. Let us further assume that A and V are both of the same order of magnitude. We introduce a parameter l to measure this scale.

For large l, fluctuations of x, measured by $\delta x = x - \langle x\rangle$, are small and we have $\delta x \propto 1/\sqrt{l}$. This is because for small δx, the quadratic part $-\frac{1}{2}x^{\mathrm{T}}Ax$ dominates over $V(x)$ which is of higher than second order in x; further, because the variance is $\langle \delta x^2\rangle = A^{-1} \propto l^{-1}$. We here seek an expansion around these weak fluctuations of the integral

$$\begin{aligned} W(j) &\propto \ln \int dx\, \exp\left(-\frac{1}{2}x^{\mathrm{T}}\, A\, x + V(x) + j^{\mathrm{T}}x\right) \\ &= \ln \int dx\, \exp\left(-\frac{1}{2}x^{\mathrm{T}}\, l\, a\, x + l\, v(x) + j^{\mathrm{T}}x\right) \end{aligned} \tag{275}$$

around $x = 0$, where we defined $a = A/l$ and $v = V/l$ to make the order of A and V explicit.

Let us first make a simple observation to see that the scale l penalizes contributions from contractions with a high power of x. Since the fluctuations are $\delta x \propto 1/\sqrt{l}$, the contribution of a diagram whose summed power of x in all vertices is x^n will be $\propto l^{-n/2}$ (for n even), because each contraction of a pair of x yields a factor l^{-1}. This can be seen from the substitution $\sqrt{l}x \equiv y$ (neglecting the change of the determinant $l^{-\frac{N}{2}}$, which just yields an inconsequential additive correction to $W(j)$)

$$W(j) \propto \ln \int dy\, \exp\left(-\frac{1}{2}y^{\mathrm{T}}\, a\, y + l\, v(\frac{y}{\sqrt{l}}) + j^{\mathrm{T}}\frac{y}{\sqrt{l}}\right)$$

and then considering the form of the contribution of one graph (assuming $j = 0$) of the form $\sum_{n_1+\ldots+n_k=n} l\,\frac{v^{(n_1)}}{n_1!}\cdots l\,\frac{v^{(n_k)}}{n_k!}\,\langle \frac{y^n}{l^{\frac{n}{2}}}\rangle \propto l^{k-\frac{n}{2}}$. Since each contraction $\langle yy\rangle \propto a^{-1} = O(1)$ corresponds to one propagator, i.e. one line in the graph, we can also say that the contribution is damped by l^{k-n_Δ}, where n_Δ is the number of lines in the graph and k is the number of vertices.

We can see this relation also directly on the level of the graphs, illustrated in 23. The parameter l scales the propagators and the vertices in the Feynman graphs differently. The propagator is $\Delta = (la)^{-1} = \frac{1}{l}a^{-1} \propto l^{-1}$, a vertex $lv^{(n)} \propto l$.

To make the link to the topology of the graph, we construct a connected diagram with n_V vertices and n_j external legs. We first connect these legs to vertices, each yielding a contribution $\propto \frac{1}{l}$ due to the connecting propagator. We now need to connect the n_V vertices among each other so that we have a single connected component. Otherwise the contribution to W would vanish. This requires at least $n_\Delta^{\mathrm{int,min}} = n_V - 1$ internal lines, each coming with one factor l^{-1}. By construction, the formed graph so far has no loops, so $n_L = 0$. Now we need to contract all remaining legs of the vertices. Each such contraction requires an additional propagator, coming with a factor l^{-1} and necessarily produces one additional loop in the graph, because it connects to two vertices that are already connected. We therefore see that the number of loops equals

$$n_L = n_\Delta^{\mathrm{int}} - n_V + 1.$$

The prefactor of a graph is hence

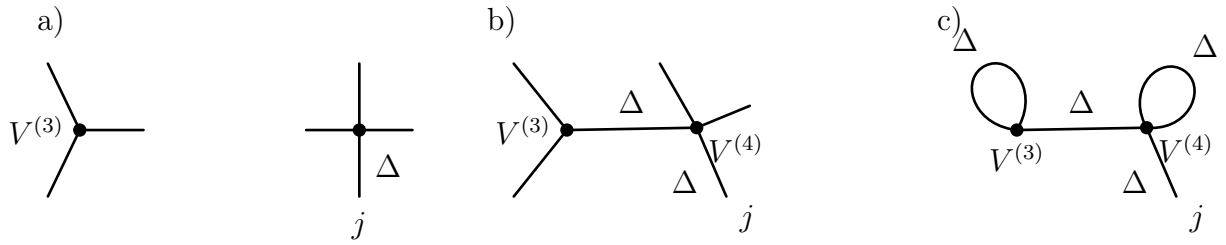
$$l^{n_V - n_\Delta^{\mathrm{int}}}\, l^{-n_j} = l^{1-n_L-n_j}.$$

This shows two things: First, noticing that the number of external legs equals the order of the cumulant, cumulants are damped by the factor l^{-n_j} in relation to their order; this term just stems from the n_j external legs, each of which being connected with a single propagator. Second, for a given order of the cumulant to be calculated, we can order the contributions by their importance; their contributions diminish with the number n_L of the loops in the corresponding graphs. The latter factor stems from the amputated part of the diagram – the part without external legs.

The loopwise approximation can be illustrated by a one-dimensional integral shown in 24 that is calculated in the exercises: The loop corrections converge towards the true value of the integral for $l \gg 1$. The two-loop approximation has a smaller error in the range $l \gg 1$ than the one-loop approximation.

22.14.2 Loopwise expansion of the effective action - Higher numbers of loops

In this section, we will use the loopwise expansion of 22.14.1 to systematically calculate the corrections to Γ. To lowest order we already know from 274 that $\Gamma_0(x^*) = -S(x^*) + \ln \mathcal{Z}(0)$. With the general definition 225



a)	b)	c)
$n_V = 2$	$n_V = 2$	$n_V = 2$
$n_\Delta^{\text{int.}} = 0$	$n_\Delta^{\text{int.}} = 1$	$n_\Delta^{\text{int.}} = 3$
$n_L = 0$	$n_L = 0 = n_\Delta^{\text{int.}} - n_V + 1$	$n_L = 2 = n_\Delta^{\text{int.}} - n_V + 1$
$n_j = 1$	$n_j = 1$	$n_j = 1$

Figure 23: **Stepwise construction of a connected diagram.** Steps of constructing a connected graph of n_V vertices with n_j external legs. **a** Assignment of external legs to vertices, requiring $n_\Delta^{\text{ext.}} = n_j$ external lines. **b** Connection of all vertices into one component, requiring $n_\Delta^{\text{int.}} = n_V - 1$ lines. **c** Contraction of all remaining free legs of the vertices. The number of loops in the diagrams in b and c is $n_L = n_\Delta^{\text{int}} - n_V + 1$.

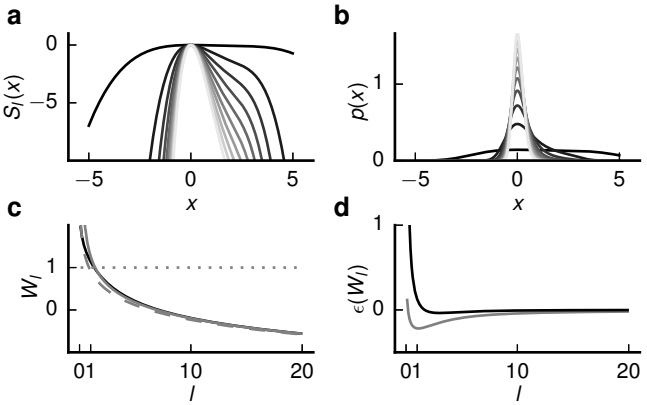


Figure 24: **Loopwise expansion for the action "$\phi^3 + \phi^4$" theory.** **a** Action $S_l(x) = l\left(\frac{1}{2}x^2 + \frac{\alpha}{3!}x^3 + \frac{\beta}{4!}x^4\right)$, from black ($l = 0.1$ to light gray $l = 20$). **b** Probability $p(x) = e^{S_l(x) - W_l}$. **c** Normalization given by $W_l = \ln \int dx \, \exp(S_l(x))$ from numerical integration (black) and zero loop approximation ($W_l = 1$, gray dotted), one-loop approximation (gray dashed), and two-loop approximation (gray solid) (see exercises). **d** Error of one-loop (gray), and two-loop approximation (black). Other parameters: $\alpha = \frac{3}{2}$, $\beta = -1$.

of Γ, 223 takes the form

$$\exp\left(-\Gamma(x^*) + \ln \mathcal{Z}(0)\right) = \int d\delta x \, \exp\left(S(x^* + \delta x) + j^{\mathrm{T}} \delta x\right). \tag{276}$$

To lowest order in the fluctuations, we set $\delta x = 0$, leading to the same result as (274). We now set out to derive an iterative equation to compute Γ, where the iteration parameter is the number of loops in the diagrams. We use the equation of state 226 to replace $j(x^*)$ in the latter equation to obtain

$$\exp\left(-\Gamma(x^*) + \ln \mathcal{Z}(0)\right) = \int d\delta x \, \exp\left(S(x^* + \delta x) + \Gamma^{(1)\mathrm{T}}(x^*)\, \delta x\right). \tag{277}$$

Now let us expand the fluctuations of x around x^*. We perform a Taylor expansion of the action around x^*

$$S(x^* + \delta x) = S(x^*) + S^{(1)}(x^*)\, \delta x + \frac{1}{2} \delta x^{\mathrm{T}} S^{(2)}(x^*) \delta x + R(x^*, \delta x). \tag{278}$$

Here all terms in the expansion higher than order two are contained in the remainder term $R(x^*, \delta x)$. Inserting 278 into 276, we get

$$\exp\left(-\Gamma(x^*) - S(x^*) + \ln \mathcal{Z}(0)\right) = \int d\delta x \, \exp\left(\left(S^{(1)}(x^*) + \Gamma^{(1)\mathrm{T}}(x^*)\right) \delta x + \frac{1}{2} \delta x^{\mathrm{T}} S^{(2)}(x^*) \delta x + R(x^*, \delta x)\right), \tag{279}$$

where we sorted by powers of δx on the right side and moved the term $S(x^*)$, which is independent of δx, to the left. Since by 274 to lowest order $\Gamma_0 - \ln \mathcal{Z}(0) = -S$ we now define the corrections due to fluctuations on the left hand side as

$$\Gamma_{\mathrm{fl}}(x^*) := \Gamma(x^*) + S(x^*) - \ln \mathcal{Z}(0). \tag{280}$$

The first term on the right hand side of 279 can therefore be written as $\frac{\partial}{\partial x^*}\left(S(x^*) + \Gamma(x^*)\right) \equiv \Gamma_{\mathrm{fl}}^{(1)}(x^*)$ (since $\ln \mathcal{Z}(0)$ is independent of x^*), so that we obtain the final result

$$\exp\left(-\Gamma_{\mathrm{fl}}(x^*)\right) = \int d\delta x \, \exp\left(\frac{1}{2} \delta x^{\mathrm{T}} S^{(2)}(x^*) \delta x + R(x^*, \delta x) + \Gamma_{\mathrm{fl}}^{(1)\mathrm{T}}(x^*)\, \delta x\right). \tag{281}$$

The latter expression allows us to again use the reorganization of the loopwise expansion (22.14.1) for the calculation of Γ by 281, sorting the different terms by their importance in contributing to the fluctuations.

Comparing 275 and 281, we identify the terms

$$\begin{aligned} S^{(2)}(x^*) &\equiv -A \\ R(x^*, \delta x) &\equiv V(\delta x) \\ \frac{\partial \Gamma_{\mathrm{fl}}}{\partial x^*}(x^*) &\equiv j. \end{aligned}$$

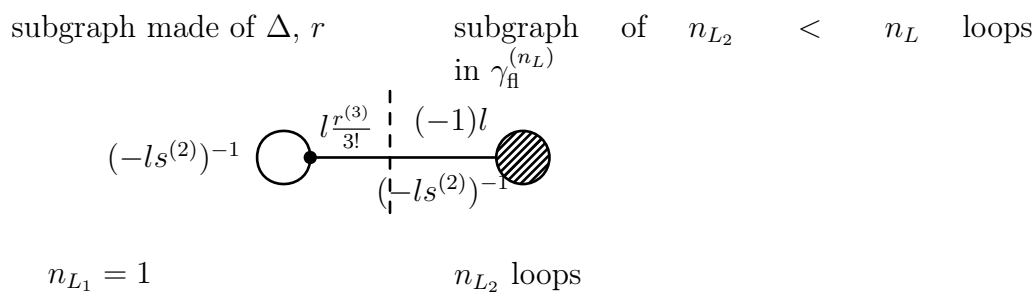
We can therefore think of 281 as an effective quadratic theory with free part A given by $-S^{(2)}$, a small perturbing potential V given by R and a source j given by $\partial \Gamma_{\mathrm{fl}} / \partial x^*$. From this identification by the linked cluster theorem (22.5.1), all connected diagrams that are made up of the propagators (lines) $\Delta = A^{-1} = \left(-S^{(2)}(x^*)\right)^{-1}$, vertices $V(x) = R(x^*, x)$ and "external lines" $j = \frac{\partial \Gamma_{\mathrm{fl}}^{\mathrm{T}}}{\partial x^*}(x^*)$ contribute to Γ_{fl}; the latter are of course unlike the external lines appearing in W, since $\frac{\partial \Gamma_{\mathrm{fl}}^{\mathrm{T}}}{\partial x^*}$ corresponds to s sub-diagram, as we will see below.

We now seek an approximation for the case that the integral is dominated by a narrow regime around the maximum of S close to x^* in the same spirit as in 22.14.1. This is precisely the case, if the exponent has a sharp maximum; formally we may think of an intrinsic scale $l \gg 1$ present in the action. We will introduce this scale as a parameter l and rewrite 281 as

$$-l \gamma_{\mathrm{fl}}(x^*) = \ln \int d\delta x \, \exp\left(l\left(\frac{1}{2} \delta x^{\mathrm{T}} s^{(2)}(x^*) \delta x + r(x^*, \delta x) + \gamma_{\mathrm{fl}}^{(1)\mathrm{T}}(x^*)\, \delta x\right)\right), \tag{282}$$

where we defined $s^{(2)} := \frac{S^{(2)}}{l}$, $r := \frac{R}{l}$ and $\gamma_{\mathrm{fl}} := \frac{\Gamma_{\mathrm{fl}}}{l}$. As before, we will use l as an expansion parameter. We remember from 22.14.1 that a diagram with $n_L = n_\Delta - n_V + 1$ loops has a prefactor $l^{n_V - n_\Delta} = l^{1 - n_L}$. So the overall contribution to the integral diminishes with the number of loops.

Let us first imagine the term $l \gamma_{\mathrm{fl}}^{(1)}\, \delta x$ was absent on the right hand side. The integral would then generate all connected Feynman diagrams with the propagator $\frac{1}{l}\left[-s^{(2)}\right]^{-1}$ and the vertices in lr. Due to the logarithm,



by the linked cluster theorem, only connected diagrams contribute in which all legs of all vertices are contracted by propagators. The l-dependent factor of each such diagram would hence be $l^{n_V - n_\Delta} = l^{1-n_L}$, which counts the number of loops n_L of the diagram. Due to the prefactor l on the left hand side of 282, the contribution of a graph with n_L loops to γ_{fl} comes with a factor l^{-n_L}.

To find all contributing graphs, our reasoning will now proceed by induction in the number of loops and we successively compute

$$\gamma_{\text{fl}}^0, \gamma_{\text{fl}}^1, \gamma_{\text{fl}}^2, ...$$

with the given number of loops in the superscript as $\gamma_{\text{fl}}^{n_L}$.

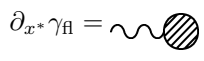
To zero-loop order, we already know that $\Gamma - \ln \mathcal{Z}(0) = -S$, so $\gamma_{\text{fl}}^0 = 0$. Proceeding to all one-loop contributions to γ_{fl}^1, we can therefore drop the term $\gamma_{\text{fl}}^{0(1)}$. Since the vertices in R, by construction, have three or more legs, they only yield connected diagrams with two or more loops. The only contribution we get is hence the integral over the Gaussian part of the action, i.e.

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{fl}}^1(x^*) &= -\frac{1}{l} \ln \int d\delta x \, \exp\left(\frac{1}{2}\delta x^{\mathrm{T}} l s^{(2)}(x^*)\delta x\right) \\ &= -\frac{1}{l} \ln\left(\sqrt{(2\pi)^N \det(-S^{(2)}(x^*)^{-1})}\right), \\ \Gamma_{\text{fl}}^1(x^*) = l\gamma_{\text{fl}}^1(x^*) &= \frac{1}{2} \ln\left((2\pi)^{-N} \det(-S^{(2)}(x^*))\right), \end{aligned} \tag{283}$$

where N is the dimension of x and the last step follows, because $\det(A)^{-1} = \prod_i \lambda_i^{-1} = \det(A^{-1})$. We now see that the one-loop correction grows as $O(\ln(l))$, which is smaller than $O(l)$ of the zeroth order 274, a posteriori justifying our lowest order approximation.

In the context of quantum mechanics, the approximation to one-loop order is also called **semi-classical approximation**, because it contains the dominant quantum fluctuation corrections if the system is close to the classical limit; in this case $\hbar$ plays the role of the expansion parameter l^{-1} [see also 23].

As in 22.13, we denote the function $\Gamma(x^*)$ by a hatched circle and each derivative adds one external leg to the symbol, so that the term $\gamma_{\text{fl}}^{(1)} = \partial_{x^*}\gamma_{\text{fl}}$ is denoted by:



We will now make the iteration step. Assume we have calculated the contributions to $\gamma_{\text{fl}}^{n_L}$ up to loop-order n_L. The integral in 282 produces contributions at loop order $n_L + 1$ of two different types:

1. All vacuum diagrams (no external legs) made up of n_V vertices in lr and n_Δ propagators $\left(-ls^{(2)}\right)^{-1}$ with $n_L + 1 = n_\Delta - n_V + 1$.

2. All diagrams made of a subgraph of n_{L_1} loops composed of n_V vertices from lr and n_Δ propagators $\left(-ls^{(2)}\right)^{-1}$ with $n_{L_1} = n_\Delta - n_V + 1$ and the graphs of loop order $n_{L_2} \leq n_L$ already contained in $\gamma_{\text{fl}}^{n_L}$, so that $n_{L_1} + n_{L_2} = n_L + 1$: The term $l\gamma_{\text{fl}}^{(1)\mathrm{T}}\delta x = l \sum_{a=1}^{N} \frac{\partial \gamma_{\text{fl}}}{\partial x_a^*}\delta x_a$ allows the contraction of the δx_a by the propagator to some other δx_l belonging to a vertex. For the example of $n_{L_1} = 1$ and $n_{L_2} = n_L$ one such contribution would have the graphical representation:

Since the left portion of the diagram must have one or more loops and the factor l^{-1} from the connecting propagator $(-l\,s^{(2)})^{-1}$ cancels with the factor l from $l\,\gamma_{\rm fl}^{(1)}$, we see that we only need diagrams with n_L or less loops on the right. So the iteration is indeed closed: We only need in the n_L+1 step diagrams that we already calculated.

We see that a derivative $\partial_{x_k^*}$ attaches one leg with index k. The terms contained in $\gamma_{\rm fl}$ are diagrams, where the legs of all vertices are contracted by propagators. The derivative by x^* may act on two different components of such a diagram: a vertex $S^{(n)}(x^*) = l\,s^{(n)}(x^*)$, $n>2$, or a propagator $\Delta(x^*) = \left(-l\,s^{(2)}(x^*)\right)^{-1}$; this is because both depend on x^*. Note that the x^* dependence of these terms is the point around which the expansion is performed. The typical portion of such a diagram around a vertex $s^{(n)}$ therefore has the form

$$\cdots S^{(n)}_{1\cdots n}(x^*)\,\Pi_{i=1}^n \Delta_{i\,k_i}(x^*)\cdots\,, \tag{284}$$

where each of the legs $1,...,n$ of the vertex $S^{(n)}$ are connected to a single propagator Δ. The other end of each of these propagators is denoted by the indices $k_1,...,k_n$. Without loss of generality, we assume ascending indices of the first vertex. Applying the derivative $\partial_{x_a^*}$ to this diagram, the indicated portion (284) will lead to the contributions

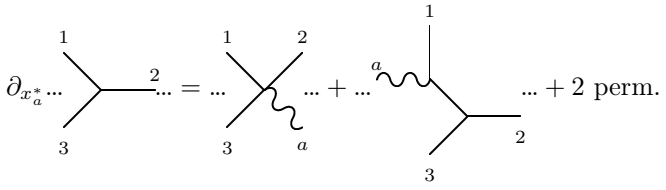
$$\begin{aligned} & \cdots \partial_{x_a^*}\left\{S^{(n)}_{1\cdots n}(x^*)\,\Pi_{i=1}^n \Delta_{i\,k_i}(x^*)\right\}\cdots \\ = \;& \cdots S^{(n+1)}_{1\cdots n\,a}(x^*)\,\Pi_{i=1}^n \Delta_{i\,k_i}(x^*)\cdots \\ & + \cdots S^{(n)}_{1\cdots n}(x^*)\sum_{j=1}^n \left\{\Pi_{i\neq j}\Delta_{i\,k_i}(x^*)\right\}\partial_{x_a^*}\Delta_{j\,k_j}(x^*)\cdots \end{aligned} \tag{285}$$

The first term in the second last line adds one leg a to the vertex, therefore converting this vertex from an n-point to an $n+1$ point vertex. To see the graphical representation of the last line, we rewrite the derivative $\partial_{x_a^*}\Delta_{m_j k_j}(x^*)$ by expressing the propagator $\Delta = -\left(S^{(2)}\right)^{-1}$, differentiating $\Delta\,S^{(2)} = -\mathbf{1}$ and treat Δ as a matrix in its pair of indices. Differentiating the identity yields

$$\begin{aligned} \partial x_a^*\left\{\Delta\,S^{(2)}\right\} &= 0 \\ \left(\partial_{x_a^*}\Delta\right)S^{(2)} + \Delta\underbrace{\partial_{x_a^*}S^{(2)}}_{S^{(3)}} &= 0 \\ \partial_{x_a^*}\Delta_{kl} &= \left(\Delta\,S^{(3)}_{\circ a\circ}\,\Delta\right)_{kl}, \end{aligned}$$

showing that the derivative of the propagator is transformed into a three point vertex that has one leg labeled a and is, by the pair of propagators, connected to the remaining part of the diagram.

Thus the differentiation of the portion of the graph in 285, for the example of $n=3$, takes on the diagrammatic representation



The meaning of the last expression is the conversion of the connecting line between m_j to k_j into a connecting line between m_j and k_j to one leg of the three-point vertex $S^{(3)}$ that in addition has another leg a.

We first note that the latter contribution comes with a minus sign, due to the minus sign on the left hand side of 282, while the vacuum diagrams produced by step 1 comes with a plus sign. Second, we realize that the contributions of the terms 2 have the property of being **one-line reducible** (also called **one-particle reducible**), which means that the diagram can be disconnected by cutting a single line, namely the line which connects the two subgraphs. Third, we see that the power in l of the latter contribution is $l^{-(n_{L_1}+n_{L_2}-1+1)} = l^{-(n_L+1)}$, because the factor l^{-1} in the connecting propagator and the factor l in $l\partial_x\gamma_{\rm fl}^{\rm T}\delta x$ cancel each other. So the power is the same as a n_L+1 loop contribution constructed from step 1. In conclusion we see, that the graphs constructed by step 2 cancel all one-particle reducible contributions constructed by 1, so that only **one-line irreducible** (or **one-particle irreducible**, **1PI**) graphs remain in $\gamma_{\rm fl}$.

Coming back to our initial goal, namely the expansion of the vertex generating function in terms of fluctuations centered around the mean value, we see again how the term $l\partial_x\gamma_{\text{fl}}\delta x$ successively includes the contribution of fluctuations to the effective value of the source $j_{\text{fl}}(x^*) = l\partial_x\gamma_{\text{fl}}$ that is required to reach the desired mean value $x^* = \langle x\rangle$ in the given approximation of γ_{fl}. In conclusion we have found

$$\begin{aligned}
&\Gamma(x^*) - \ln \mathcal{Z}(0) = -S(x^*) + \Gamma_{\text{fl}}(x^*),\\
&\Gamma_{\text{fl}}(x^*) = -\frac{1}{2}\ln\left((2\pi)^{-N}\det(-S^{(2)}(x^*))\right) - \sum_{1\text{PI}} \in \text{vacuum graphs}(\Delta, R),\\
&\Delta(x^*) = -\left[S^{(2)}(x^*)\right]^{-1}.
\end{aligned}$$

where the contribution of a graph to Γ_{fl} declines with the number of its loops.

If we are interested in the n-point vertex function, we may directly calculate it from the diagrams with n legs $\sim$. We see from the consideration above in 285 that the differentiation by x^* may attach a leg either at a vertex contained in R or it may insert a three-point vertex into a propagator.

The combinatorial factor of a diagram contributing to $\Gamma^{(n)}$, with n external legs $\sim$, is the same as for the diagrams contributing to $W^{(n)}$ with n external legs j: Since an external line j in a contribution to W also connects to one leg of an interaction vertex, just via a propagator, the rules for the combinatorial factor must be identical. In the following example we will see how to practically perform the loopwise approximation for a concrete action.

22.14.3 Example: $\phi^3 + \phi^4$-theory

Suppose we have the action

$$S_l(x) = l\left(-\frac{1}{2}x^2 + \frac{\alpha}{3!}x^3 + \frac{\beta}{4!}x^4\right).$$

with a parameter $l > 0$ and possibly $l \gg 1$, so that fluctuations are small.

We start with the zero loop contribution, which by 280, is

$$\Gamma^0(x^*) - \ln \mathcal{Z}(0) = -S_l(x^*) = l\left(\frac{1}{2}x^{*2} - \frac{\alpha}{3!}x^{*3} - \frac{\beta}{4!}x^{*4}\right). \tag{286}$$

To obtain the corrections due to fluctuations collected in Γ_{fl} according to 281, we need to determine the effective propagator $\left(-S_l^{(2)}\right)^{-1}$ as

$$\begin{aligned}
S_l^{(2)}(x^*) &= l\left(-1 + \alpha x^* + \frac{\beta}{2}x^{*2}\right) \qquad (287)\\
\Delta(x^*) = -\left(S_l^{(2)}(x^*)\right)^{-1} &= \frac{1}{l\left(1 - \alpha x^* - \frac{\beta}{2}x^{*2}\right)}.
\end{aligned}$$

The one-loop correction is therefore given by the Gaussian integral (283) appearing in 281, leading to

$$\Gamma^1_{\text{fl}}(x^*) = \ln\sqrt{\frac{-S_l^{(2)}(x^*)}{2\pi}} = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{l\left(1 - \alpha x^* - \frac{\beta}{2}x^{*2}\right)}{2\pi}\right) \tag{288}$$

The interaction vertices are

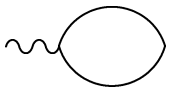
$$\begin{aligned}
\frac{1}{3!}S_l^{(3)}(x^*) &= \frac{1}{3!}(\alpha l + \beta l x^*) \qquad (289)\\
\frac{1}{4!}S_l^{(4)} &= \frac{1}{4!}\beta l\\
S_l^{(>4)} &= 0.
\end{aligned}$$

Suppose we are only interested in the correction of the self-consistency equation for the average $\langle x\rangle$, given by the solution to the equation of state (226), $\partial\Gamma/\partial x^* = 0$ in the absence of fields. We have two possibilities: Either we calculate the vertex function Γ^1_{fl} to first order, given by (288) and then take the derivative. This approach yields

$$\frac{\partial\Gamma^1_{\text{fl}}}{\partial x} = \frac{1}{2}\frac{l(-\alpha - \beta x^*)}{l\left(1 - \alpha x^* - \frac{\beta}{2}x^{*2}\right)}. \tag{290}$$

Alternatively, we may calculate the same contribution directly. We therefore only need to consider those 1PI diagrams that have one external leg (due to the derivative by x) and a single Gaussian integral (one loop). The only correction is therefore a tadpole diagram including the three-point vertex (289) and the propagator (287)

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Gamma^1_{\text{fl}}}{\partial x} &= -3 \cdot \\ &= -3 \left(-S_l^{(2)}\right)^{-1} \frac{1}{3!} S_l^{(3)} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\alpha l + \beta l x^*}{l\left(-1 + \alpha x^* + \frac{\beta}{2} x^{*2}\right)},\end{aligned}$$



where the combinatorial factor is 3 (three legs to choose from the three point vertex to connect the external leg to and 1/3! stemming from the Taylor expansion of the action), which yields the same result as (290). Both corrections are of oder $\mathcal{O}(1)$ in l. So in total we get at 1 loop order with $-S_l^{(1)}(x^*) = l\left(x^* + \frac{\alpha}{2!}x^{*2} + \frac{\beta}{3!}x^{*3}\right)$ the mean value x^* as the solution of

$$\begin{aligned} j = \Gamma^{(1)} &\overset{1 \text{ loop order}}{\simeq} -S^{(1)}(x^*) + \Gamma^{(1)}_{\text{fl}}(x^*) \\ &= l\left(x^* - \frac{\alpha}{2!}x^{*2} - \frac{\beta}{3!}x^{*3}\right) + \frac{1}{2}\frac{\alpha + \beta x^*}{-1 + \alpha x^* + \frac{\beta}{2}x^{*2}}. \end{aligned}$$

The tree level term is here $\mathcal{O}(l)$, the one loop term $\mathcal{O}(1)$. The two-loop corrections $\mathcal{O}(l^{-1})$ are calculated in the exercises. The resulting approximations of Γ are shown in 20.

22.14.4 Appendix: Equivalence of loopwise expansion and infinite resummation

To relate the loopwise approximation to the perturbation expansion, let us assume a setting where we expand around a Gaussian

$$S(x) = l\big(-\frac{1}{2}x^{\mathrm{T}}Ax + \epsilon V(x)\big). \tag{291}$$

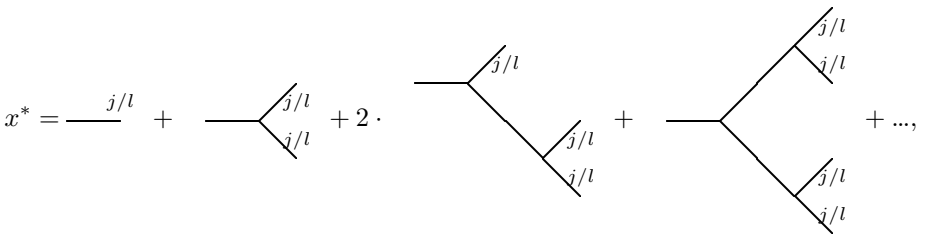
To relate the two approximations, we now have both expansion parameters, l and ϵ. Here ϵ just serves us to count the vertices, but we will perform an expansion in l. For the tree-level approximation (274), the equation of state (226) takes the form

$$\begin{aligned} j \overset{(226)}{=} \frac{\partial \Gamma_0(x^*)}{\partial x^*} &\overset{(274)}{=} -\frac{\partial S(x^*)}{\partial x^*} \\ &= l\big(A\,x^* - \epsilon V^{(1)}(x^*)\big). \end{aligned}$$

We may rewrite the last equation as $x^* = A^{-1}j/l + A^{-1}\epsilon V^{(1)}(x^*)$ and solve it iteratively

$$\begin{aligned} x_0^* &= A^{-1}j/l \\ x_1^* &= A^{-1}j/l + A^{-1}\epsilon\, V^{(1)}(\underbrace{A^{-1}j/l}_{\equiv x_0}) \\ x_2^* &= A^{-1}j/l + A^{-1}\epsilon\, V^{(1)}(\underbrace{A^{-1}j/l + A^{-1}\epsilon\, V^{(1)}(A^{-1}j/l)}_{\equiv x_1}) \\ &\vdots \end{aligned} \tag{292}$$

Diagrammatically we have a tree structure, which for the example (270) and setting $\beta = 0$ would have $\epsilon V(x) = \frac{\alpha}{3!}x^3$ so $\epsilon V^{(1)}(x) = 3 \cdot \frac{\alpha}{3!}x^2$, where the factor 3 can also be regarded as the combinatorial factor of attaching the left leg in the graphical notation of the above iteration



justifying the name "tree-level approximation". We see that we effectively re-sum an infinite number of diagrams from ordinary perturbation theory. We may also regard $x^* = W^{(1)}$ and hence conclude that W in this approximation corresponds to the shown graphs, where an additional j is attached to the left external line.

This property of resummation will persist at higher orders. It may be that such a resummation has better convergence properties than the original series.

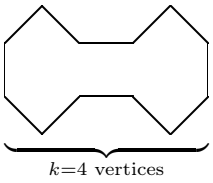
We may perform an analogous computation for any higher order in the loopwise approximation. We will exemplify this here for the **semi-classical approximation** or **one-loop corrections**. To this end it is easiest to go back to the integral expression 283 in the form

$$\Gamma^1_{\text{fl}}(x^*) = -\ln \int d\delta x \, \exp\left(\frac{1}{2}\delta x^{\mathrm{T}} \, S^{(2)}(x^*) \, \delta x\right) \tag{293}$$

and assume an action of the form 291. So we have $S^{(2)}(x) = -lA + \epsilon l V^{(2)}(x)$ and hence 293 takes the form

$$\Gamma^1_{\text{fl}}(x^*) = -\ln \int d\delta x \, \exp\left(-\frac{1}{2}\delta x^{\mathrm{T}} \, lA \, \delta x + \frac{\epsilon}{2} \, \delta x^{\mathrm{T}} \, l V^{(2)}(x^*) \, \delta x\right).$$

We may consider $\Delta = l^{-1}A^{-1} =$ as the propagator and the second quadratic term as the interaction $\frac{\epsilon}{2} \, \delta x^{\mathrm{T}} \, l V^{(2)}(x) \, \delta x =$. Due to the logarithm we only get connected vacuum diagrams. A connected diagram with k vertices and all associated δx being contracted necessarily has a ring structure. Picking one of the vertices and one of its legs at random, we have $k-1$ identical other vertices to choose from and a factor 2 to select one of its legs to connect to. In the next step we have $2\,(k-2)$ choices to that we finally arrive at

$2^{k-1}(k-1)!$ 

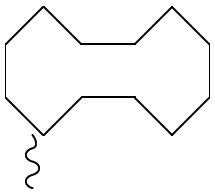
Since each vertex comes with $\frac{\epsilon}{2}$ and we have an overall factor $\frac{1}{k!}$, we get

$$\Gamma^1_{\text{fl}}(x^*) = \underbrace{-\frac{1}{2}\ln\left((2\pi)^N \det(lA)^{-1}\right)}_{\text{const.}(x^*)} - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\epsilon^k}{k} \mathrm{tr} \underbrace{(A^{-1}V^{(2)}(x^*))^k}_{k \text{ terms } V^{(2)}}, \tag{294}$$

where the latter term is meant to read (on the example $k=2$) $\mathrm{tr}\, A^{-1}V^{(2)}A^{-1}V^{(2)} = \sum_{i_1 i_2 i_3 i_4} A^{-1}_{i_1 i_2} V^{(2)}_{i_2 i_3} A^{-1}_{i_3 i_4} V^{(2)}_{i_4 i_1}$ etc, because the propagator A^{-1}_{ik} contracts corresponding δx_i and δx_k associated with the terms $\delta x_i V^{(2)}_{ik} \delta x_k$.

We make three observations:

- In each term, the vertices form a single loop.
- We get a resummation of infinitely many terms from perturbation theory, had we expanded the action around some non-vanishing x^*.
- The latter term in (294) has the form of the power series of $\ln(1-x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x}{n}$, so we can formally see the result as $\ln(-S^{(2)}) = \ln(lA - l\epsilon V^{(2)}) = \ln lA + \ln(1 - A^{-1}V^{(2)}) = \ln lA + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(A^{-1}V^{(2)})^k}{k}$. Further one can use that $\det(-S^{(2)}) = \Pi_i \lambda_i$ with λ_i the eigenvalues of $-S^{(2)}$ and hence $\ln\det(M) = \sum_i \ln\lambda_i = \mathrm{tr}\ln(M)$, because the trace is invariant under the choice of the basis.
- The x^*-dependence in this case is only in the $V^{(2)}(x^*)$. A instead is independent of x^*. A correction to the equation of state would hence attach one additional leg to each term in these factors, converting $V^{(2)} \to V^{(3)}$



22.14.5 Appendix: Interpretation of Γ as effective action

We can provide a formal reasoning, why Γ is called "effective action". We here follow [89, section 16.2]. To this end let us define the cumulant generating function W_Γ

$$\exp(l\, W_{\Gamma,l}(j)) := \int dx\, \exp\Big(l\,\big(-\Gamma(x) + j^{\mathrm{T}}x\big)\Big), \tag{295}$$

where we use the effective action Γ in place of the action S. We also introduced an arbitrary parameter l to rescale the exponent. The quantity $W_{\Gamma,l}$ does not have any physical meaning. We here introduce it merely to convince ourselves that Γ is composed of all one-line irreducible diagrams. As in 22.14.2, it will serve us to organize the generated diagrams in terms of the numbers of loops involved.

For large $l \gg 1$, we know from 22.14.2 that the dominant contribution to the integral on the right side of 295 originates from the points at which

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x}\left(-\Gamma(x) + j^{\mathrm{T}}x\right) &\overset{!}{=} 0\\ \frac{\partial \Gamma}{\partial x} &= j,\end{aligned}$$

which is the equation of state (226) obtained earlier for the Legendre transform. In this limit, we obtain the approximation of 295 as

$$W_{\Gamma,l\to\infty}(j) = \sup_x\, j^{\mathrm{T}}x - \Gamma(x),$$

which shows that $W_{\Gamma,l}$ approaches the Legendre transform of Γ. Since the Legendre transform is involutive (see 22.11), we conclude that $W_{\Gamma,l\to\infty} \to W(j)$ becomes the cumulant generating function of our original theory. This view explains the name **effective action**, because we obtain the true solution containing all fluctuation corrections as the x that minimizes Γ in the same way as we obtain the equations of motion of a classical problem by finding the stationary points of the Lagrangian.

The property of one-line irreducibility now follows from 22.14.2 that to lowest order in l only tree level diagrams contribute: The zero loop approximation of an ordinary action replaces $\Gamma_0(x^*) - \ln \mathcal{Z}(0) = -S(x^*)$, which contains all vertices of the original theory. The equation of state, as shown in 22.14.4, can be written as all possible tree-level diagrams without any loops.

Applied to the integral 295, which, at lowest order is the full theory including all connected diagrams with arbitrary numbers of loops, we see that all these contributions are generated by all possible tree level diagrams composed of the components of Γ. Expanding $\Gamma(x^*)$ around x_0 we get from the equation of state (226)

$$j = \underbrace{\Gamma^{(2)}(x_0)}_{=(W^{(2)})^{-1}}(x^* - x_0) + \sum_{k=3}^{\infty} \frac{1}{k-1!}\Gamma^{(k)}(x_0)(x^* - x_0)^{k-1}.$$

We can therefore solve the equation of state in the same iterative manner as in (292) with $\delta x := x^* - x_0$

$$\begin{aligned}\delta x_i^0 &= W^{(2)}_{ik}\, j_k\\ \delta x_i^1 &= W^{(2)}_{ik}\, j_k + \frac{1}{2!}\Gamma^{(3)}_{ikl} W^{(2)}_{kn} W^{(2)}_{lm}\, j_n j_m\\ &\vdots\end{aligned}$$

The connections in these diagrams, in analogy to 281, are made by the effective propagator $(\Gamma^{(2)})^{-1} = W^{(2)}$ (following from 265), which are lines corresponding to the full second cumulants of the theory. The vertices are the higher derivatives of Γ, i.e. the vertex functions introduced in 263. This view is therefore completely in line with our graphical decomposition developed in 22.13 and again shows the tree-level decomposition of W into vertex functions: Here we have the explicit expansion of $\delta x = W^{(1)}$. This in turn means that the components of Γ can only be those diagrams that are one-line irreducible, i.e. that cannot be disconnected by cutting one such line, because otherwise the same diagram would be produced twice.

22.14.6 Loopwise expansion of self-consistency equation

We here come back to the example from 22.11.1 and want to obtain a loopwise approximation for the one-dimensional self-consistency equation

$$x = \underbrace{J_0\phi(x)}_{=:\psi(x)} + \mu + \xi. \tag{296}$$

We need to construct the moment-generating function. We define a function $f(x) = x - \psi(x) - \mu$ so that we may express x as a function of the noise realization $x = f^{-1}(\xi)$. We can define the moment-generating function

$$\begin{aligned} Z(j) &= \langle \exp(j \underbrace{f^{-1}(\xi)}_{x}) \rangle_\xi \\ &= \Big\langle \int dx\, \delta(x - f^{-1}(\xi))\, \exp(j\, x) \Big\rangle_\xi, \end{aligned} \tag{297}$$

where in the last step we introduced the variable x explicitly to get a usual source term.

Since the constraint is given by an implicit expression of the form $f(x) = \xi$, with $f(x) = x - \psi(x)$ we need to work out what $\delta(f(x))$ is, which follows from substitution as

$$\begin{aligned} &\int g(x)\, \delta(\underbrace{f(x)}_{=:y})\, dx = \int g(f^{-1}(y))\, \delta(y)\, \frac{1}{\frac{dy}{dx}}\, dy = \int g(f^{-1}(y))\, \delta(y)\, \frac{1}{f'(f^{-1}(y))}\, dy = \frac{g(f^{-1}(0))}{f'(f^{-1}(0))} \\ &\delta(f(x) - \xi)\, f'(x) \to \delta(x - f^{-1}(\xi)), \end{aligned} \tag{298}$$

We can therefore rewrite (297) as

$$Z(j) \overset{(298)}{=} \Big\langle \int dx\, f'(x)\, \delta(f(x) - \xi)\, \exp(j\, x) \Big\rangle_\xi, \tag{299}$$

which satisfies $Z(j) = 0$ as it should. We now resolve the Dirac δ constraint by the introduction of an **auxiliary field** $\tilde{x}$ and represent the Dirac δ in Fourier domain as

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} e^{\tilde{x}\, x}\, d\tilde{x}.$$

We get

$$Z(j) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{d\tilde{x}}{2\pi i}\, (1 - \psi'(x))\, \exp\left(\tilde{x}\, (x - \psi(x)) - \mu\, \tilde{x} + j\, x\right) \underbrace{\langle \exp(-\tilde{x}\xi) \rangle_\xi}_{\equiv Z_\xi(-\tilde{x}) = \exp(\frac{D}{2}\tilde{x}^2)}, \tag{300}$$

where we identified the moment-generating function of the noise in the underbrace and inserted $f' = 1 - \psi'$. We notice that μ couples to $\tilde{x}$ in a similar way as a source term. We can therefore as well introduce a source $\tilde{j}$ and remove μ from the moment generating function

$$\begin{aligned} Z(j, \tilde{j}) &:= \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{d\tilde{x}}{2\pi i}\, (1 - \psi'(x))\, \exp(S(x, \tilde{x}) + jx + \tilde{j}\tilde{x}) \\ S(x, \tilde{x}) &:= \tilde{x}\, (x - \psi(x)) + \frac{D}{2}\tilde{x}^2. \end{aligned} \tag{301}$$

In determining the solution in the presence of μ, we need to ultimately set $\tilde{j} = -\mu$.

We see from this form a special property of the field $\tilde{x}$: For $j = 0$ and $\tilde{j} \in \mathbb{R}$ arbitrary we have due to normalization of the distribution $Z(0, \tilde{j}) = 1 = \text{const.}(\tilde{j})$. Consequently

$$\langle \tilde{x}^n \rangle\big|_{j=0} \equiv \frac{\partial^n Z(0, \tilde{j})}{\partial \tilde{j}^n} = 0 \quad \forall \tilde{j}.$$

We hence conclude that there cannot be any diagrams in $W(j)$ with only external legs $\tilde{j}$.

To obtain the loopwise expansion of $\Gamma(x^*, \tilde{x}^*)$, we can start at the lowest order. To lowest order we have 274 and therefore get the pair of equations

$$j = -\frac{\partial S(x^*, \tilde{x}^*)}{\partial x} = -\tilde{x}^* \psi'(x^*) \tag{302}$$

$$\tilde{j} = -\frac{\partial S(x^*, \tilde{x}^*)}{\partial \tilde{x}} = x^* - \psi(x^*) + D\, \tilde{x}^*. \tag{303}$$

The first equation, for $j = 0$ allows the solution $\tilde{x}^* = \langle \tilde{x} \rangle = 0$, which we know to be the true one from the argument above. Inserted into the second equation, we get with $\tilde{j} = -\mu$

$$x^* = \underbrace{\psi(x^*)}_{J_0\phi(x^*)} + \mu,$$

which is in line with our naive solution (218).

To continue to higher orders, we need to determine the effective propagator from the negative inverse Hessian of S, which is

$$S^{(2)}(x^*, \tilde{x}^*) = \begin{pmatrix} -\tilde{x}\,\psi^{(2)}(x^*) & 1 - \psi^{(1)}(x^*) \\ 1 - \psi^{(1)}(x^*) & D \end{pmatrix}. \tag{304}$$

From the general property that $\langle \tilde{x} \rangle = 0$, we know that the correct solution of the equation of state must expose the same property. So we may directly invert (304) at the point $\tilde{x}^* = \langle \tilde{x} \rangle = 0$, which is

$$\Delta(x^*, 0) = (-S^{(2)}(x^*, 0))^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{D}{(1-\psi'(x^*))^2} & -\frac{1}{1-\psi'(x^*)} \\ -\frac{1}{1-\psi'(x^*)} & 0 \end{pmatrix} =: \begin{pmatrix} \leftrightarrows & \leftarrow \\ & 0 \end{pmatrix}.$$

We see that to lowest order hence $\langle \tilde{x}^2 \rangle = 0$, indicated by the vanishing lower right entry. In the graphical notation we chose the direction of the arrow to indicate the contraction with a variable x (incoming arrow) or a variable $\tilde{x}$ (outgoing arrow).

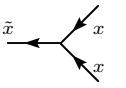
We conclude from the argument that $\langle \tilde{x}^2 \rangle = 0$ that the correction to the self-energy has to vanish as well $\Sigma_{xx} = 0$. This can be seen by writing the second cumulant with (267) as

$$\begin{aligned} W^{(2)} &= \left(\Gamma^{(2)}\right)^{-1} \\ &= (-S^{(2)} + \Sigma)^{-1} \\ &= \left[-\begin{pmatrix} 0 & 1 - \psi^{(1)}(x^*) \\ 1 - \psi^{(1)}(x^*) & D \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Sigma_{xx} & \Sigma_{x\tilde{x}} \\ \Sigma_{\tilde{x}x} & \Sigma_{\tilde{x}\tilde{x}} \end{pmatrix} \right]^{-1}. \end{aligned} \tag{305}$$

In order for $W^{(2)}_{\tilde{j}\tilde{j}}$ to vanish, we need a vanishing Σ_{xx}, otherwise we would get an entry $W^{(2)}_{\tilde{j}\tilde{j}} \propto \Sigma_{xx}$.

The interaction vertices, correspondingly, are the higher derivatives of S. Due to the quadratic appearance of $\tilde{x}$, we see that no vertices exist that have three or more derivatives by $\tilde{x}$. Because $\tilde{x}^* = 0$, we see that all $\tilde{x}$ must be gone by differentiation for the vertex to contribute. The only vertex at third order therefore is

$$S^{(3)}_{\tilde{x}xx} = -\frac{1}{2!}\psi^{(2)}(x^*) =$$



,

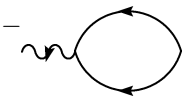
where the factor 1/2! stems from the Taylor expansion due to the second derivative of $S^{(3)}_{\tilde{x}xx}$ by x. We observe that at arbitrary order n we get

$$S^{(n)}_{\tilde{x}x^{n-1}} = -\frac{1}{n-1!}\psi^{(n-1)}(x^*).$$

We are therefore ready to apply the loopwise expansion of the equation of state.

We know from the general argument above that we do not need to calculate any loop corrections to (302), because we know that $\tilde{x}^* \equiv 0$. We obtain the one-loop correction to the equation of state (303) from the diagram with one external $\tilde{x}$-leg

$$\frac{\partial \Gamma_{\text{fl}}}{\partial \tilde{x}} = -$$

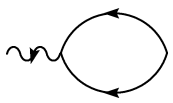


$$= (-1) \underbrace{(-\frac{1}{2!}\psi^{(2)}(x^*))}_{S^{(3)}_{\tilde{x}xx}} \underbrace{\frac{D}{(1-\psi'(x^*))^2}}_{\left(-S^{(2)}\right)^{-1}_{xx}}$$

$$= \frac{D}{2} \frac{J_0\phi^{(2)}(x^*)}{(1 - J_0\phi^{(1)}(x^*))^2}.$$

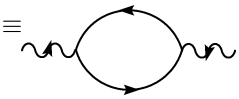
Note that there is no combinatorial factor 3 here, because there is only one variable $\tilde{x}$ to choose for the external leg. So together with the lowest order (303) we arrive at the self-consistency equation for x^*

$$\tilde{j} = -\mu = -\frac{\partial S(x^*, \tilde{x}^*)}{\partial \tilde{x}} -$$



$$x^* = J_0\phi(x^*) + \mu + \frac{D}{2} \frac{J_0\phi^{(2)}(x^*)}{(1 - J_0\phi^{(1)}(x^*))^2}. \tag{306}$$

Comparing to (221), we see that we have recovered the same correction. But we now know that the additional term is the next to leading order systematic correction in terms of the fluctuations. Also, we may obtain arbitrary higher order corrections. Moreover, we are able to obtain corrections to other moments, such at the variance by calculating the self-energy (see exercises). From our remark further up we already know that $\Sigma_{xx} \equiv 0$, so that diagrams

$0 \equiv$  ,

which have two external x-legs need to vanish and therefore do not need to be calculated.

22.15 Loopwise expansion in the MSRDJ formalism

We now want to apply the loopwise expansion developed in 22.14 to a stochastic differential equation, formulated as an MSRDJ path integral. We remember from 22.14, that the loopwise expansion is a systematic perturbative technique, whose expansion parameter is the number of loops in the diagrams, which we showed to measure the fluctuations in the system.

22.15.1 Intuitive approach

Before embarking on this endeavor in a formal way, we would like to present the naive approach of obtaining an expansion for small fluctuations for a stochastic differential equation in the limit of weak noise, i.e. for weak variance of the driving noise $W_W^{(2)}(0) \ll 1$ in 131, where $W_W(j) = \ln Z_W(j)$ is the cumulant generating functional of the stochastic increments. We want to convince ourselves that to lowest order, the formal approach agrees to our intuition.

To illustrate the two approaches, we consider the stochastic differential equation

$$dx(t) = f(x(t))\,dt + dW(t) \tag{307}$$

which has action in the general (possibly non-Gaussian noise) case

$$S[x,\tilde{x}] = \tilde{x}^{\mathrm{T}}(\partial_t x - f(x)) + W_W(-\tilde{x}).$$

The naive way of approximating 307 for small noise is the replacement of the noise drive by its mean value $\langle dW\rangle(t) = \frac{\delta W_W(0)}{\delta j_W(t)}dt \equiv W_{W,t}^{(1)}(0)dt =: \bar{W}(t)\,dt$ (using that the derivative $W_{W,t}^{(1)}(0)$ is the mean stochastic increment at time t). This yields the ODE

$$\partial_t x = f(x(t)) + \bar{W}(t). \tag{308}$$

We will now check if the lowest order loopwise expansion yields the same result. To this end we use 274, i.e. $\Gamma_0[x,\tilde{x}] = -S[x,\tilde{x}]$ and obtain the pair of equations from the equation of state 226

$$\begin{aligned} -\frac{\delta S[x,\tilde{x}]}{\delta x(t)} &= \frac{\delta \Gamma_0[x,\tilde{x}]}{\delta x(t)} = j(t) \\ -\frac{\delta S[x,\tilde{x}]}{\delta \tilde{x}(t)} &= \frac{\delta \Gamma_0[x,\tilde{x}]}{\delta x(t)} = \tilde{j}(t). \end{aligned}$$

The explicit forms of these equations with 307 is

$$\begin{aligned} (\partial_t + f'(x^*(t)))\ \tilde{x}^*(t) &= j(t), \\ \partial_t x^*(t) - f(x^*(t)) - W_{W,t}^{(1)}(-\tilde{x}^*) &= -\tilde{j}(t), \end{aligned} \tag{309}$$

where in the first line we used integration by parts to shift the temporal derivative to $\tilde{x}^*$, assuming negligible boundary terms at $t \to \pm\infty$. In the absence of external fields $j = \tilde{j} = 0$, the second equation is hence identical to the naive approach 308, if $\tilde{x}^* \equiv 0$. The first equation indeed admits this solution. Interestingly, the first equation has only unstable solutions if and only if the linearized dynamics for x (which is $(\partial_t - f'(x^*))\delta x$ see below) is stable and vice versa. So the only finite solution of the first equation is the vanishing solution $\tilde{x} \equiv 0$.

We have anticipated the latter result from the perturbative arguments in 22.9.2: to all orders the moments of $\tilde{x}$ vanish for $j = 0$. We hence know from the reciprocity relationship 227 between $W^{(1)}[j,\tilde{j}] = (x^*,\tilde{x}^*)$ and $\Gamma^{(1)}[x^*,\tilde{x}^*] = (j,\tilde{j})$ that the minimum of $\Gamma[x,\tilde{x}]$ must be attained at $\tilde{x}^* = \langle\tilde{x}\rangle = 0$ for any value of $\tilde{j}(t)$. Solving the equations of state (309) with a non-zero $j(t)$, this property ceases to be valid, in line with 309. A vanishing source j, however, does not pose any constraint to the applicability to physical problems, since j does not have

any physical meaning. The freedom to choose a non-zero $\tilde{j}$ in 309, on the contrary, is useful, because it appears as the inhomogeneity of the system (see 22.7.4) and hence allows us to determine the true mean value of the fields in the presence of an external drive to the system.

Continuing the naive approach to include fluctuations, we could linearize the 307 around the solution x^*, defining $\delta x(t) = x(t) - x^*(t)$ with the resulting SDE for the fluctuation δx

$$d\delta x(t) = f'(x^*(t))\,\delta x(t)\,dt + dW(t) - \bar{W}(t)dt. \tag{310}$$

The equation is linear in δx and the driving noise $dW(t) - \bar{W}(t)dt$, by construction, has zero mean. Taking the expectation value of the last equation therefore shows that, for stable dynamics, $\langle \delta x(t) \rangle$ decays to 0, so δx has zero mean (is a centered process). Its second moment is therefore identical to the second cumulant, for which 310 yields the differential equation

$$(\partial_t - f'(x^*(t)))(\partial_s - f'(x^*(s)))\langle \delta x(t)\delta x(s)\rangle = \delta(t-s)\,W^{(2)}_{W,t}, \tag{311}$$

where we used that the centered increments $dW(t) - \bar{W}(t)$ are uncorrelated between $t \neq s$ and hence have the covariance $\delta(t-s)W^{(2)}_{W,t}\,dt\,ds$.

We now want the see if we get the same result by the formal approach. We may therefore determine the Hessian $\Gamma^{(2)}_{0,t,s}[x^*, \tilde{x}]$, the inverse of which, by 265, is the covariance $W^{(2)}$

$$\begin{aligned}\Gamma^{(2)}_{0,t,s}[x^*, \tilde{x}^*] &\equiv \frac{\delta^2 \Gamma_0}{\delta\{x,\tilde{x}\}(t)\delta\{x,\tilde{x}\}(s)} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & \delta(t-s)\,(\partial_t + f'(x^*)) \\ \delta(t-s)\,(-\partial_t + f'(x^*)) & -\delta(t-s)\,W^{(2)}_{W,t}(0) \end{pmatrix},\end{aligned}$$

where the top left entry $\tilde{x}^*(t)\,f'(x^*)\delta(t-s)$ vanishes, because we evaluate the Hessian at the stationary point with $\tilde{x}^* \equiv 0$ and we used that the noise is white, leading to $\delta(t-s)$ in the lower right entry. We may therefore obtain the covariance matrix as the inverse, i.e. $W^{(2)} = \left[\Gamma^{(2)}\right]^{-1}$ in the sense

$$\begin{aligned}\mathrm{diag}(\delta(t-u)) &= \int \Gamma^{(2)}_{0,t,s}\,W^{(2)}_{s,u}\,ds, \\ W^{(2)}_{t,s} = \frac{\delta^2 W}{\delta\{j,\tilde{j}\}(t)\delta\{j,\tilde{j}\}(s)} &= \begin{pmatrix} \langle\!\langle x(t)x(s)\rangle\!\rangle & \langle\!\langle x(t)\tilde{x}(s)\rangle\!\rangle \\ \langle\!\langle \tilde{x}(t)x(s)\rangle\!\rangle & \langle\!\langle \tilde{x}(t)\tilde{x}(s)\rangle\!\rangle \end{pmatrix}\end{aligned}$$

leading to the set of four differential equations

$$\begin{aligned}\delta(t-u) &= (\partial_t + f'(x^*(t)))\,\langle\!\langle \tilde{x}(t)x(u)\rangle\!\rangle \\ 0 &= -(\partial_t + f'(x^*(t)))\,\langle\!\langle \tilde{x}(t)\tilde{x}(u)\rangle\!\rangle \\ 0 &= (-\partial_t + f'(x^*(t)))\,\langle\!\langle x(t)x(u)\rangle\!\rangle - W^{(2)}_{W,t}(0)\,\langle\!\langle \tilde{x}(t)x(u)\rangle\!\rangle \\ \delta(t-u) &= (-\partial_t + f'(x^*(t)))\,\langle\!\langle x(t)\tilde{x}(u)\rangle\!\rangle - W^{(2)}_{W,t}(0)\,\langle\!\langle \tilde{x}(t)\tilde{x}(s)\rangle\!\rangle.\end{aligned}$$

For stable dynamics of x, the operator in the second equation is necessarily unstable, because the temporal derivative has opposite sign. The only admissible finite solution is therefore the trivial solution $\langle\!\langle \tilde{x}(t)\tilde{x}(u)\rangle\!\rangle \equiv 0$. The last equation therefore rewrites as

$$\delta(t-u) = (-\partial_t + f'(x^*(t)))\,\langle\!\langle x(t)\tilde{x}(u)\rangle\!\rangle.$$

Applying the operator $(-\partial_u + f'(x^*(u)))$ to the third equation and using the last identity we get

$$(\partial_t - f'(x^*(t)))\,(\partial_u - f'(x^*(u)))\,\langle\!\langle x(t)x(u)\rangle\!\rangle = \delta(t-u)\,W^{(2)}_{W,t}(0),$$

which is the same result as obtained by the intuitive approach in 311.

So to lowest order in the loopwise expansion, we see that the naive approach is identical to the systematic approach. Up to this point we have of course not gained anything by using the formal treatment. Going to higher orders in the loopwise expansion, however, we will obtain a systematic scheme to obtain corrections to the naive approach. The fluctuations of δx obviously could change the mean of the process. This is what will, by construction, be taken into account self-consistently.

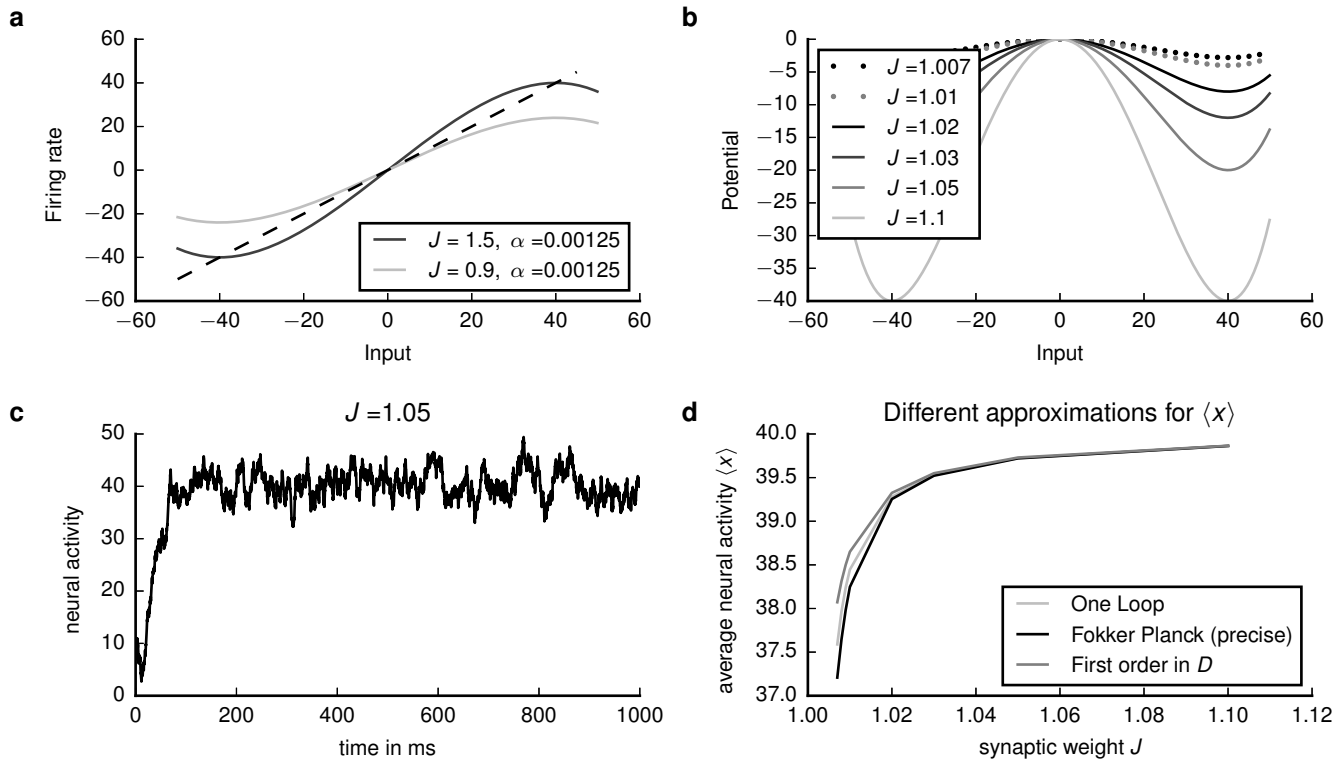


Figure 25: **a** Transfer function for the symmetry-broken phase and the phase with $\langle x \rangle = 0$. **b** Potential including leak term in the symmetry-broken phase with different synaptic weights, but with $x_0 = \pm 40$ always. **c** One realization of the stochastic process. **d** Deviation of the fix point value for the cases of b depending on the strength of the non-linearity α calculated (numerically) exact by solving the Fokker-Planck equation of 312 in the stationary case, in the one-loop approximation and by expanding the one-loop solution in D to first order (which amounts to expanding the Fokker-Planck-solution in D).

22.15.2 Loopwise corrections to the effective equation of motion

In the following, we want to use the loopwise expansion to approximate the average value of the stochastic variable x. Let us assume that it fulfills the stochastic differential equation

$$dx + x\,dt = J\phi\left(x\right)\,dt + dW\left(t\right), \tag{312}$$

where

$$\phi\left(x\right) = J\left(x - \alpha\frac{x^3}{3!}\right)$$

and dW is white noise with

$$\langle dW\left(t\right)\rangle = 0,\ \langle dW\left(t\right)dW\left(t'\right)\rangle = D\delta_{tt'}\,dt.$$

The fix points of this ODE in the noiseless case (i.e. $D = 0$) are

$$x_0 := 0,\ x_\pm := \sqrt{3!\frac{J-1}{\alpha J}},\ \text{for}\quad \frac{J-1}{\alpha J} > 0.$$

The trivial fix point x_0 is stable as long as $J < 1$ and the fix points $x_\pm$ are stable for $J > 1$. For $\alpha < 0$ and $0 < J < 1$ or $\alpha > 0$ and $J < 1$, the nontrivial fix points exist, but are unstable. In other words: If $\alpha > 0$, the system becomes bistable if the level of excitation is high enough and if $\alpha < 0$, it explodes for too high excitation.

Due to the fluctuations, the average $\lim_{t\to\infty}\langle x\rangle\left(t\right)$ will deviate from x_0. We will determine this deviation in the following.

For this, we need the action of the stochastic ODE

$$S[x,\widetilde{x}] = \tilde{x}^{\mathrm{T}}\left[\left(\partial_t + 1 - J\right)x + \frac{\alpha J}{3!}x^3\right] + \frac{D}{2}\tilde{x}^{\mathrm{T}}\tilde{x}.$$

We now want to calculate the vertex-generating function successively in different orders of numbers of loops in the Feynman diagrams. To lowest order (274) we have

$$\Gamma_0\left[x^*,\tilde{x}^*\right] = -S\left[x^*,\tilde{x}^*\right]$$

We know from the general proof in 22.9.1 and from the remarks in 22.15.1 that the true mean value of the response field needs to vanish $\tilde{x}^* = 0$. The true mean value x^* is, so far, unknown. We have to determine it by solving the equation of state

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x^\star} \\ \frac{\partial}{\partial \tilde{x}^\star} \end{pmatrix} \Gamma\left[x^\star,\tilde{x}^\star\right] = \begin{pmatrix} j \\ \tilde{j} \end{pmatrix}.$$

One of the equations will just lead to $\tilde{x} = 0$. To convince ourselves that this is indeed so, we here calculate this second equation as well:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\Gamma}{\partial x^*}\left[x^*,\tilde{x}^*\right] &= -\left(-\partial_t + 1 - J\right)\tilde{x}^*(t) - \frac{\alpha J}{2}\left(x^*(t)\right)^2\tilde{x}^*(t) + \mathcal{O}\left(\text{loop corrections}\right) = j \\
\frac{\partial\Gamma}{\partial \tilde{x}^*}\left[x^*,\tilde{x}^*\right] &= -\left(\partial_t + 1 - J\right)x^*(t) - \frac{\alpha J}{3!}\left(x^*(t)\right)^3 - D\tilde{x}(t) + \mathcal{O}\left(\text{loop corrections}\right) = \tilde{j}.
\end{aligned}$$

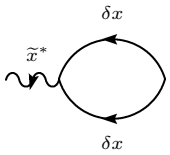
Next, we will be concerned with the stationary solution and drop the time derivatives. This makes it much easier so determine the one-loop-contributions. They consist of a three-point-vertex at which are attached one external amputated line, x^* or $\tilde{x}^*$, and two "normal" lines, associated with δx or $\delta\tilde{x}$, which are contracted. The only nonzero three-point-vertices in our theory are

$$\begin{aligned}
\frac{1}{3!}\frac{\delta^3 S}{\delta x(s)\,\delta x(t)\,\delta x(u)} &= \frac{1}{3!}\delta(t-s)\,\delta(t-u)\,J\alpha\tilde{x}^*(t) \\
\frac{1}{2!}\frac{\delta^3 S}{\delta x(s)\,\delta x(t)\,\delta\tilde{x}(u)} &= \frac{1}{2!}\delta(t-s)\,\delta(t-u)\,J\alpha x^*(t).
\end{aligned} \tag{313}$$

According to the rules derived in 22.9.3, in Fourier domain these read

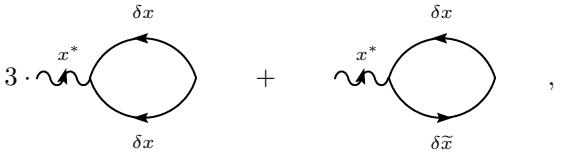
$$\begin{aligned}
\frac{1}{3!}\frac{\delta^3 S}{\delta X(\omega)\,\delta X(\omega')\,\delta X(\omega'')} &= \frac{1}{2\pi}\frac{1}{3!}\delta(\omega+\omega'+\omega'')\;J\alpha\tilde{x}^* \\
\frac{1}{2!}\frac{\delta^3 S}{\delta X(\omega)\,\delta X(\omega')\,\delta\tilde{X}(\omega'')} &= \frac{1}{2\pi}\frac{1}{2!}\delta(\omega+\omega'+\omega'')\;J\alpha x^*
\end{aligned}$$

For the term $\frac{\partial\Gamma}{\partial\tilde{x}^*}$, we have



. (314)

For the term $\frac{\partial\Gamma}{\partial x^\star}$, this leads to the one-loop diagrams



(315)

where the last diagram vanishes in the Ito-convention because it includes a response function starting and ending at the same vertex.

To determine the values of these diagrams, we need to know the propagator, which is the inverse of the second derivative of the action $S^{(2)}$. Limiting ourselves first to the stationary case, this can be achieved by going into Fourier space. However, let us first note, how $S^{(2)}$ looks like in the general case:

$$S^{(2)}_{t,s}\left[x^*,\tilde{x}^*\right] = \begin{pmatrix} J\alpha\tilde{x}^*(t)\,x^*(t) & \partial_s + 1 - J + \frac{J\alpha}{2}\left(x^*(t)\right)^2 \\ \partial_t + 1 - J + \frac{J\alpha}{2}\left(x^*(t)\right)^2 & D \end{pmatrix}\delta(t-s). \tag{316}$$

With the abbreviations $-m := 1 - J + \frac{J\alpha}{2}\left(x_0^*\right)^2$ and $\tilde{D} := J\alpha x_0^*\tilde{x}_0^*$, in Fourier domain, this becomes for $\tilde{x}^*(t) = \tilde{x}_0^*$, $x^*(t) = x_0^*$

$$S^{(2)}_{\omega'\omega}(x_0^*,\tilde{x}_0^*) = \begin{pmatrix} \tilde{D} & -i\omega - m \\ i\omega - m & D \end{pmatrix}\delta(\omega-\omega').$$

The inverse of this matrix, the propagator then becomes

$$\begin{aligned}\Delta(x,\widetilde{x}_0^*)\,(\omega',\omega) &= \left(-S^{(2)}_{\omega'\omega}\left[x_0^*,\widetilde{x}_0^*\right]\right)^{-1} \\ &= -\frac{1}{\tilde{D}D-(\omega^2+m^2)}\begin{pmatrix} D & i\omega+m \\ -i\omega+m & \tilde{D}\end{pmatrix}\delta(\omega-\omega').\end{aligned}$$

Let us assume that $\widetilde{x}_0^\star = 0$ - we will see later that this is a consistent assumption. Then $\tilde{D}=0$, so the propagator is given by

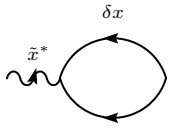
$$\Delta(x_0^*,\widetilde{x}_0^*)\,(\omega',\omega) = \begin{pmatrix} \frac{D}{\omega^2+m^2} & \frac{1}{-i\omega+m} \\ \frac{1}{i\omega+m} & 0\end{pmatrix}\delta(\omega-\omega').$$

Comparing to 148, we see that the propagator is, of course, of the same form as in the Gaussian case, since the loopwise approximation is an approximation around a local maximum. The back transform to time domain with 149 and 150 therefore reads

$$\Delta\left[x_0^*,\widetilde{x}_0^*\right](t',t) = \begin{pmatrix} -\frac{D}{2m}\,e^{m|t-t'|} & \Theta(t-t')\,\exp\left(m\,(t'-t)\right) \\ \Theta(t'-t)\exp\left(m\,(t-t')\right) & 0\end{pmatrix}. \tag{317}$$

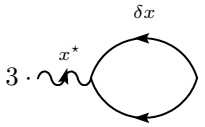
In other words: If $\widetilde{x}_0^\star = 0$, the response functions are (anti-)causal. That means that the contributions of the two last diagrams in 315 vanish.

With these results, we may evaluate the first diagram of 315. Due to the two Dirac δ in the interaction vertex in time domain, this is easiest done in time domain. The diagram 314 results in



$$\begin{aligned}&= \frac{1}{2!}\,S_{\tilde{x}(t)x(s)x(u)}\Delta_{x(s)x(u)} \\ &= \frac{1}{2!}\iint ds\,du\,\delta(t-s)\delta(t-u)\,J\alpha\,x_0^*\,\frac{-D}{2m}\,e^{m|t-u|} \\ &= \frac{-J\alpha D}{4m}\,x_0^*.\end{aligned}$$

The second diagram of 315 vanishes, because the response functions at equal time points vanish. The first diagrams, by the linear dependence of the interaction vertex 313 on $\tilde{x}^*$ has the value



$$= \frac{3}{3!}\,\frac{-D}{2m}\,J\alpha\tilde{x}_0^* = \frac{-J\alpha D}{4m}\,\tilde{x}_0^*,$$

which vanishes as well for $\tilde{x}^*=0$, showing that this value is a consistent solution for the loopwise correction.

Inserted into the equation of state this yields the self-consistency equation for the mean value x^*

$$(1-J)\,x_0^* + \frac{\alpha J}{3!}\,(x_0^*)^3 + \frac{1}{4}J\alpha x_0^* D\frac{1}{1-J+\frac{J\alpha}{2}\,(x_0^*)^2} = 0. \tag{318}$$

We can check our result by solving the Fokker-Planck equation for the system, which gives a (numerically) exact solution for the fixpoints of 312. This is shown in 25.

22.15.3 Corrections to the self-energy and self-consistency

We may determine corrections to the self-energy by forming all 1PI diagrams with two external amputated legs. We can use these terms to obtain corrections to the second moments of the process by obtaining the inversion:

$$\left(-S^{(2)}[x^*,\tilde{x}^*]+\Sigma\right)\Delta = 1.$$

With (316) and $\tilde{x}\equiv 0$ we obtain the set of coupled differential equations

$$\int dt'\begin{pmatrix} 0 & (\partial_t+m)\,\delta(t-t')+\Sigma_{x\tilde{x}}(t,t') \\ (-\partial_t+m)\,\delta(t-t')+\Sigma_{\tilde{x}x}(t,t') & -D\,\delta(t-t')+\Sigma_{\tilde{x}\tilde{x}}(t,t')\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Delta_{xx}(t',s) & \Delta_{x\tilde{x}}(t',s) \\ \Delta_{\tilde{x}x}(t',s) & 0\end{pmatrix} = \mathrm{diag}(\delta(t-s)). \tag{319}$$

We may write (319) explicitly to get two linearly-independent equations

$$(\partial_t + m)\,\Delta_{\tilde{x}x}(t,s) + \int_s^t dt'\,\Sigma_{x\tilde{x}}(t,t')\,\Delta_{\tilde{x}x}(t',s) = \delta(t-s),$$

$$(-\partial_t + m)\,\Delta_{xx}(t,s) + \int_{-\infty}^t dt'\,\Sigma_{\tilde{x}x}(t,t')\Delta_{xx}(t',s) - D\,\Delta_{\tilde{x}x}(t,s) + \int_s^\infty \Sigma_{\tilde{x}\tilde{x}}(t,t')\Delta_{\tilde{x}x}(t',s) = 0.$$

Compared to (140), we may interpret (319) as describing a linear stochastic differential-convolution equation

$$(\partial_t - m)\,y = \int dt'\,\Sigma_{\tilde{x}x}(t,t')\,y(t') + \eta(t), \tag{320}$$

where the noise η is Gaussian and has variance

$$\langle \eta(t)\eta(s)\rangle = D\,\delta(t-s) - \Sigma_{\tilde{x}\tilde{x}}(t,s).$$

The self-energy terms therefore have the interpretation to define a linear process that has the same second order statistics as the full non-linear problem. This is consistent with the self-energy correcting the Gaussian part and therefore the propagator of the system.

22.15.4 Self-energy correction to the full propagator

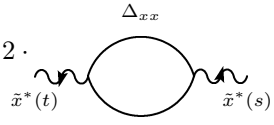
Instead of calculating the perturbative corrections to the second cumulants directly, we may instead compute the self-energy first and obtain the corrections to the covariance function and the response function from Dyson's equation, as explained in 22.13.1. This is possible, because we expand around a Gaussian solvable theory.

The bare propagator of the system is given by 317. We have Dyson's 269 in the form

$$W^{(2)} \quad = \quad \Delta - \Delta\Sigma\Delta + \Delta\Sigma\Delta\Sigma\Delta - \ldots.$$

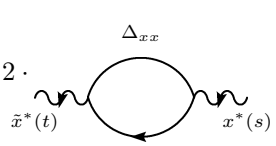
So we need to compute all 1PI diagrams that contribute to the self-energy Σ. If we restrict ourselves to one-loop corrections. At this loop order, we get three diagrams with two amputated external legs

$$-\Sigma_{\tilde{x}\tilde{x}}(t,s) = 2 \cdot$$

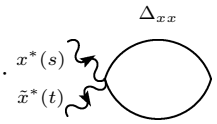


$$= 2 \cdot \frac{1}{2!}\Big(\frac{J\alpha x^*}{2!}\Big)^2 \big(\Delta_{xx}(t,s)\big)^2 \tag{321}$$

$$-\Sigma_{\tilde{x}x}(t,s) = 2\cdot 2\cdot 2 \cdot$$



$+ \quad 3 \cdot$

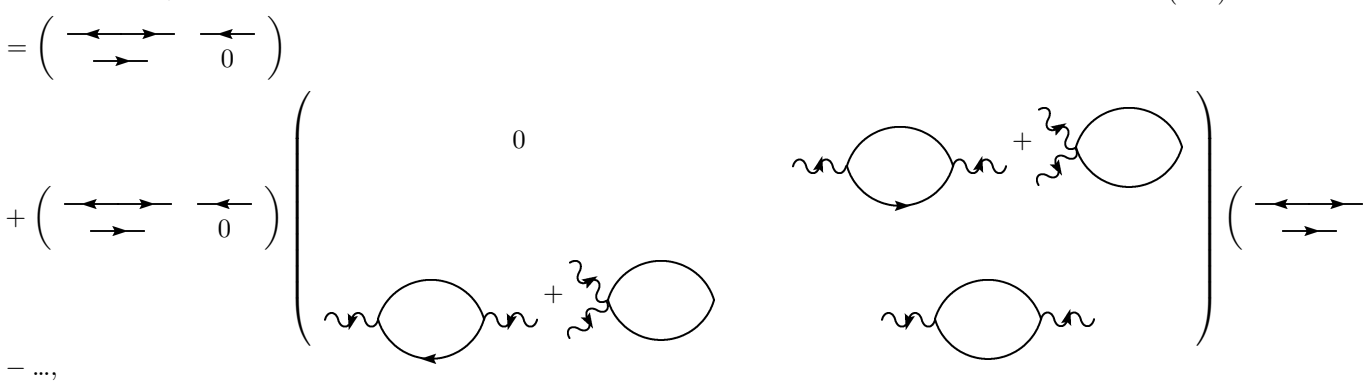


$$= 2\cdot 2\cdot 2 \cdot \frac{1}{2!}\Big(\frac{J\alpha x^*}{2!}\Big)^2 \Delta_{xx}(t,s)\Delta_{\tilde{x}x}(t,s) + \delta(t-s)\,3\,\frac{J\alpha}{3!}\,\Delta_{xx}(t,t) \tag{322}$$

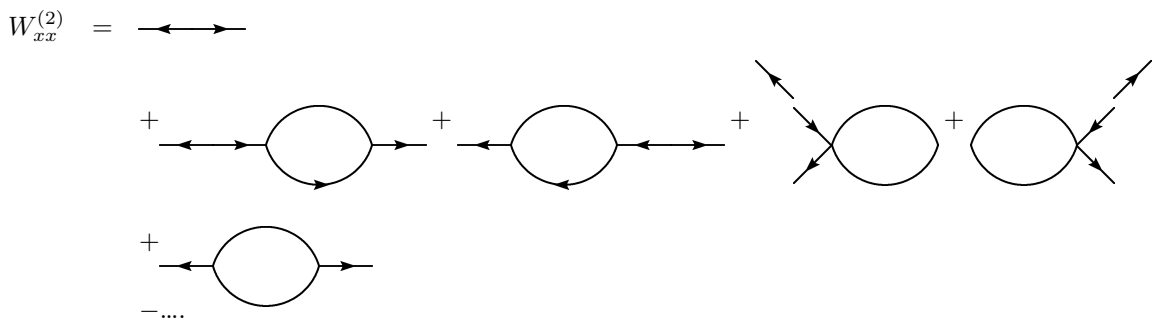
(The combinatorial factors are as follows. For $\Sigma_{\tilde{x}\tilde{x}}$: 2 2 possibilities to connect the inner lines of the diagram in the loop, directly or crossed. For $\Sigma_{\tilde{x}x}$: 2 vertices to choose from to connect the external $\tilde{x}$; 2 legs to choose from at the other vertex to connect the external x; 2 ways to connect the internal propagator to either of the two x-legs of the vertex. The latter factor 1/2! stems from the repeated appearance of the interaction vertex). The factor 3 in the last diagram comes from the 3 possibilities to select one of the three x-legs of the four-point interaction vertex. We cannot construct any non-zero correction to Σ_{xx} due to the causality of the response function $\Delta_{x\tilde{x}}$.

We may now use Dyson's equation to compute the corrections to the covariance and the response function. We get

$$W^{(2)} = \Delta - \Delta\Sigma\Delta + \ldots \tag{323}$$



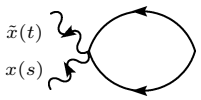
where we suppressed the combinatorial factors for clarity (they need to be taken into account, of course). Performing the matrix multiplication, we may, for example, obtain the perturbation correction to $W^{(2)}_{xx}$, the upper left element. We hence get the corrected covariance



We see that the contribution of the diagram 322 that is non-symmetric under exchange of $t \leftrightarrow s$ that contributes to $\Sigma_{\tilde{x}x}$ appears in a symmerized manner in the covariance, as it has to be. This result is, of course, in line with 163 above. The practical advantage of this procedure is obvious: We only need to compute the self-energy corrections once. To get the response functions $W^{(2)}_{\tilde{x}x}$, we would just have to evaluate the off-diagonal elements of the matrix 323.

22.15.5 Self-consistent one-loop

We may replace the bare propagators that we use to construct the self-energy diagrams by the solutions of (319). We then obtain a self-consistency equation for the propagator. Calculating the correction to the self-energy to first order in the interaction strength, we get the diagram



$$= 3 \cdot \frac{\alpha J}{3!}\, \Delta_{xx}(t,t)\, \delta(t-s),$$

where we plugged in the full propagator $\Delta_{xx}(t,t)$, which, at equal time points, is just the variance of the process. In the interpretation given by the effective equation (320), this approximation hence corresponds to

$$\begin{aligned}(\partial_t - m)\, y &= \frac{\alpha}{2}\, \Delta_{xx}(t,t)\, y(t) + \eta(t) \\ &= 3 \cdot \frac{\alpha}{3!}\, \langle y(t) y(t) \rangle\, y(t) + \eta(t).\end{aligned}$$

The last line has the interpretation that two of the three factors y are contracted, giving 3 possible pairings. This approximation is known as the **Hartree-Fock approximation** or **self-consistent one-loop approximation**.

22.15.6 Appendix: Solution by Fokker-Planck equation

The Fokker-Planck equation corresponding to the stochastic differential equation (312) reads [58]

$$\tau\partial_t \rho(x,t) = -\partial_x \left(f(x) - \frac{D}{2}\partial_x \right) \rho(x,t),$$
$$f(x) = -x + J\left(x - \frac{\alpha}{3!}x^3\right)$$

As we are interested in the stationary case, we set the left hand side to 0. This leads to

$$\left(f(x) - \frac{D}{2}\partial_x \right) \rho_0(x) = \varphi = \text{const.} \tag{324}$$

Since the left hand side is the flux operator and since there are neither sinks nor sources, the flux φ must vanish in the entire domain, so the constants $\varphi \equiv 0$. The general solution of (324) can be constructed by variation of constants

$$\partial_x \rho_0(x) = \frac{2}{D} f(x) \rho_0(x)$$
$$\rho_0(x) = \exp\left(\frac{2}{D}\int^x f(x')\,dx'\right)$$
$$= C \exp\left(\frac{2}{D}\left(\frac{(J-1)}{2}x^2 - \frac{J\alpha}{4!}x^4\right)\right),$$

where the choice of the lower boundary amounts to a multiplicative constant C that is fixed by the normalization condition

$$1 = \int \rho_0(x)\,dx.$$

Therefore, the full solution is given by

$$\rho_0(x) = \frac{\exp\left(\frac{2}{D}\int_0^x f(x')\,dx'\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{2}{D}\left(\int_0^x f(x')dx'\right)\right)dx}.$$

22.16 Some Special QFT Methods for Statistical Physics

(see cond matter about it, but I'll write some of them also here)

23 Special Methods for Solid State and Condensates

(теория формализма - конец 1й части!тут обсуждаем всякие именно модели!тут это коротко будет, а в физике конд сред подробнее.)

23.1 Lattice Sums for the Helmholtz Equation by C. M. Linton

A survey of different representations for lattice sums for the Helmholtz equation is made. These sums arise naturally when dealing with wave scattering by periodic structures. One of the main objectives is to show how the various forms depend on the dimension d of the underlying space and the lattice dimension d_Λ. Lattice sums are related to, and can be calculated from, the quasi-periodic Green's function and this object serves as the starting point of the analysis.

23.1.1 I. Introduction and Notation.

A lattice sum is simply a sum of the form $\sum_\Lambda \Phi(\mathbf{R}_m)$, where Λ is a periodic array made up of points with position vectors $\mathbf{R}_m$ and Φ is a given function. An important class of such

sums arises when we take $\Phi(\mathbf{R}_m) = \mu_m G_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}_m)$, where $G_0(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ is the Green's function for some partial differential equation, describing the effect at the point $\mathbf{r}$ of a source at $\mathbf{r}'$, and μ_m are the source strengths. One of the most significant applications for sums of this type is to the electrostatics of ionic crystals, which have been studied since the nineteenth century; an excellent historical survey can be found in [33]. The governing equation is then Laplace's equation and we have $G_0(\mathbf{r}; \mathbf{r}') = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$. As an example, if we take the cubic lattice defined by $\mathbf{R}_{lmn} = l\mathbf{i} + m\mathbf{j} + n\mathbf{k}$ and consider the effect at the origin of point charges ± 1 arranged alternately over the lattice, we are led to the sum (the Madelung constant for a sodium chloride crystal; see [6, Appendix II])

$$M_{\mathrm{NaCl}} = \sum_{l,m,n=-\infty}^{\infty}{}' \frac{(-1)^{l+m+n}}{(l^2+m^2+n^2)^{1/2}} \tag{1.1}$$

where the dash on the summation indicates that the term $l = m = n = 0$ is to be omitted. The value of M_{NaCl} (essentially the energy density of the crystal) is known to high accuracy, but the sum in (1.1) is of no use as it stands when it comes to the computation of this number. Worse than that, the sum is conditionally convergent and so the order in which the terms are taken needs to be specified, with different orderings leading potentially to different results. We will return to this question later, but for now we just note that the numerical evaluation of lattice sums often leads

to mathematically challenging problems. Attempts to evaluate the sum in (1.1) in closed form have so far been unsuccessful, though some remarkable identities have been derived in the process [23, 113].

The lattice sum in (1.1) arises from a sum of singular solutions of Laplace's equation. Here we will be concerned with related sums in which the underlying physics is governed by the Helmholtz equation

$$\left(\nabla^2 + k^2\right) u = 0 \tag{1.2}$$

which arises naturally in many contexts, particularly when investigating linear wave phenomena at a given frequency. For example, in acoustics u represents fluctuations in pressure, whereas in elasticity it would be some component of the displacement vector, and in electromagnetism a component of the electric or magnetic field. The quantity k (assumed real and positive) is the wavenumber, related to the frequency ω via some appropriate dispersion relation. In diffraction theory we are often faced with trying to solve (1.2) in a region exterior to some scatterer(s) (and maybe inside as well) subject to boundary conditions on the surface of the scatterer(s). The case where the scatterer is periodic represents an important class of such problems; examples include the study of diffraction gratings, scattering by periodic surfaces, and wave propagation through composite materials. Equation (1.2) is also equivalent to the time-independent Schrödinger equation in the presence of a constant potential, in which case k is related to the total energy of the particle under consideration, and as a result the Helmholtz equation finds application in the study of electron scattering in solids. A common simplification used is the so-called muffin-tin approximation (due to Slater [99]), in which the potential is supposed to be spherically symmetric within spheres surrounding each atom and constant in the region inbetween these spheres. This then leads naturally to the need to solve (1.2) on a periodic domain.

The study of wave propagation in periodic structures has a long history and leads to a whole range of interesting mathematical problems. The classic text by Brillouin [11] arguably still serves as the best introduction to the subject, though many significant advances have been made since it was written. For example, the mathematical theory of diffraction gratings (based on functional analysis) is developed in books such as [120] and there is an ever-growing literature describing the rapidly developing field of photonic and phononic crystals; an excellent text is [39]. One of the consequences of periodicity is that a problem on an infinite domain can often be reduced to one on a single cell. A variety of techniques may then be available for solving the resulting problem, many of which are based on the use of Green's functions. However, while

[0]*Received by the editors March 2, 2009; accepted for publication (in revised form) November 29, 2009; published electronically November 8, 2010

http://www.siam.org/journals/sirev/52-4/75130.html

† Department of Mathematical Sciences, Loughborough University, Leicestershire LE11 3TU, UK (c.m.linton@lboro.ac.uk).

the Green's function G_0 for the infinite domain may well be quite simple, the Green's function appropriate to the reduced problem will be a sum over the lattice of the form $\sum_{\Lambda} \mu_m G_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}_m)$. In many cases it is appropriate to take $\mu_m = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{R}_m)$, and then the resulting Green's function G_Λ, which we refer to as a quasi-periodic Green's function, is a phased periodic array of free-space Green's functions. The vector $\boldsymbol{\beta}$ is known, depending on the context, as the Bloch vector, the crystal momentum vector, or simply the quasi-periodicity vector. The function G_Λ thus represents the effect of a periodic array of point sources, of identical strength but each modulated by a phase factor determined by its position. In applications, it is vital that G_Λ can be computed accurately and efficiently, otherwise any gains made in reducing the problem to one on a finite domain will be lost.

Methods based on quasi-periodic Green's functions for the Helmholtz equation have been applied to a wide variety of physical problems. Examples include lowenergy photon diffraction [84], array guided surface waves in water waves and acoustics

[91], scattering of electromagnetic waves by perforated screens [63], wave propagation in elastic composites [72], band structure computations for photonic crystals [96], and the design of metamaterials [115]. It has been suggested [9] that in electronic structure computations it might be better to use, instead of G_Λ, Bloch sums obtained by replacing the sources G_0 by functions which have the same far-field behavior but which have been artificially smoothed at the origin. Phase modulated lattice sums (in other words, sums in which $\mu_m = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{R}_m)$) with other functions Φ have also found application in diverse areas such as the thermodynamic properties of plasmas [94] and the energy density of vortex lattices [14].

Although the functions G_Λ will play a major role in the analysis to follow, they are not the main focus of this review. The function $G_\Lambda(\mathbf{r}) - G_0(\mathbf{r}; 0)$ is regular at $\mathbf{r} = 0$ and hence can be expanded about the origin in a series of regular solutions to the Helmholtz equation. It is the coefficients in this expansion that we wish to study. Though not immediately apparent, these coefficients can themselves be written as sums over the lattice Λ; in fact they encapsulate the effect at one point in the lattice of a phased array of singularities (not just sources, but higher-order singularities as well) at all the other points in the lattice. There are three main reasons for studying these objects, which is what the name "lattice sum" will refer to from now on.

First, problems involving scattering by a periodic array of scatterers can often be reduced to linear systems of equations in which the elements of the coefficient matrix involve lattice sums. It was in this context, when getting to grips with the classic work of Twersky, that the author of this review first encountered lattice sums [110, 111, 112]. In solid state physics, the same sums are known as structure constants and they play a fundamental role in the application of the KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) method to periodic solids [50, 49]. Second, as coefficients in a series expansion, lattice sums can be used as part of an efficient scheme for the computation of the quasi-periodic Green's function. This turns out to be particularly useful in situations where the value of G_Λ is required at many different spatial points, as is often the case in applications. The final reason for wishing to investigate lattice sums is that they are mathematically interesting. The natural representation is in terms of conditionally convergent series which are unsuitable for numerical computation but which can be transformed (with varying degrees of difficulty depending on the specific case under consideration) into rapidly convergent series. Techniques for accomplishing this are scattered across the literature, and our aim here is to bring all the available results together and provide a unifying framework for this type of analysis.

The dimension of the space in which the problem is set will be d (2 or 3) and the periodic array will be a lattice Λ of dimension d_Λ (1,2, or 3). Some aspects of the problem are characterized by the codimension $d_\mathrm{c} \equiv d - d_\Lambda$, which can be either 0,1, or 2. In a recent review, Moroz [77] considered lattice sums for the cases in which $d \neq d_\Lambda$, focusing on the development of exponentially-convergent series representations using Ewald summation (see sections 3.6 and 4.6 below). Our review is much broader, but nevertheless we have drawn heavily on Moroz's general formalism which allows different values of d and d_Λ to be studied at the same time, thus enabling us to determine precisely which combinations of d and d_Λ are important at each stage of the analysis.

Some remarks are warranted about aspects that are not covered in what follows. Many general techniques exist for improving the convergence of series that do not rely on a precise knowledge of what the terms in the series actually are, such as Shanks' and Kummer's transformations, and many such methods have been used on series of
the type we will consider (see, e.g., [47, 36, 119, 116] and the references cited therein). However,

we will be concerned only with analytic approaches that make use of the actual form of the terms in the series. We will also consider only fully infinite arrays. Extensions to finite by infinite arrays are usually straightforward as one simply has to take a finite sum of expressions obtained for infinite arrays of one fewer dimension (as in [98, 22], for example), but problems associated with semi-infinite arrays often represent a considerable challenge for which a more detailed analysis is necessary [54, 21] and we will not attempt to cover this ground, not least because much work needs to be done before anything like a comprehensive picture can be painted. Finally, we will not report here in detail on matters concerning the numerical implementation of the expressions that are derived, not because this is of secondary importancefar from it-but simply to keep the scope of this review within reasonable bounds. However, extensive references to articles which describe these details are given and some general comments can be found at the end of section 5.

The remainder of this introduction is taken up with some preliminary definitions. Notation bedevils research in this area, and so care has been taken to spell out precisely what our symbols mean. Lattices are defined in section 1.1, and we introduce the important concept of a reciprocal lattice. Sums over the former are related to sums over the latter through the Poisson summation formula, which is described next. The notation used to describe fundamental solutions to the Helmholtz equation in cylindrical and spherical polar coordinates is explained in section 1.3, and some important properties of these wavefunctions are listed. The function $\gamma(z) = (z^2 - 1)^{1/2}$ crops up time and again in the analysis, and the choice of branch cuts is given in section 1.4. Finally, in section 1.5 we make some cautionary remarks concerning multidimensional conditionally convergent series.

The quasi-periodic Green's function is the subject of section 2. Spatial and spectral series are given and the method of Ewald summation is introduced. Integral representations are also described. Then in sections $3 - 4$, which form the core of the article, lattice sums in two and three dimensions, respectively, are discussed, followed by some concluding remarks in section 5. A number of technical details appear in appendices.

I.I. Lattices. When studying wave propagation in periodic structures it is natural to work with two related lattices. We begin with a lattice Λ (of dimension d_Λ and called the direct lattice) which describes the periodicity of the geometry, and associated with this is a reciprocal lattice Λ^* (also of dimension d_Λ) which, as will become apparent, characterizes the periodicity with respect to the Bloch vector $\boldsymbol{\beta}$. The direct lattice is a set of points with position vectors

$$\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^{d_\Lambda} n_i \mathbf{a}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z} \tag{1.3}$$

In the $d_\Lambda = 1$ case we will drop the subscripts and $a = |\mathbf{a}|$ is the spacing between the lattice points. In higher dimensions, the vectors $\mathbf{a}_i$ are not necessarily orthogonal (though they are linearly independent) and need not have the same length, and $n = (n_1, n_2, ..., n_{d_\Lambda})$ is a multi-index. Reciprocal lattice vectors are defined via

$$\mathbf{K}_n = 2\pi \sum_{i=1}^{d_\Lambda} n_i \mathbf{b}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z} \tag{1.4}$$

where

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, ..., d_\Lambda \tag{1.5}$$

If $d_\Lambda = 1$, we have $\mathbf{b} = \mathbf{a}/a^2$ and in all cases $\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{K}_m = 2N\pi$ for some integer N, which implies that

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{K}_m} = 1 \tag{1.6}$$

This is the property of the reciprocal lattice vectors that makes them so important. If we have a lattice Λ, then we can define a quantity $\mathcal{A}$ as the length ($d_\Lambda = 1$), area ($d_\Lambda = 2$), or volume ($d_\Lambda = 3$) of a unit cell. Explicitly,

$$\mathcal{A} = \begin{cases} |\mathbf{a}|, & d_\Lambda = 1 \\ |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|, & d_\Lambda = 2 \\ |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|, & d_\Lambda = 3 \end{cases} \tag{1.7}$$

The "length," "area," or "volume" (in reciprocal units) of a unit cell of the reciprocal lattice is, in each case, $\mathcal{A}^{-1}$.

Any d-dimensional vector $\mathbf{q}$ can be written as

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}^{\|} + \mathbf{q}^{\perp} \tag{1.8}$$

where $\mathbf{q}^{\|}$is in the space spanned by the vectors $\mathbf{a}_i$ (which is the same as the space spanned by the vectors $\mathbf{b}_i$) and $\mathbf{q}^{\|} \cdot \mathbf{q}^{\perp} = 0$. If $d = d_\Lambda$, then obviously $\mathbf{q} = \mathbf{q}^{\|}$. We will represent unit vectors with hats so that $\mathbf{q} = q\hat{\mathbf{q}}$, etc., and $q = |\mathbf{q}|$. When vectors are one-dimensional we will also use the representation $\mathbf{p} = \widetilde{p}\hat{\mathbf{p}}$, the tilde indicating that the quantity $\widetilde{p}$ ranges over both positive and negative values, with $\hat{\mathbf{p}}$ fixed.

I.2. The Poisson Summation Formula. One of the important tools in the analysis to follow will be the Poisson summation formula, which has the effect of transforming a series over the lattice Λ to one over the reciprocal lattice Λ^*. This can be written formally in terms of delta functions as

$$\sum_{\mathbf{R}_m \in \Lambda} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_m} = \frac{(2\pi)^{d_\Lambda}}{\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_m \in \Lambda^*} \delta\left(\mathbf{K} - \mathbf{K}_m\right), \tag{1.9}$$

which reduces in one dimension to

$$\sum_{m\in\mathbb{Z}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}mu} = 2\pi \sum_{m\in\mathbb{Z}} \delta(u - 2m\pi) \tag{1.10}$$

where we have used the fact that $\delta(\alpha x) = \delta(x)/|\alpha|$; see [3, Chapter 1]. Alternatively, we can write

$$\sum_{\mathbf{R}_m \in \Lambda} f\left(\mathbf{R}_m\right) = \frac{(2\pi)^{d_\Lambda}}{\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_m \in \Lambda^*} F\left(\mathbf{K}_m\right) \tag{1.11}$$

where F is the d_Λ-dimensional Fourier transform of f; see [118, Chapter 4]. In one dimension this is

$$\sum_{m\in\mathbb{Z}} f(m) = \sum_{m\in\mathbb{Z}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\mathrm{e}^{-2m\pi\mathrm{i}x}\,\mathrm{d}x. \tag{1.12}$$

I.3. Wavefunctions. A solution to the Helmholtz equation is termed a wavefunction, and we note that a time factor of $\exp(-\mathrm{i}\omega t)$ is suppressed throughout. When $d = 2$ we introduce polar coordinates (r, θ) and denote regular, singular, and outgoing cylindrical wavefunctions by

$$\mathcal{J}_n(\mathbf{r}) = \mathrm{J}_n(kr)\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\theta}, \quad \mathcal{Y}_n(\mathbf{r}) = \mathrm{Y}_n(kr)\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\theta}, \quad \text{and} \quad \mathcal{H}_n(\mathbf{r}) = \mathrm{H}_n(kr)\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\theta} \tag{1.13}$$

respectively. Here $\mathrm{J}_n(\cdot), \mathrm{Y}_n(\cdot)$, and $\mathrm{H}_n(\cdot) \equiv \mathrm{H}_n^{(1)}(\cdot)$ are Bessel functions of the first and second kind, and Hankel functions of the first kind. We have, for $\mathcal{Z} \equiv \mathcal{J}, \mathcal{Y}$, or $\mathcal{H}$

$$\mathcal{Z}_n(-\mathbf{r}) = (-1)^n \mathcal{Z}_n(\mathbf{r}) \tag{1.14}$$

and we also have the Jacobi expansion

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{r}}'} = \sum_{n\in\mathbb{Z}} \mathrm{i}^n\ \mathrm{J}_n(kr)\mathrm{e}^{\mathrm{i}n(\theta-\theta')} = \sum_{n\in\mathbb{Z}} \mathrm{i}^n \mathcal{J}_n(\mathbf{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\theta'} = \sum_{n\in\mathbb{Z}} \mathrm{i}^n \overline{\mathcal{J}_n(\mathbf{r})}\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\theta'} \tag{1.15}$$

(an overbar denotes complex conjugation).

Regular, singular, and outgoing spherical wavefunctions in three dimensions are denoted by

(1.16)

$$\mathcal{J}_n^m(\mathbf{r}) = \mathrm{j}_n(kr)\mathrm{Y}_n^m(\hat{\mathbf{r}}), \quad \mathcal{Y}_n^m(\mathbf{r}) = \mathrm{y}_n(kr)\mathrm{Y}_n^m(\hat{\mathbf{r}}), \quad \text{and} \quad \mathcal{H}_n^m(\mathbf{r}) = \mathrm{h}_n(kr)\mathrm{Y}_n^m(\hat{\mathbf{r}})$$

respectively. Here $\mathrm{j}_n(\cdot), \mathrm{y}_n(\cdot)$, and $\mathrm{h}_n(\cdot) \equiv \mathrm{h}_n^{(1)}(\cdot)$ are spherical Bessel functions of the first and second kind, and spherical Hankel functions of the first kind. Precise details of the definition of the spherical harmonics Y_n^m are given in Appendix A. We have, for $\mathcal{Z} \equiv \mathcal{J}, \mathcal{H}$, or $\mathcal{Y}$

$$\mathcal{Z}_n^m(-\mathbf{r}) = (-1)^n \mathcal{Z}_n^m(\mathbf{r}) \tag{1.17}$$

and [61, section 3.9]

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{r}}'} = 4\pi \sum_{n,m} \mathrm{i}^n \overline{\mathcal{J}_n^m(\mathbf{r})} \mathrm{Y}_n^m(\hat{\mathbf{r}}') = 4\pi \sum_{n,m} \mathrm{i}^n \mathcal{J}_n^m(\mathbf{r}) \overline{\mathrm{Y}_n^m(\hat{\mathbf{r}}')} \tag{1.18}$$

where we have introduced the shorthand notation

$$\sum_{n,m} \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{n}$$

I.4. The Function $\gamma(\mathbf{z})$. In many of the applications we will be considering we encounter the function $\gamma(z) = (z^2-1)^{1/2}$ and we need to specify the appropriate branch. We will always use the definition

$$\gamma(z) = (z-1)^{1/2}(z+1)^{1/2}, \quad \begin{matrix} -3\pi/2 < \arg(z-1) < \pi/2 \\ -\pi/2 < \arg(z+1) < 3\pi/2 \end{matrix} \tag{1.19}$$

which corresponds to taking branch cuts along $(1, 1+\mathrm{i}\infty)$ and $(-1, -1-\mathrm{i}\infty)$, as illustrated in Figure 1.1. In particular, for a real argument we have

$$\gamma(t) = \begin{cases} \sqrt{t^2-1}, & |t| \geq 1 \\ -\mathrm{i}\sqrt{1-t^2}, & |t| < 1 \end{cases} \tag{1.20}$$

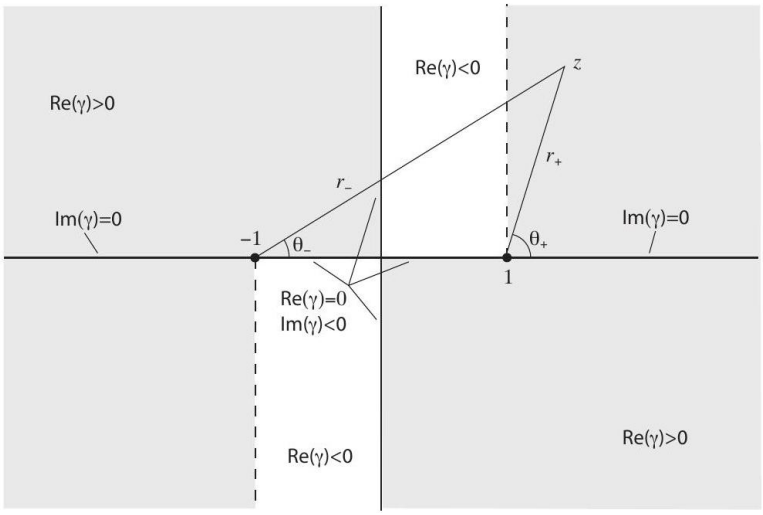


Fig. I.I The function $\gamma(z)$. With $z-1 = r_+ \exp(\mathrm{i}\theta_+)$ $(-3\pi/2 < \theta_+ < \pi/2)$ and $z+1 = r_- \exp(\mathrm{i}\theta_-)$ $(-\pi/2 < \theta_- < 3\pi/2)$, we define $\gamma(z) = \sqrt{r_+ r_-}\exp[\mathrm{i}(\theta_+ + \theta_-)/2]$. The regions in which $\mathrm{Re}\,\gamma(z) > 0$ are shaded. The branch cuts are indicated by the dashed lines.

I.5. Conditionally Convergent Series. Considerable care is needed when interpreting conditionally convergent sums over lattices in more than one dimension since, unlike in the one-dimensional case, there is no natural ordering of the terms. To illustrate the pitfalls, consider the series

$$S_2(s) = \sum_{m,n=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^{m+n}}{(m^2+n^2)^{s/2}}, \quad S_3(s) = \sum_{l,m,n=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^{l+m+n}}{(l^2+m^2+n^2)^{s/2}} \tag{1.21}$$

which are examples of Epstein zeta functions (see [33]), $S_3(1)$ being M_{NaCl} as in (1.1). It can be shown [7] that if one treats $S_2(1)$ as a sequence of partial sums arising from lattice points lying inside larger and larger circles, then this sequence converges. If the circles are replaced by squares, then the sequence again converges (to the same value). However, in three dimensions (again with $s = 1$), using cubes leads to a convergent sequence but using spheres results in a

divergent series. Until relatively recently this appears to have been poorly understood, with the assertion that

$$M_{\mathrm{NaCl}} = -6 + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6}{\sqrt{4}} - \frac{24}{\sqrt{5}} + \cdots \tag{1.22}$$

appearing in standard textbooks [25, 48, 5]. Methods for correcting the sum on the right-hand side so that it does converge have been devised [12]. One of the first attempts to draw attention to these problems within the physics community was by Campbell [13], who remarked that "both mathematically and physically, the term 'infinite lattice' can only mean a suitably defined limiting process on finite lattices." (Unfortunately, Campbell's paper contains a convergence result which is erroneous [7].)

One way of providing a precise meaning for the sums $S_d(1)$ (and the technique used in [7]) starts from the observation that $S_d(s)$ is an analytic function of s (a Mellin transform of Jacobi theta functions) in the region $\mathrm{Re}\, s > d$, which can be analytically continued (in a unique way) to the region $\mathrm{Re}\, s > 0$. An alternative approach is
to multiply the terms in a conditionally convergent series by a suitable convergence factor $f_m(\delta)$ (with $f_m(0) = 1$), which ensures the absolute convergence of the series. This new series can then be manipulated and finally the limit taken as $\delta \to 0$ (see, for example, [24]). Multidimensional conditionally convergent series are therefore purely formal and only become unambiguous through the application of a device similar to one of those described above. One then needs to check that the expressions so derived actually possess the properties that the original series representation was designed to have. An example in which this complete process is undertaken for the quasiperiodic Helmholtz Green's function with $d = 2, d_\Lambda = 1$ is given in [42]. In the interests of both brevity and expediency, we will not dwell on the precise sense in which the conditionally convergent series that we encounter are to be interpreted. Typically, such expressions are used as a vehicle to generate more rapidly convergent representations and, provided these have the desired properties, some of the subtleties of the intermediate steps can be safely overlooked.

23.1.2 2. Quasi-periodic Green's Functions.

Quasi-periodic Green's functions G_Λ are fundamental in periodic scattering problems, and methods for their accurate and efficient computation have received considerable attention; see, for example, [41, 80, 53, 77, 116] and the references cited therein. In this section we will derive a number of different representations for G_Λ that will subsequently be used when discussing lattice sums. We begin with a point source at $\mathbf{r}'$, represented by $G_0(\mathbf{r};\mathbf{r}')$, which is given by

$$G_0(\mathbf{r};\mathbf{r}') = \begin{cases} -\frac{\mathrm{i}}{4}\mathrm{H}_0(k\rho) = -\frac{\mathrm{i}}{4}\mathcal{H}_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), & d=2 \\ -\frac{\exp(\mathrm{i}k\rho)}{4\pi\rho} = -\frac{\mathrm{i}k}{4\pi}\mathrm{h}_0(k\rho) = -\frac{\mathrm{i}k}{4\pi}\mathcal{H}_0^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), & d=3 \end{cases} \tag{2.1}$$

where $\rho = |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$, and then

$$\left(\nabla^2 + k^2\right) G_0 = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{2.2}$$

with G_0 behaving like an outgoing wave as $|\mathbf{r}| \to \infty$. A number of integral representations are available for G_0 and some of these are given in Appendix B.

Unless stated otherwise, we will assume that k is real. However, many of the formulas that we derive are valid for complex k and lattice sums for the case of, for example, purely imaginary k have found application in the study of vortex lattices in superconductors [32]. In many cases, it is possible to deduce the equivalent expressions for Laplace's equation simply by taking the limit as $k \to 0$ in the expressions given below, though this is not always straightforward; see, for example, [77, section 6].

A quasi-periodic Green's function is an array of sources modulated by a phase factor governed by the Bloch vector $\boldsymbol{\beta}$. Formally,

$$G_\Lambda(\mathbf{r};\boldsymbol{\beta}) = \sum_{\mathbf{R}_n \in \Lambda} G_0(\mathbf{r};\mathbf{R}_n)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_n} \tag{2.3}$$

which is referred to as the spatial representation of G_Λ. Without loss of generality, we can assume that $\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}^{\|}$and it follows from (1.6) that we can restrict $\boldsymbol{\beta}$ to a single cell of the

reciprocal lattice (or any equivalent region, such as the Brillouin zone). Note that if $d = 2, G_\Lambda$ is nondimensional, whereas for $d = 3$ it has the dimension of reciprocal length. We will usually omit the dependence of G_Λ on the parameter $\boldsymbol{\beta}$
and simply write $G_\Lambda(\mathbf{r})$. From the definition it is easy to deduce that for any lattice vector $\mathbf{R}_j$,

$$G_\Lambda\left(\mathbf{r}+\mathbf{R}_j\right) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j} G_\Lambda(\mathbf{r}) \tag{2.4}$$

illustrating the quasi-periodic nature of G_Λ, and that

$$G_\Lambda(-\mathbf{r};-\boldsymbol{\beta}) = G_\Lambda(\mathbf{r};\boldsymbol{\beta}) \tag{2.5}$$

When $d = d_\Lambda$, the radiation condition satisfied by G_0 ceases to be relevant since G_Λ does not satisfy any such condition. Hence we might expect to be able to replace G_0 by its complex conjugate $\overline{G_0}$ (which has the same singularity as G_0 but behaves like an incoming wave at infinity) in (2.3) without affecting G_Λ. This heuristic argument suggests that

$$G_\Lambda(\mathbf{r};\boldsymbol{\beta}) = \overline{G_\Lambda(\mathbf{r};-\boldsymbol{\beta})}, \quad d = d_\Lambda \tag{2.6}$$

In fact, this follows from (2.8) below.

2.I. Dual Series.

In (2.3) the quasi-periodic Green's function is expressed as a sum over the lattice Λ. The Poisson summation formula can be used to express G_Λ as a sum over the reciprocal lattice, Λ^*. Such series are called dual, or spectral, series. We choose an appropriate integral representation for G_0 depending on the values of d and d_Λ, substitute this into (2.3), and use the Poisson summation formula (1.9). When $d_\mathrm{c} = d - d_\Lambda = 0$, we use (B.2); when $d_\mathrm{c} = 1$, we use (B.6); and when $d_\mathrm{c} = 2$, we use (B.9). If we define

$$\boldsymbol{\beta}_n = \boldsymbol{\beta} + \mathbf{K}_n, \quad \beta_n = |\boldsymbol{\beta}_n| \tag{2.7}$$

we obtain the standard results

$$\begin{aligned}
G_\Lambda(\mathbf{r}) &= \tfrac{1}{\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_n\in\Lambda^*} \tfrac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\cdot\cdot\boldsymbol{\beta}_n}}{k^2-\beta_n^2}, && d = d_\Lambda \\
G_\Lambda(\mathbf{r}) &= -\tfrac{1}{2k\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_n\in\Lambda^*} \gamma_n^{-1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\cdot\cdot\boldsymbol{\beta}_n}\mathrm{e}^{-k\gamma_n\left|\mathbf{r}^\perp\right|}, && d - d_\Lambda = 1 \\
G_\Lambda(\mathbf{r}) &= -\tfrac{1}{2\pi a} \sum_{n\in\mathbb{Z}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\cdot\cdot\boldsymbol{\beta}_n}\, \mathrm{K}_0\left(k\gamma_n\left|\mathbf{r}^\perp\right|\right), && d = 3, d_\Lambda = 1
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Here

$$\gamma_n = \gamma\left(\beta_n/k\right) \tag{2.11}$$

with $\gamma(\cdot)$ defined as in section 1.4 and $\mathrm{K}_0(\cdot)$ is a modified Bessel function. While the analytic form of the spatial representation is determined by the value of d (through the form of G_0), the form of the spectral representation is seen to be determined by the value of codimension d_c. The dual series also display the singularities of G_Λ explicitly. These occur whenever a value of n exists such that $\beta_n = k$ and take the form of poles if $d_\mathrm{c} = 0$, square-root singularities if $d_\mathrm{c} = 1$, and logarithmic singularities if $d_\mathrm{c} = 2$.

If $\mathbf{K}_n \in \Lambda^*$, then $-\mathbf{K}_n \in \Lambda^*$ and so (2.6) follows from (2.8). When $d = d_\Lambda$, the dual series is still only conditionally convergent, but when $d > d_\Lambda$ (and $\left|\mathbf{r}^\perp\right| > 0$), the series is exponentially convergent. However, the rate of convergence deteriorates
as $\left|\mathbf{r}^\perp\right| \to 0$. Note that (2.9) converges conditionally when $\left|\mathbf{r}^\perp\right| = 0$, but the representation (2.10) becomes singular as $\left|\mathbf{r}^\perp\right| \to 0$. Unfortunately, it is usually the case in applications that the value of G_Λ close to the array is required and so these dual series have limited practical use. Some numerical tests, attempting to estimate the minimum value of $\left|\mathbf{r}^\perp\right|$ at which the spectral series becomes competitive for the $d = 3$, $d_\Lambda = 2$ case, are reported in [20]. Thus, unless $d > d_\Lambda$ and $\left|\mathbf{r}^\perp\right|$ is sufficiently large, neither the spatial nor the dual series can be used to implement efficient computational schemes for G_Λ. Alternatives are therefore required.

2.2. Integral Representations. For the two-dimensional Helmholtz equation it is possible to develop representations for the quasi-periodic Green's function in terms of exponentially-convergent integrals. The derivations below for the $d_\Lambda = 1$ and $d_\Lambda = 2$ cases rely on the form of the representations (B.7) and (B.8) for G_0 and do not appear to generalize to three dimensions.

2.2.I. Case $\boldsymbol{d} = \mathbf{2}, \boldsymbol{d_\Lambda} = \mathrm{I}$. If we substitute from (B.8) into (2.3) we get, with $\mathbf{r} = x\mathbf{i}+y\mathbf{j}, \mathbf{R}_n = na\mathbf{i}, \boldsymbol{\beta} = \beta\mathbf{i} (0 \le \beta < 2\pi/a)$,

$$G_\Lambda(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{n\in\mathbb{Z}} \int_0^\infty \frac{\mathrm{e}^{-k\gamma(q)|x-na|}}{\gamma(q)} \cos kqy \ \mathrm{d}q \mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta na} \tag{2.12}$$

For a given value of x the sum over n can be written as two geometric progressions. Thus, for $|x| \le a$ we have (writing γ for $\gamma(q)$)

$$G_\Lambda(\mathbf{r}) = G_0(\mathbf{r};0) - \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty \left(\mathrm{e}^{k\gamma x}\mathrm{e}^{na(\mathrm{i}\beta-k\gamma)} + \mathrm{e}^{-k\gamma x}\mathrm{e}^{-na(\mathrm{i}\beta+k\gamma)}\right) \frac{\cos kqy}{\gamma} \mathrm{d}q \tag{2.13}$$

It can be shown (by, for example, assigning a small positive imaginary part to k and then taking the limit as this approaches zero, or by using the half-range Poisson summation formula [56, Appendix B]) that the sum can be taken inside the integral and formally evaluated, provided the resulting integral is interpreted as a contour integral indented so as to pass beneath the singularities on the real axis (of which there are a finite number in the interval $(0,1)$). Thus

$$G_\Lambda(\mathbf{r}) = G_0(\mathbf{r};0) - \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \left(\frac{\mathrm{e}^{k\gamma(x-a)}}{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\beta a} - \mathrm{e}^{-k\gamma a}} + \frac{\mathrm{e}^{-k\gamma(x+a)}}{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta a} - \mathrm{e}^{-k\gamma a}}\right) \frac{\cos kqy}{\gamma} \mathrm{d}q \tag{2.14}$$

$$= -\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta a \operatorname{sgn} x} \sinh k\gamma|x| + \sinh k\gamma(a-|x|)}{\gamma(\cosh k\gamma a - \cos \beta a)} \cos kqy \ \mathrm{d}q \tag{2.15}$$

as given, for example, in [55]. Values of G_Λ for $|x| > a$ can then be obtained using (2.4). One way to evaluate the contour integral in (2.14) or (2.15) is to write it as the sum of a principal-value integral and contributions from the poles [53]. Alternatively, the transformation $u = \mathrm{i} + \gamma(q) \left(q = (u^2 - 2\mathrm{i}u)^{1/2}\right)$ moves the poles off the real axis but the resulting contour can be deformed back to the real axis leaving an integral with no singularities; see [64]. Equivalent expressions can be derived directly from a known Laplace transform of the Hankel function [117, 62, 53] and the application of such integral representations to electromagnetic scattering problems involving strip gratings is described in [90, section 7.5]. While the above integral representations can be used for the accurate and efficient computation of G_Λ, the numerical implementation needs care due to the singular and/or oscillatory integrals.

2.2.2. Case $\boldsymbol{d} = \boldsymbol{d_\Lambda} = \mathbf{2}$, Rectangular Lattice. We set $\mathbf{R}_{mn} = ma_1\mathbf{i} + na_2\mathbf{j}$ and $\boldsymbol{\beta} = \xi_1\mathbf{i} + \xi_2\mathbf{j}$. Integral representations can be derived in this case by dividing the lattice up into four regions bounded by the lines $m = \pm n$ and in each region using either of (B.7) or (B.8) as appropriate, as described for the related lattice sum calculation in [26]. We assume that $|x| < a_1$ and $|y| < a_2$; quasi periodicity (2.4) can then be used to evaluate G_Λ for other values of x and y. Using

$$\sum_{m,n=-\infty}^\infty f_{m,n} = \sum_{m=1}^\infty \sum_{n=-m}^m (f_{m,n} + f_{-m,n}) + \sum_{n=1}^\infty \sum_{m=-n+1}^{n-1} (f_{m,n} + f_{m,-n}) \tag{2.16}$$

we can show that

$$G_\Lambda(\mathbf{r}) = G_0(\mathbf{r};0) - \frac{1}{4\pi}\int_C \left(\mathrm{e}^{k\gamma x}\mathcal{S}_+ + \mathrm{e}^{-k\gamma x}\mathcal{S}_-\right)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kqy}}{\gamma}\mathrm{d}q$$
$$- \frac{1}{4\pi}\int_C \left(\mathrm{e}^{k\gamma y}\mathcal{T}_+ + \mathrm{e}^{-k\gamma y}\mathcal{T}_-\right)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kqx}}{\gamma}\mathrm{d}q \tag{2.17}$$

where

$$\mathcal{S}_\pm = \mathcal{S}\left(\mathrm{e}^{a_1(-k\gamma\pm\mathrm{i}\xi_1)}, \mathrm{e}^{\mathrm{i}a_2(-kq+\xi_2)}\right), \quad \mathcal{T}_\pm = \mathcal{T}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}a_1(-kq+\xi_1)}, \mathrm{e}^{a_2(-k\gamma\pm\mathrm{i}\xi_2)}\right) \tag{2.18}$$

and the contour C is indented above the poles on the negative real axis and below those on the positive real axis. The functions $\mathcal{S}$ and $\mathcal{T}$ are defined via

$$\mathcal{S}(r,s) = \sum_{m=1}^{\infty} r^m \sum_{n=-m}^{m} s^n = \frac{1-r+s+1/s}{(r+1/r)-(s+1/s)}, \quad |r| < \min(|s|, 1/|s|) \le 1 \tag{2.19}$$

$$\mathcal{T}(r,s) = \sum_{n=1}^{\infty} s^n \sum_{m=-n+1}^{n-1} r^m = \frac{1+s}{(s+1/s)-(r+1/r)}, \quad |s| < \min(|r|, 1/|r|) \le 1 \tag{2.20}$$

The integrands in (2.17) decay exponentially as $|q| \to \infty$, the dominant exponential factor in the first integral being $\exp(k\gamma(|x|-a_1))$ and, in the second, $\exp(k\gamma(|y|-a_2))$. The author is unaware of any studies based on an implementation of (2.17).

2.3. Ewald Representations.

In 1921 Ewald [30] introduced a technique which revolutionized the study of electrostatics in crystals. As we shall see, the method is quite intricate, but the underlying idea can be described quite simply by considering a more general procedure, developed in the 1950s by Nijboer and de Wette [83]. Given a sum $\sum_\Lambda \Phi(\mathbf{R}_m)$ which converges slowly we rewrite it as $\sum_\Lambda \Phi(\mathbf{R}_m) F(\mathbf{R}_m) + \sum_\Lambda \Phi(\mathbf{R}_m)(1-F(\mathbf{R}_m))$, where the function F, sometimes referred to as a screening potential, is chosen so that $F(\mathbf{R}_m)$ tends rapidly to zero as $|\mathbf{R}_m| \to \infty$ so that the first sum can be easily computed. The second sum still converges slowly, but an application of the Poisson summation formula will result in a sum over the reciprocal lattice involving the Fourier transform of $\Phi(\cdot)(1-F(\cdot))$, which (provided F is sufficiently smooth) will again converge rapidly. (The need to be able to calculate this Fourier transform restricts the possible choices for F.) As well as its mathematical efficacy, this method can easily be interpreted physically; see, for example, [108]. There is some flexibility in the choice of F, particularly for simple functions Φ, and improvements in
the practical implementation of Ewald summation as it applies to the computation of long-range electrostatic interactions between charged particles continue to be made; see, for example, [27]. Further discussion of the underlying structure of the Ewald method can be found in [104, 89] and the fact that it resolves appropriately the issues of conditional convergence is demonstrated in [46] for a particular class of sums.

Applications of Ewald's procedure to the quasi-periodic Green's function for the Helmholtz equation date back to the 1950s and 1960s [49, 38]. In the standard approach, the function F is not chosen at the outset; instead we begin with the integral representation (B.1) for the free-space Green's function, which allows the decomposition into two series to be made by splitting the contour Γ into two: $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2$, where Γ_2 coincides with the real axis from η to $\infty, \eta > 0$ being an arbitrary positive constant. Ewald summation in fact leads to a one-parameter family of representations with the spatial and dual series corresponding to the limits $\eta \to 0$ and $\eta \to \infty$, respectively. Thus we insert (B.1) into (2.3) and write $G_\Lambda = G_\Lambda^{(1)} + G_\Lambda^{(2)}$, where

$$G_\Lambda^{(i)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\pi^{-d/2}\sum_{\mathbf{R}_n\in\Lambda} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_n}\int_{\Gamma_i} \mathrm{e}^{-\rho_n^2\xi^2}\mathrm{e}^{k^2/4\xi^2}\xi^{d-3}\,\mathrm{d}\xi \tag{2.21}$$

and $\rho_n = |\mathbf{r}-\mathbf{R}_n|$. We will show below that $G_\Lambda^{(1)}$ and $G_\Lambda^{(2)}$ have exponential convergence rates of $\exp(-K_n^2/4\eta^2)$ and $\exp(-R_n^2\eta^2)$, respectively, and so increasing the parameter η improves the convergence of $G_\Lambda^{(2)}$ but causes that for $G_\Lambda^{(1)}$ to deteriorate. In applications one needs to seek an optimal choice for η which balances these rates appropriately. For one-dimensional, square, and cubic lattices these rates balance when $a\eta = \sqrt{\pi}$ and this serves as a useful starting point in any numerical investigation into the best choice of η.

In three dimensions, the integrals in (2.21) with $i = 2$ can be written in terms of error functions. Thus, with the aid of [1, eqn. 7.4.34] we find that

$$G_\Lambda^{(2)}(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{R}_n\in\Lambda}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_n}}{8\pi\rho_n}\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\rho_n}\operatorname{erfc}\left(\rho_n\eta+\tfrac{\mathrm{i}k}{2\eta}\right)+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\rho_n}\operatorname{erfc}\left(\rho_n\eta-\tfrac{\mathrm{i}k}{2\eta}\right)\right] \qquad d=3 \tag{2.22}$$

The exponential convergence follows from the asymptotic expansion of the complementary error function $\sqrt{\pi}z\operatorname{erfc} z \sim \exp(-z^2)$ [1, eqn. 7.1.23]. This expression for $G_\Lambda^{(2)}$ is given for three-dimensional lattices in [102, 58], for a rectangular lattice in [40], and for a one-dimensional lattice in [16]. All of these articles consider the optimal value of the Ewald (or splitting) parameter η, and [16] also contains a discussion of numerical problems that arise for large k, which is a generic problem with the Ewald method. If in (2.21) $\exp(k^2/4\xi^2)$ is expanded in a power series, $G_\Lambda^{(2)}$ can be written in terms of incomplete Gamma functions, which in two dimensions reduce to exponential integrals:

$$G_\Lambda^{(2)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\sum_{\mathbf{R}_n\in\Lambda}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_n}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{j!}\left(\frac{k}{2\eta}\right)^{2j}\mathrm{E}_{j+1}\left(\rho_n^2\eta^2\right), \quad d=2 \tag{2.23}$$

The exponential convergence now follows from the asymptotic expansion $z\mathrm{E}_n(z) \sim \exp(-z)$[1, eqn. 5.1.51].

The next step is to transform the expression for $G_\Lambda^{(1)}$ into a rapidly convergent series using the Poisson summation formula. We take (2.21) with $i = 1$, write $\mathbf{r} = \mathbf{r}^\parallel + \mathbf{r}^\perp$, and then transform the sum into one over the reciprocal lattice by using (1.11) with $f(\mathbf{x}) = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{x})\exp(-|\mathbf{r}\|-\mathbf{x}|^2\xi^2)$. Thus, with the aid of [34, eqns. 3.461 (2), (3)], with γ_m defined by (2.11), and after making the substitution $\xi = 1/\zeta$, we can derive

$$G_\Lambda^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{\pi^{-d_c/2}}{2\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{K}_m\in\Lambda^*}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\boldsymbol{m}_m\cdot\mathbf{r}}\int_{1/\eta}^{\infty\exp(\mathrm{i}\pi/4)}\mathrm{e}^{-k^2\gamma_m^2\zeta^2/4}\mathrm{e}^{-\left|\mathbf{r}^\perp\right|^2/\zeta^2}\zeta^{1-d_c}\mathrm{d}\zeta \tag{2.24}$$

The integral in (2.24) can be written as a sum of incomplete Gamma functions by expanding $\exp\left(-\left|\mathbf{r}^\perp\right|^2/\zeta^2\right)$ in powers of $1/\zeta$. If $\gamma_m^2 > 0$, we can deform the contour down to the real axis, and if $\gamma_m^2 < 0$, we make the substitution $\zeta \mapsto \mathrm{i}\zeta$ and then the contour can again be made to go to infinity along the positive real axis. We get exactly the same result for the two cases:

$$G_\Lambda^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{\pi^{-d_c/2}}{4\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{K}_m\in\Lambda^*}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}_m\cdot\mathbf{r}}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{(-1)^j\left|\mathbf{r}^\perp\right|^{2j}}{j!}\left(\frac{k\gamma_m}{2}\right)^{2j-2+d_c}\Gamma_{jm} \tag{2.25}$$

where

$$\Gamma_{jm} = \Gamma\left(1-j-\frac{d_\mathrm{c}}{2},\frac{k^2\gamma_m^2}{4\eta^2}\right) \tag{2.26}$$

Except in the case that μ is a positive integer, the incomplete Gamma function $\Gamma(\mu, z)$ has a branch point at the origin and the function is made single valued by taking a branch cut along

the negative real axis. The appropriate choice of branch, which we use throughout, is that for negative real $z, \Gamma(\mu, z) = \lim_{\epsilon\to 0^+} \Gamma(\mu, z - \mathrm{i}\epsilon)$. Whereas the analytic form of $G_\Lambda^{(2)}$ depends on the value of d, the form of $G_\Lambda^{(1)}$ is seen to depend on d_c. There are thus three cases to consider for $G_\Lambda^{(1)}$.

If $d = d_\Lambda, \left|\mathbf{r}^\perp\right| = 0$ and the expression for $G_\Lambda^{(1)}$ simplifies considerably. We obtain

$$G_\Lambda^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_m \in \Lambda^*} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}_m\cdot\mathbf{r}} \mathrm{e}^{\left(k^2-\beta_m^2\right)/4\eta^2}}{k^2 - \beta_m^2}, \quad d = d_\Lambda \tag{2.27}$$

Of course, this expression can be obtained much more easily if we set $\left|\mathbf{r}^\perp\right| = 0$ at the outset, as in [38]. Some discussion on the optimal choice for η in the $d = d_\Lambda = 3$ case can be found in [51, 102, 58] and the $d = d_\Lambda = 2$ case in [4]. The dual series (2.8) is clearly recovered as $\eta \to \infty$.

If $d - d_\Lambda = 1$, the integrals in (2.24) can be written in terms of error functions. Thus for those values of m for which $\gamma_m^2 > 0$ we can deform the contour down to the real axis, whereas if $\gamma_m^2 < 0$, we make the substitution $\zeta \mapsto \mathrm{i}\zeta$ first. Then, using [1, eqn. 7.4.34], we obtain

$$\begin{aligned} G_\Lambda^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4k\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_m \in \Lambda^*} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}_m\cdot\mathbf{r}}}{\gamma_m} \Bigg[& \mathrm{e}^{k\gamma_m\left|\mathbf{r}^\perp\right|} \operatorname{erfc}\left(\frac{k\gamma_m}{2\eta} + \left|\mathbf{r}^\perp\right|\eta\right) \\ & + \mathrm{e}^{-k\gamma_m\left|\mathbf{r}^\perp\right|} \operatorname{erfc}\left(\frac{k\gamma_m}{2\eta} - \left|\mathbf{r}^\perp\right|\eta\right)\Bigg], \quad d_\mathrm{c} = 1 \end{aligned} \tag{2.28}$$

This reduces to (2.9) as $\eta \to \infty$, since $\operatorname{erfc}(x) \to 0$ as $x \to \infty$, whereas $\operatorname{erfc}(x) \to 2$ as $x \to -\infty$. This formula is given, for the case of a rectangular lattice in three dimensions, in [40]. Note that in the case $d = 3, d_\Lambda = 2$, treated in [71, 42, 20, 28, 51, 101, 86], both $G_\Lambda^{(1)}$ and $G_\Lambda^{(2)}$ can be represented as sums of error functions. Issues relating to the numerical implementation of the Ewald method in the case $d = 2$, $d_\Lambda = 1$ are discussed in [62, 53, 15]. If $\left|\mathbf{r}^\perp\right| = 0$, (2.28) simplifies considerably; this case can in fact be treated directly via Nijboer's method with a suitable F (see [90, section 7.5]).

Finally, for a one-dimensional lattice (along the z-axis) in three dimensions, (2.25) becomes

$$G_\Lambda^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi a} \sum_{m\in\mathbb{Z}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\beta}_m z} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j!} \left(\eta\left|\mathbf{r}^\perp\right|\right)^{2j} \mathrm{E}_{j+1}\left(\frac{k^2\gamma_m^2}{4\eta^2}\right), \quad d = 3, d_\Lambda = 1 \tag{2.29}$$

where [1, eqn. 5.1.45] has been used to write the incomplete Gamma functions in terms of exponential integrals. This expression is given in [116] and [16], both of which consider the optimum choice of η. Numerical problems that arise for large values of k are discussed in [16]. It is by no means obvious that taking the limit $\eta \to \infty$ yields (2.10), but in fact this follows directly from (2.24) and [34, eqn. 3.478(4)], after the usual contour manipulations depending on the sign of γ_m^2.

An alternative Ewald-style representation for G_Λ in the case $d = d_\Lambda = 3$ was derived in [97], motivated by the desire to remove the need to calculate the complementary error functions of complex argument that appear in (2.22). We begin with (2.3) and (2.6) which together imply, with $\rho_n = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|$,

$$G_\Lambda(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{R}_n\in\Lambda} \frac{\cos k\rho_n}{4\pi\rho_n} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_n}, \quad d = d_\Lambda = 3 \tag{2.30}$$

We now split G_Λ in two, $G_\Lambda = g_\Lambda^{(1)} + g_\Lambda^{(2)}$, where

$$g_\Lambda^{(2)}(\mathbf{r}) = -\sum_{\mathbf{R}_n\in\Lambda} \frac{\cos k\rho_n}{4\pi\rho_n} \operatorname{erfc}(\rho_n\eta)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_n} \tag{2.31}$$

η being an arbitrary positive parameter (compare this with (2.22) above), and using (2.8), the Poisson summation formula (1.11), and [34, eqn. 6.311], we can derive (compare this with (2.27))

$$g_\Lambda^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_n \in \Lambda^*} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}_n \cdot \mathbf{r}}}{\beta_n} \left(\frac{\mathrm{e}^{-(\beta_n+k)^2/4\eta^2}}{\beta_n + k} + \frac{\mathrm{e}^{-(\beta_n-k)^2/4\eta^2}}{\beta_n - k} \right) \tag{2.32}$$

Exactly the same approach can be taken with the complementary error function replaced by some other suitable function F. For example, the function $F(x) = 1 - \tanh x\eta$ is also considered in [97], though the resulting expressions are not as rapidly convergent as the ones derived above. More discussion on possible choices for F in different contexts can be found in [104, 100].

When it comes to the numerical evaluation of G_Λ, the Ewald method has been shown by many authors to be an excellent starting point. As well as the exponential convergence, an important consideration is that the efficiency of this approach does not appear to be overly sensitive to the choice of η, thus leading to its relatively simple implementation.

23.1.3 3. Lattice Sums in Two Dimensions.

3.I. Notation and General Properties.

The quantity $G_\Lambda(\mathbf{r}) - G_0(\mathbf{r}; 0)$ is regular as $r = |\mathbf{r}| \to 0$, and hence can be expanded in regular wavefunctions for small enough r:

$$G_\Lambda(\mathbf{r}; \boldsymbol{\beta}) - G_0(\mathbf{r}; 0) = -\frac{\mathrm{i}}{4} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \tau_n(\boldsymbol{\beta}) \mathcal{J}_n(\mathbf{r}) \tag{3.1}$$

for $r < \xi \equiv \min_{\mathbf{R}_j \in \Lambda, \mathbf{R}_j \neq 0} R_j$. The quantities $\tau_n(\boldsymbol{\beta})$ are known as lattice sums. The representation (3.1) can be used to evaluate G_Λ (for $r < \xi$) if the lattice sums can be evaluated easily. This is particularly useful in cases where the value of G_Λ is required at many different spatial points, since the lattice sums are independent of $\mathbf{r}$; see, for example, [81, 53]. It follows from (1.14) and (2.5) that

$$\tau_n(-\boldsymbol{\beta}) = (-1)^n \tau_n(\boldsymbol{\beta}) \tag{3.2}$$

and from (3.1), using the orthogonality of the trigonometric functions, that

$$\tau_n(\boldsymbol{\beta}) \mathrm{J}_n(kr) = \frac{2\mathrm{i}}{\pi} \int_0^{2\pi} \left(G_\Lambda(\mathbf{r}) - G_0(\mathbf{r}; 0) \right) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\theta} \mathrm{d}\theta \tag{3.3}$$

The term lattice sum is also used to describe sums of phased wavefunctions across a lattice. Thus we can define

$$\sigma_n(\boldsymbol{\beta}) = {\sum_{\mathbf{R}_j \in \Lambda}}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{R}_j} \mathcal{H}_n(\mathbf{R}_j) = (-1)^n \sigma_n(-\boldsymbol{\beta}) \tag{3.4}$$

The effect at the origin of a phased array of wavefunctions at all lattice sites other than the origin, the phase factor at $\mathbf{R}_j$ being $\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{R}_j)$, is then $\sigma_n(-\boldsymbol{\beta})$. Related phasemodulated sums, corresponding to the limit as $k \to 0$ in (3.4), have been investigated in [68, 66]. It will be useful to introduce the associated $\mathcal{J}$ - and $\mathcal{Y}$-series defined by

$$\sigma_n^{\mathcal{J}}(\boldsymbol{\beta}) = {\sum_{\mathbf{R}_j \in \Lambda}}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{R}_j} \mathcal{J}_n(\mathbf{R}_j), \quad \sigma_n^{\mathcal{Y}}(\boldsymbol{\beta}) = {\sum_{\mathbf{R}_j \in \Lambda}}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{R}_j} \mathcal{Y}_n(\mathbf{R}_j) \tag{3.5}$$

so that $\sigma_n = \sigma_n^{\mathcal{J}} + \mathrm{i}\sigma_n^{\mathcal{Y}}$. Note that this is not, in general, a decomposition into real and imaginary parts. (As with G_Λ, we will not write the dependence on $\boldsymbol{\beta}$ explicitly unless there is a need to do so.) We have

$$\sigma_n \pm \overline{\sigma_{-n}} = \sum_{\mathbf{R}_j \in \Lambda}{}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j} \mathcal{H}_n(\mathbf{R}_j) \pm \sum_{\mathbf{R}_j \in \Lambda}{}' \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j} \overline{\mathcal{H}_{-n}(\mathbf{R}_j)} \tag{3.6}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}_j \in \Lambda}{}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j} \left(\mathrm{H}_n(kR_j) \pm \overline{\mathrm{H}_n(kR_j)} \right) \mathrm{e}^{\mathrm{i}n\theta} \tag{3.7}$$

using (1.14). Hence

$$2\sigma_n^{\mathcal{J}} = \sigma_n + \overline{\sigma_{-n}}, \quad 2\mathrm{i}\sigma_n^{\mathcal{Y}} = \sigma_n - \overline{\sigma_{-n}} \tag{3.8}$$

The sums σ and τ are related. It follows from (3.1) that, for small r,

$$\sum_{n\in\mathbb{Z}} \tau_n(\boldsymbol{\beta}) \mathcal{J}_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_j \in \Lambda}{}' \mathcal{H}_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j} \tag{3.9}$$

The right-hand side can be expanded about the origin using Graf's addition theorem (C.1), which shows that, for $r < \xi$,

$$\sum_{n\in\mathbb{Z}} \tau_n(\boldsymbol{\beta}) \mathcal{J}_n(\mathbf{r}) = \sum_{n\in\mathbb{Z}} (-1)^n \mathcal{J}_n(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{R}_j \in \Lambda}{}' \mathcal{H}_{-n}(\mathbf{R}_j) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j} \tag{3.10}$$

Hence

$$\tau_n = (-1)^n \sigma_{-n} \tag{3.11}$$

and

$$2\sigma_n^{\mathcal{J}} = (-1)^n \left(\tau_{-n} + \overline{\tau_n}\right), \quad 2\mathrm{i}\sigma_n^{\mathcal{Y}} = (-1)^n \left(\tau_{-n} - \overline{\tau_n}\right) \tag{3.12}$$

As an example of an application of lattice sums, consider the propagation of acoustic waves through a medium occupying the region exterior to a lattice of rigid circular cylinders of radius a. If we seek a solution satisfying $u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R})u(\mathbf{r})$ for all lattice vectors $\mathbf{R}$, with $\boldsymbol{\beta}$ in the Brillouin zone of the lattice, then we can represent the field in the form

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{n\in\mathbb{Z}} A_n \sum_{\mathbf{R}_p \in \Lambda} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_p} \mathcal{H}_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) \tag{3.13}$$

in which A_n are a set of unknown constants. Use of Graf's addition theorem (C.1) and application of the boundary condition on the surface of the cylinders leads to an infinite system of linear equations for the unknowns A_n. If there is no forcing, we conclude that k must be such that the infinite determinant

$$\det\left(\delta_{mn} + Z_m \sigma_{n-m}(-\boldsymbol{\beta})\right) = 0 \quad (n, m \in \mathbb{Z}) \tag{3.14}$$

Here $Z_m = \mathrm{J}'_m(ka)/\mathrm{H}'_m(ka)$. This leads to a simple method for computing the dispersion curves (and band gaps if $d = 2$) for such a system.

Equations (3.1)-(3.12) are valid regardless of d_Λ. We now turn to representations which depend on the specific value of d_Λ.

3.2. Dual Representations when $d_\Lambda = 2$.

From (2.8) and (3.3) we have, for $r < \xi$ with $|\boldsymbol{\beta}_m| = \beta_m, \arg(\boldsymbol{\beta}_m) = \phi_m$, provided $k \neq \beta_m$ for any m,

$$\tau_n \, \mathrm{J}_n(kr) = \frac{2\mathrm{i}}{\pi} \int_0^{2\pi} \left(\frac{1}{\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_m \in \Lambda^*} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{r}\cdot\boldsymbol{\beta}_m}}{k^2 - \beta_m^2} + \frac{\mathrm{i}}{4} \mathrm{H}_0(kr) \right) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\theta} \mathrm{d}\theta \tag{3.15}$$

If we insert the Jacobi expansion (1.15), perform the integration, replace n by $-n$, and use (3.11), we find that

$$\sigma_n \ \mathrm{J}_n(kr) = \frac{4\mathrm{i}^{n+1}}{\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_m \in \Lambda^*} \frac{\mathrm{J}_n(\beta_m r)}{k^2 - \beta_m^2} \mathrm{e}^{\mathrm{i}n\phi_m} - \delta_{0n}\mathrm{H}_0(kr) \tag{3.16}$$

We can easily deduce from this that $\overline{\sigma_n} = -2\delta_{n0} - \sigma_{-n}$ and hence, from (3.8),

$$\sigma_n^{\mathcal{J}} = -\delta_{n0} \tag{3.17}$$

This is a remarkable result. It says that if $d = d_\Lambda = 2$, the effect at one point in a lattice of a phased array of regular wavefunctions $\mathcal{J}_n(\mathbf{r})$ placed at all the other points of the lattice is zero if $n \neq 0$, and this is true for any lattice and any Bloch vector (provided $k \neq \beta_m$ for any m). We will see later that the same statement holds if $d = d_\Lambda = 3$.

The identity (3.16) then becomes

$$\sigma_n^{\mathcal{Y}} \mathrm{J}_n(kr) = \frac{4\mathrm{i}^{n}}{\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_m \in \Lambda^*} \frac{\mathrm{J}_n(\beta_m r)}{k^2 - \beta_m^2} \mathrm{e}^{\mathrm{i}n\phi_m} - \delta_{0n}\mathrm{Y}_0(kr) \tag{3.18}$$

and this can be used to evaluate $\sigma_n^{\mathcal{Y}}$ by simply substituting a value of r in the interval $(0, \xi)$. The terms in the (two-dimensional) sum on the right decay like $m^{-5/2}$ and so the convergence is not particularly rapid. However, for $n \geq 0$, the series can be accelerated by repeated application of the result

$$\int_0^\eta r^{\nu+1}\mathrm{H}_\nu(\lambda r)\mathrm{d}r = \frac{\eta^{\nu+1}}{\lambda}\mathrm{H}_{\nu+1}(\lambda\eta) + \frac{2^{\nu+1}\mathrm{i}\Gamma(\nu+1)}{\lambda^{\nu+2}\pi} \tag{3.19}$$

which follows from [34, eqns. 6.561(5), (6)]. Thus we begin with (3.18) multiplied by r^n. We multiply this by r and integrate over $(0, \eta), \eta < \xi$. Then we replace η by r and repeat the process L times. On the last step we replace η by ξ. The result is

$$\begin{aligned} &\delta_{0n}\left[\mathrm{Y}_L(k\xi) + \frac{1}{\pi}\sum_{l=1}^{L}\left(\frac{k\xi}{2}\right)^{L-2l}\frac{(l-1)!}{(L-l)!}\right] + \mathrm{J}_{n+L}(k\xi)\sigma_n^{\mathcal{Y}} \\ &= \frac{4\mathrm{i}^n}{\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{K}_m \in \Lambda^*}\left(\frac{k}{\beta_m}\right)^L \frac{\mathrm{J}_{n+L}(\beta_m\xi)}{k^2 - \beta_m^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\phi_m}, \quad n \geq 0 \end{aligned} \tag{3.20}$$

The terms in the sum on the right now decay like $m^{-L-5/2}$. Increasing L thus improves the convergence rate, but, according to [17], too large values of L result in numerical instability, particularly for small k.

Since $\sigma_n^{\mathcal{Y}}$ does not depend on r, it would be highly desirable if we could extract from (3.18) the limit as $kr \to 0$. Unfortunately, this limit cannot be interchanged with the sum over the reciprocal lattice and all our attempts to derive this limit by other means have so far failed, with one exception. Since $k^2 - \beta_m^2 \sim -K_m^2$ as $|m| \to \infty$, (3.18) with $n = 0$ can be written as

$$\begin{aligned} \sigma_0^{\mathcal{Y}}\mathrm{J}_0(kr) = &\frac{4}{\mathcal{A}}\frac{\mathrm{J}_0(\beta r)}{k^2 - \beta^2} + \frac{4}{\mathcal{A}}{\sum_{\mathbf{K}_m \in \Lambda^*}}'\left(\frac{\mathrm{J}_0(\beta_m r)}{k^2 - \beta_m^2} + \frac{\mathrm{J}_0(K_m r)}{K_m^2}\right) \\ &- \frac{4}{\mathcal{A}}{\sum_{\mathbf{K}_m \in \Lambda^*}}'\frac{\mathrm{J}_0(K_m r)}{K_m^2} - \mathrm{Y}_0(kr) \end{aligned} \tag{3.21}$$

The limit as $kr \to 0$ can now be taken inside the first summation, while the second sum has been evaluated in closed form, for a square array, in [82, eqn. (26)]. For this case, we thus obtain

$$\sigma_0^{\mathcal{Y}} = \frac{4}{a^2\left(k^2-\beta^2\right)} + \frac{4}{a^2}{\sum_{\mathbf{K}_m\in\Lambda^*}}' \frac{K_m^2+k^2-\beta_m^2}{K_m^2\left(k^2-\beta_m^2\right)} - \frac{2}{\pi}\ln ka - 4\omega_0 - \frac{2C}{\pi} \tag{3.22}$$

where $C \approx 0.5772$ is Euler's constant and ω_0 is a constant defined in terms of theta functions which has the numerical value $\omega_0 \approx -0.3188955933$. Asymptotics for small ka and βa follow immediately; see [35], where asymptotics for $\sigma_1^{\mathcal{Y}}$ and $\sigma_2^{\mathcal{Y}}$ are also given.

The identity (3.17) was derived on the assumption that $k \neq \beta_m$ for any m. To establish what happens to $\sigma_n^{\mathcal{J}}$ when k does equal β_m for some m, we follow [70]. The Poisson summation formula (1.9) gives

$$\sum_{\mathbf{R}_m\in\Lambda} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\mathbf{k}-\boldsymbol{\beta})\cdot\mathbf{R}_m} = \frac{4\pi^2}{\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_m\in\Lambda^*} \delta\left(\mathbf{k}-\boldsymbol{\beta}_m\right) \tag{3.23}$$

in which we take $\mathbf{k}$ to be a vector with magnitude k and argument θ. If we insert the identity (1.15), multiply by $\exp(\mathrm{i}n\theta)$, and integrate over $(0, 2\pi)$, we get (having used the polar representation of the delta function [3, section 1.4.3])

$$\sigma_n^{\mathcal{J}} = -\delta_{n0} + \frac{2\pi\mathrm{i}^n}{k\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_m\in\Lambda^*} \delta\left(k-\beta_m\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\phi_m} \tag{3.24}$$

This shows that the correct interpretation of $\sigma_n^{\mathcal{J}}$ near points at which $k = \beta_m$ is as a generalized function.

This representation for $\sigma_n^{\mathcal{J}}$ as a sum of delta functions can be used to derive identities relating sums over direct and reciprocal lattices. Thus, if we start from (3.24), multiply by some function $f(k)$, and integrate over $(0, \infty)$, we see that, provided the integrals and sums exist,

(3.25)

$$\delta_{n0}\int_0^\infty f(k)\mathrm{d}k + {\sum_{\mathbf{R}_m\in\Lambda}}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_m}\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\alpha_m}\int_0^\infty \mathrm{J}_n\left(kR_m\right)f(k)\mathrm{d}k = \tfrac{2\pi\mathrm{i}^n}{\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_m\in\Lambda^*} \tfrac{f(\beta_m)}{\beta_m}\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\phi_m},$$

in which $\alpha_m = \arg\left(\mathbf{R}_m\right)$. Various examples of how this can be used are given in [70]. Another example is given by the use of the function $f(k) = k^{n-\nu+1}\,\mathrm{J}_\nu(kb)$, where we assume that $b > 0$ and $b \neq R_m$ for any m. This yields, using [34, eqns. 6.561(14), 6.575(1)],

$$b^{2\nu-2} + {\sum_{\substack{\mathbf{R}_m\in\Lambda\\ R_m<b}}}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_m}\left(b^2-R_m^2\right)^{\nu-1} = \frac{(2b)^\nu\pi\Gamma(\nu)}{\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_m\in\Lambda^*} \frac{\mathrm{J}_\nu\left(\beta_m b\right)}{\beta_m^\nu}, \quad \nu > 1/2 \tag{3.26}$$

and for $\nu > n \geq 1$,

$$ {\sum_{\substack{\mathbf{R}_m\in\Lambda\\ R_m<b}}}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_m}R_m^n\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\alpha_m}\left(b^2-R_m^2\right)^{\nu-n-1} = \frac{(2b)^\nu\pi\mathrm{i}^n\Gamma(\nu-n)}{2^n\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_m\in\Lambda^*} \frac{\mathrm{J}_\nu\left(\beta_m b\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\phi_m}}{\beta_m^{\nu-n}} \tag{3.27}$$

Thus a class of sums over a two-dimensional lattice has been evaluated as a finite series. When the series on the right-hand sides of (3.26) and (3.27) converge absolutely the meaning of these identities is clear. Further work is required to fully understand the sense in which they are true when the series converge conditionally (and we note that although the identity (3.26) was derived under the restriction $\nu > 1/2$, the right-hand side makes sense for all $\nu > 0$). Equations (3.26) and (3.27) appear to be a significant generalization of some of the sums considered in [82]. When $\boldsymbol{\beta} = 0$ and we consider a square array, the identity (3.26) is equivalent to equation (4.6) of [73].

3.3. Dual Representations when $d_\Lambda = \mathbf{I}$.

If we proceed directly from (3.3) using (2.9), we have, for $r < \xi$, provided $k \neq \beta_m$ for any m,

$$\tau_n \, \mathrm{J}_n(kr) = \frac{\mathrm{i}}{\pi} \int_0^{2\pi} \left(\frac{\mathrm{i}}{2} \mathrm{H}_0(kr) - \sum_{m \in \mathbb{Z}} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\beta}_m r \cos\theta} \mathrm{e}^{-k\gamma_m r |\sin\theta|}}{ka\gamma_m} \right) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\theta} \mathrm{d}\theta \tag{3.28}$$

The sum over m is exponentially convergent for all $kr > 0$ provided θ is not an integer multiple of 2π (at which points the sum converges conditionally). Hence

$$\tau_n \, \mathrm{J}_n(kr) = -\delta_{n0} \mathrm{H}_0(kr) - \frac{\mathrm{i}}{\pi ka} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \frac{1}{\gamma_m} \int_0^{2\pi} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\beta}_m r \cos\theta} \mathrm{e}^{-k\gamma_m r |\sin\theta|} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\theta} \mathrm{d}\theta \tag{3.29}$$

$$= -\delta_{n0} \mathrm{H}_0(kr) - \frac{2\mathrm{i}}{\pi ka} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \frac{1}{\gamma_m} \int_0^{\pi} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kr\cos(\theta - \psi_m)} \cos n\theta \mathrm{d}\theta \tag{3.30}$$

Here we have introduced the so-called scattering angles ψ_m which are defined in Appendix D. Clearly,

$$\tau_{-n} = (-1)^n \tau_n \tag{3.31}$$

which when combined with (3.11) shows that $\tau_n = \sigma_n$ in this case.
Combining (3.12) and (3.31) shows that

$$2\sigma_n^{\mathcal{J}} = \tau_n + (-1)^n \overline{\tau_n} \tag{3.32}$$

and it follows from (3.29), utilizing the periodicity of the integrand, that only those terms in the sum for which γ_m is imaginary will contribute to $\sigma_n^{\mathcal{J}}$. We can then show, using [34, eqns. 3.715(13), (18)], that

$$\sigma_n^{\mathcal{J}} = -\delta_{n0} + \frac{2\mathrm{i}^n}{ka} \sum_{|\tilde{\beta}_m| < k} \frac{\cos n\psi_m}{\sin \psi_m} \tag{3.33}$$

Unfortunately, the representation (3.30) does not seem to lead easily to a useful series representation for $\sigma_n^{\mathcal{Y}}$. An alternative derivation of (3.33) is given in [79], where complicated recurrence relations for $\sigma_n^{\mathcal{Y}}$ are also derived.
A series representation for τ_0 can be derived as follows. From (3.1), taking the limit as $kr \to 0$ directly, we have

$$\tau_0 = \lim_{kr \to 0} \left(-\frac{2\mathrm{i}}{ka} \sum_{m \in \mathbb{Z}} \frac{1}{\gamma_m} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\beta}_m r \cos\theta} \mathrm{e}^{-k\gamma_m r |\sin\theta|} - \mathrm{H}_0(kr) \right) \tag{3.34}$$

for any θ. Setting $\theta = 0$ leads to

$$\tau_0 = -\frac{2\mathrm{i}}{ka\gamma_0} - {\sum_{m \in \mathbb{Z}}}' \left(\frac{2\mathrm{i}}{ka\gamma_m} - \frac{\mathrm{i}}{|m|\pi} \right) - \lim_{kr \to 0} \left({\sum_{m \in \mathbb{Z}}}' \frac{\mathrm{i}}{|m|\pi} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\beta}_m r} + \mathrm{H}_0(kr) \right) \tag{3.35}$$

where we have used the asymptotic form of γ_m given by (D.6) and (D.7). Now,

$${\sum_{m \in \mathbb{Z}}}' \frac{\mathrm{i}}{|m|\pi} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\beta}_m r} = \frac{2\mathrm{i}}{\pi} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta r} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(2\pi m r/a)}{m} = -\frac{2\mathrm{i}}{\pi} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta r} \ln(2 \sin \pi r/a) \tag{3.36}$$

using (E.1). Hence, since $\mathrm{H}_0(kr) \sim 1 + \frac{2\mathrm{i}}{\pi}(C + \ln(kr/2))$ as $kr \to 0$ (C is Euler's constant) [1, eqns. 9.1.12, 9.1.13], we have

$$\tau_0 = -1 - \frac{2\mathrm{i}}{\pi}\left(C + \ln\frac{ka}{4\pi}\right) + \frac{2}{ka\sin\psi_0} + {\sum_{m\in\mathbb{Z}}}'\left(\frac{2}{ka\sin\psi_m} + \frac{\mathrm{i}}{\pi|m|}\right) \tag{3.37}$$

This expression for τ_0 is a compact form of [34, eqns. 8.522(1), (3)].

For $n > 0$ it is much more difficult to obtain a spectral representation for τ_n. However, in a remarkable paper published in 1961 Twersky [109] did just that. We will not reproduce his analysis here (the method is also described in [45]), but note that crucial to his derivation is the following result from the theory of Euler-Maclaurin summation:

$$\lim_{\delta\to 0^+}\left[\sum_{s=0}^{\infty}(s+x)^n\mathrm{e}^{-(s+x)\delta} - \int_0^{\infty} s^n\mathrm{e}^{-s\delta}\mathrm{d}s\right] = -\frac{\mathrm{B}_{n+1}(x)}{n+1} \tag{3.38}$$

where $\mathrm{B}_j(\cdot)$ is a Bernoulli polynomial, which does not appear to be well known but was given by Nørlund in 1924 [92]. In our notation, Twersky's result can be written

$$\begin{aligned}\tau_n =& \frac{2\mathrm{i}^n}{ka}\sum_{s\in\mathbb{Z}}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\,\mathrm{sgn}(s)\psi_s}}{\sin\psi_s} + \frac{2\mathrm{i}^{n+1}}{n\pi}\cos\frac{n\pi}{2} \\ &+ \frac{\mathrm{i}^{n+1}}{\pi}\sum_{j=0}^{[(n-1)/2]}(-1)^j\frac{(n-j-1)!}{j!(n-2j)!}\left(\frac{4\pi}{ka}\right)^{n-2j}\mathrm{B}_{n-2j}(\beta a/2\pi), \quad n>0\end{aligned} \tag{3.39}$$

where we have adopted the convention that $\mathrm{sgn}(0) = +1$. Significant simplifications occur when n is odd in the special cases $\beta a = 0$ and $\beta a = \pi$, since $\mathrm{B}_1(0) = -1/2$, $\mathrm{B}_{2m+1}(0) = 0$ for $m > 0$ and $\mathrm{B}_{2m+1}(1/2) = 0$ for $m \geq 0$. The infinite sum in (3.39) converges like $|s|^{-n-1}$, though it is easily accelerated [53].

3.4. Reduction in Lattice Dimension.

It is clearly possible, formally, to treat a two-dimensional sum of phased sources as an infinite sum of one-dimensional sums. Without loss of generality, we choose x - and y-axes so that $\mathbf{a}_1 = a_1\mathbf{i}$ and the component of $\mathbf{a}_2$ in the $\mathbf{j}$-direction is positive. Clearly, we have a choice as to which lattice vector to denote as $\mathbf{a}_1$; the most sensible choice will become clear in due course. It will be helpful to set $\boldsymbol{\beta} = \xi_1\mathbf{i} + \xi_2\mathbf{j}$, $\mathbf{a}_2 = \eta_1\mathbf{i} + \eta_2\mathbf{j}$ $(\eta_2 > 0)$, and $\mathbf{R}_{mn} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 = (ma_1 + n\eta_1)\,\mathbf{i} + n\eta_2\mathbf{j}$. In order to perform the computations below we assume that k has a small positive imaginary part ε so as to ensure convergence of various sums; at the end we take the limit as $\varepsilon \to 0$. Then, using the superscript (d, d_Λ) to show the dimensions of the lattice and underlying space,

$$\sigma_q^{(2,2)}(\boldsymbol{\beta}) = \sigma_q^{(2,1)}(\xi_1\mathbf{i}) + {\sum_{n\in\mathbb{Z}}}'\mathrm{e}^{\mathrm{i}n(\xi_1\eta_1+\xi_2\eta_2)}\sum_{m\in\mathbb{Z}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\xi_1 a_1}\mathcal{H}_q(\mathbf{R}_{mn}) \tag{3.40}$$

If we insert the integral representation (B.10) into (3.40) and use the Poisson summation formula (1.9), the sum over m becomes

$$\begin{aligned}&\frac{(-\mathrm{i})^{q+1}}{\pi}\sum_{m\in\mathbb{Z}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{-k\gamma(t)|n|\eta_2}}{\gamma(t)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}ma_1(kt+\xi_1)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kn\eta_1 t}(t-\gamma(t))^{q\,\mathrm{sgn}(n)}\mathrm{d}t \\ &\quad= \frac{2(-\mathrm{i})^{q+1}}{ka_1}\sum_{m\in\mathbb{Z}}\frac{\mathrm{e}^{-k\gamma_m|n|\eta_2}}{\gamma_m}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\eta_1\xi_{1m}}\left(-\frac{\xi_{1m}}{k} - \gamma_m\right)^{q\,\mathrm{sgn}(n)}\end{aligned}$$

where

$$\xi_{1m} = \xi_1 + \frac{2m\pi}{a_1}, \quad \gamma_m = \sqrt{(\xi_{1m}^2/k^2) - 1} \tag{3.41}$$

The summations over n and m in (3.40) are now interchanged and the sum over n can be written as two geometric series which can easily be evaluated. If we introduce the scattering angles χ_m defined by $\cos\chi_m = \xi_{1m}/k$ as in Appendix D (ξ_1 playing the role of β and χ_m that of ψ_m), then (3.40) can be reduced to

$$\sigma_q^{(2,2)}(\boldsymbol{\beta}) = \sigma_q^{(2,1)}(\xi_1\mathbf{i}) - \frac{2\mathrm{i}^{q+1}}{ka_1}\sum_{m\in\mathbb{Z}}\frac{1}{\gamma_m}\left(\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}q\chi_m}}{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}w_m}\mathrm{e}^{k\gamma_m\eta_2}-1} + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}q\chi_m}}{\mathrm{e}^{\mathrm{i}w_m}\mathrm{e}^{k\gamma_m\eta_2}-1}\right) \tag{3.42}$$

where $w_m = \xi_2\eta_2 - 2m\pi\eta_1/a_1$.

The difference between the two- and one-dimensional lattice sums in (3.42) is an exponentially convergent series whose terms decay like $m^{q-1}\exp(-2|m|\pi\eta_2/a_1)$ as $|m|\to\infty$ (see (D.5), (D.6), and (D.7)). Hence the choice of which lattice vector to align with the x-axis should be made so as to maximize the quantity η_2/a_1. Calculations based on the reduction described above are reported in [69]. A disadvantage of the reduction method is that the sums $\sigma_q^{(2,1)}(\xi_1\mathbf{i})$ on the right-hand side of (3.42) introduce singularities at $k^2 = \xi_{1m}^2$ (i.e., $\gamma_m = 0$) that are not, in general, present in $\sigma_q^{(2,2)}(\boldsymbol{\beta})$. Thus, in any practical implementation, one needs first to extract the equal and opposite singularities from the exponentially convergent series.

3.5. Integral Representations.

3.5.I. Case $d_\Lambda = \mathbf{I}$.

From (3.3) and (2.14) we have that, for sufficiently small r with $\mathbf{R}_n = na\mathbf{i}, \boldsymbol{\beta} = \beta\mathbf{i}(0 \le \beta a < 2\pi)$,

$$\tau_n\ \mathrm{J}_n(kr) = -\frac{\mathrm{i}}{2\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_C\left(\frac{\mathrm{e}^{k\gamma(x-a)}}{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tilde{\beta}a}-\mathrm{e}^{-k\gamma a}} + \frac{\mathrm{e}^{-k\gamma(x+a)}}{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\beta}a}-\mathrm{e}^{-k\gamma a}}\right)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kqy}}{\gamma}\mathrm{d}q\mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\theta}\mathrm{d}\theta \tag{3.43}$$

where C is a contour which is indented to pass above the poles on the negative real axis and below those on the positive real axis. To evaluate the integral over θ we note that $x = r\cos\theta, y = r\sin\theta$ and write $q = \cos\psi, 0 < \psi < \pi$, so that $\exp(\pm k\gamma x + \mathrm{i}kqy) = \exp(\mathrm{i}kr\sin(\theta \mp \psi))$. Then, if we use the Jacobi expansion (1.15) we obtain

$$\tau_n = -\frac{\mathrm{i}}{\pi}\int_C\left(\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\psi}}{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\tilde{\beta}a}-\mathrm{e}^{-k\gamma a}} + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\psi}}{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\beta}a}-\mathrm{e}^{-k\gamma a}}\right)\frac{\mathrm{e}^{-k\gamma a}}{\gamma}\mathrm{d}q \tag{3.44}$$

Equivalent integral representations can be found in [121, 54] and they have been implemented as part of an integral equation approach to the analysis of a periodic array of resonators coupled to a dielectric waveguide in [19] and in the determination of pure Rayleigh-Bloch surface waves propagating along an array of cylinders (using essentially (3.14)) in [65].

3.5.2. Case $d_\Lambda = 2$,

Rectangular Lattice. If we substitute from (2.17) into (3.3) and again use the Jacobi expansion to evaluate the resulting integrals, we find that

$$\tau_n = -\frac{\mathrm{i}}{\pi}\int_C\left([\mathcal{S}_+ + \mathrm{i}^n\mathcal{T}_-]\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\psi} + [\mathcal{S}_- + \mathrm{i}^n\mathcal{T}_+]\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\psi}\right)\frac{\mathrm{d}q}{\gamma} \tag{3.45}$$

This leads to a particularly simple expression for τ_n in the special case of a square lattice with $\boldsymbol{\beta} = 0$, which was considered in [26]. Symmetries inherent in the definition (3.4) imply that $\tau_n = 0$ in this case unless n is a multiple of 4. Hence we will write $n = 4l$. We also have $\tau_{-4l} = \tau_{4l}$ and so $\sigma_{4l}^{\mathcal{J}} = \mathrm{Re}\,\tau_{4l} = -\delta_{l0}$. From (2.18)-(2.20),

$$\mathcal{S}_+ = \mathcal{S}_- = \frac{1 - \mathrm{e}^{-k\gamma a} + 2\cos kqa}{2(\cosh k\gamma a - \cos kqa)}, \quad \mathcal{T}_+ = \mathcal{T}_- = \frac{1 + \mathrm{e}^{-k\gamma a}}{2(\cosh k\gamma a - \cos kqa)} \tag{3.46}$$

and hence (3.45) becomes

$$\begin{aligned}\tau_{4l} = \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/2} & \frac{(1 + \cos(ka\cos u))\cos 4lu \ \mathrm{d}u}{\cos(ka\sin u) - \cos(ka\cos u)} \\ & - \frac{4\mathrm{i}}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{(1 + \cos(ka\cosh v))\cosh 4lv \ \mathrm{d}v}{\cosh(ka\sinh v) - \cos(ka\cosh v)}\end{aligned} \tag{3.47}$$

having made the substitutions $q = \cos u$ and $q = \cosh v$ in the intervals $(0, 1)$ and $(1, \infty)$, respectively. To determine $\operatorname{Im} \tau_{4l}$ we need to calculate the residues at the poles on the real axis, which occur whenever $\sin u = \cos u + 2n\pi/ka, u \in (0, \pi/2)$, and this is equivalent to $u = \theta_n + \pi/4$ with

$$\sin\theta_n = n\pi\sqrt{2}/ka, \quad |n| \le N \equiv [ka/2\pi] \tag{3.48}$$

When all the results are combined, we find that

$$\begin{aligned}\tau_{4l} = -\delta_{l0} + \frac{2\mathrm{i}\sqrt{2}}{ka}(-1)^l \sum_{n=-N}^{N} & \cot\left(\frac{ka\cos\theta_n}{2\sqrt{2}} - \frac{n\pi}{2}\right) \frac{\cos 4l\theta_n}{\cos\theta_n} \\ & - \frac{4\mathrm{i}}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{(1 + \cos(ka\cosh v))\cosh 4lv \ \mathrm{d}v}{\cosh(ka\sinh v) - \cos(ka\cosh v)}\end{aligned} \tag{3.49}$$

which expresses a two-dimensional lattice sum as a finite sum plus a one-dimensional exponentially convergent integral.

3.6. Ewald Representations.

If we make the decomposition $G_\Lambda = G_\Lambda^{(1)} + G_\Lambda^{(2)}$ as in section 2.3, then (3.3) provides a natural decomposition of the lattice sums into three parts. For technical reasons we separate from $G_\Lambda^{(2)}$ the term coming from the origin in the direct lattice and write $G_\Lambda^{(2)}(\mathbf{r}) = G_0^{(2)}(r) + \widetilde{G}_\Lambda^{(2)}(\mathbf{r})$, where (see (2.21))

$$G_0^{(2)}(r) = -\frac{1}{2\pi} \int_\eta^{\infty} \mathrm{e}^{-r^2\xi^2} \mathrm{e}^{k^2/4\xi^2} \xi^{-1} \ \mathrm{d}\xi \tag{3.50}$$

This extra term, which is independent of $\boldsymbol{\beta}$, is combined with the term coming from G_0 in (3.3). Thus

$$\tau_n(\boldsymbol{\beta}) = \tau_n^{(0)} + \tau_n^{(1)}(\boldsymbol{\beta}) + \tau_n^{(2)}(\boldsymbol{\beta}) \tag{3.51}$$

where $\tau_n^{(0)}$ comes from the integrals involving G_0, and $G_0^{(2)}, \tau_n^{(1)}$ comes from the integral involving $G_\Lambda^{(1)}$, and $\tau_n^{(2)}$ comes from the integral involving $\widetilde{G}_\Lambda^{(2)}$. Each of the terms $\tau_n^{(i)}$ depends on r, though their sum does not; the limit of $\tau_n^{(i)}$ as $r \to 0$ will be denoted by $\hat{\tau}_n^{(i)}$.

The formulas given below are what might be described as the standard Ewald representation. The $d = d_\Lambda = 2$ case is treated in [88] and the $d = 2, d_\Lambda = 1$ case in [75]. Both cases are considered in [85]. Other representations based on a direct application of the method of Nijboer [83] to (3.4) with a suitable function F (see section 2.3) are of course possible, as in [67], where the $d = d_\Lambda = 2, \boldsymbol{\beta} = 0$ case is considered.

3.6.I. Determination of $\hat{\tau}_{\boldsymbol{n}}^{(\mathbf{0})}$ and $\hat{\tau}_{\boldsymbol{n}}^{(\mathbf{2})}$.

Neither $\tau_n^{(0)}$ nor $\tau_n^{(2)}$ depends explicitly on d_Λ. For sufficiently small r,

$$\tau_n^{(0)}\mathrm{J}_n(kr) = \frac{2\mathrm{i}}{\pi}\int_0^{2\pi}\left(G_0^{(2)}(r) - G_0(\mathbf{r};0)\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\theta}\mathrm{d}\theta \tag{3.52}$$

$$= \delta_{n0}\left(-\mathrm{H}_0(kr) - \frac{\mathrm{i}}{\pi}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{j!}\left(\frac{k}{2\eta}\right)^{2j}\mathrm{E}_{j+1}\left(r^2\eta^2\right)\right) \tag{3.53}$$

using (2.23). It follows from [1, eqns. 5.1.10-12, 9.1.12-13] that

$$\hat{\tau}_n^{(0)} = \delta_{n0}\left(-1 - \frac{\mathrm{i}}{\pi}\,\mathrm{Ei}\left(\frac{k^2}{4\eta^2}\right)\right) \tag{3.54}$$

Next, from (2.21) with $i = d = 2, |\mathbf{R}_m| = R_m, \arg\mathbf{R}_m = \alpha_m$,

$$\tau_n^{(2)}\mathrm{J}_n(kr) = -\frac{\mathrm{i}}{\pi^2}{\sum_{\mathbf{R}_m\in\Lambda}}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_m}\int_\eta^\infty \mathrm{e}^{k^2/4\xi^2}\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_m|^2\xi^2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\theta}\mathrm{d}\theta\frac{\mathrm{d}\xi}{\xi} \tag{3.55}$$

Taking the limit as $r \to 0$ is fairly straightforward and we find that, for $n \geq 0$,

$$\hat{\tau}_n^{(2)} = -\frac{2^{n+1}\mathrm{i}}{\pi}{\sum_{\mathbf{R}_m\in\Lambda}}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_m}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}in\alpha_m}\left(\frac{R_m}{k}\right)^n\int_\eta^\infty \mathrm{e}^{k^2/4\xi^2}\mathrm{e}^{-R_m^2\xi^2}\xi^{2n-1}\,\mathrm{d}\xi \tag{3.56}$$

with $\hat{\tau}_{-n}^{(2)} = -\overline{\hat{\tau}_n^{(2)}}$. (If $d_\Lambda = 1$, we also have $\hat{\tau}_{-n}^{(2)} = (-1)^n\hat{\tau}_n^{(2)}$.) The integral in (3.56) can be written as an infinite sum of incomplete Gamma functions if desired. It also satisfies a simple recurrence relation in n which can be used to speed up the computation of the lattice sums; see, for example, [44, Appendix 3], [31, Appendix B.5].

3.6.2. Determination of $\hat{\tau}_{\boldsymbol{n}}^{(\mathbf{1})}$ when $\boldsymbol{d_\Lambda} = \mathbf{2}$. If we substitute from (2.27) into

$$\tau_n^{(1)}\mathrm{J}_n(kr) = \frac{2\mathrm{i}}{\pi}\int_0^{2\pi} G_\Lambda^{(1)}(\mathbf{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}n\theta}\mathrm{d}\theta \tag{3.57}$$

use the Jacobi identity (1.15), and then take the limit as $r \to 0$, we obtain

$$\hat{\tau}_n^{(1)} = \frac{4\mathrm{i}^{n+1}}{\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{K}_m\in\Lambda^*}\frac{(\beta_m/k)^n}{k^2-\beta_m^2}\mathrm{e}^{\left(k^2-\beta_m^2\right)/4\eta^2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}i\phi_m} \tag{3.58}$$

3.6.3. Determination of $\hat{\tau}_n^{(\mathrm{I})}$ when $\boldsymbol{d}_\Lambda = \mathrm{I}$. This is a much more intricate calculation. If we write $|\boldsymbol{\beta}_m| = \beta_m, \arg(\boldsymbol{\beta}_m) = \phi_m (= 0 \text{ or } \pi)$, then $\boldsymbol{\beta}_m\cdot\mathbf{r} = \beta_m r\cos(\theta-\phi_m)$ and $\left|\mathbf{r}^\perp\right| = r|\sin\theta|$ and so, from (2.25), (1.15), and (3.57),

$$\tau_n^{(1)}\mathrm{J}_n(kr) = -\frac{\mathrm{i}}{2a\pi^{3/2}}\sum_{m\in\mathbb{Z}}\sum_{p\in\mathbb{Z}}\mathrm{i}^p\,\mathrm{J}_p(\beta_m r)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}p\phi_m}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{(-1)^j r^{2j}}{j!}\left(\frac{k\gamma_m}{2}\right)^{2j-1}\Gamma_{jm}I_j^{p-n} \tag{3.59}$$

where Γ_{jm} is defined in (2.26) (with $d_\mathrm{c} = 1$) and

$$I_j^s = \int_0^{2\pi}\sin^{2j}\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}s\theta}\mathrm{d}\theta = 2\int_0^{\pi}\sin^{2j}\theta\cos s\theta\mathrm{d}\theta \tag{3.60}$$

If s is odd, then $I_j^s = 0$ [34, eqn. 3.631(7)]. Hence we set $n - p = 2q$ and then note that $I_j^{2q} = 0$ if $j < |q|$[34, eqn. 3.631(12)]. Thus

$$\tau_n^{(1)} \mathrm{J}_n(kr) = -\frac{\mathrm{i}^{n+1}}{2a\pi^{3/2}} \sum_{m\in\mathbb{Z}} \sum_{q\in\mathbb{Z}} \mathrm{J}_{n-2q}(\beta_m r) \cos n\phi_m \times \sum_{j=|q|}^{\infty} \frac{(-1)^{j+q} r^{2j}}{j!} \left(\frac{k\gamma_m}{2}\right)^{2j-1} \Gamma_{jm} I_j^{2q} \tag{3.61}$$

We will assume that $n \geq 0$, the above identity showing that $\tau_{-n}^{(1)} = (-1)^n \tau_n^{(1)}$. Taking the limit as $r \to 0$ we see that the leading-order terms on the right-hand side come from values of q for which $0 \leq q \leq 2n$, with $j = q$, and hence, since $\mathrm{J}_n(kr) \sim (kr/2)^n/n$!as $r \to 0$,

$$\hat{\tau}_n^{(1)} = -\frac{\mathrm{i}^{n+1} n!}{ka\sqrt{\pi}} \sum_{m\in\mathbb{Z}} \sum_{q=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^q \left(\widetilde{\beta}_m/k\right)^{n-2q}}{q!(n-2q)!} \left(\frac{\gamma_m}{2}\right)^{2q-1} \Gamma_{qm}, \quad n \geq 0 \tag{3.62}$$

after using [34, eqn. 3.631(12)] and writing $\widetilde{\beta}_m = \beta_m \cos\phi_m \, (= \pm\beta_m)$. Alternatively, since $2^{2q} q! \sqrt{\pi} = (-1)^q \Gamma\left(\frac{1}{2} - q\right) (2q)!$,

$$\hat{\tau}_n^{(1)} = -\frac{\mathrm{i}^{n+1}}{ka} \sum_{m\in\mathbb{Z}} \frac{2}{\gamma_m} \sum_{q=0}^{[n/2]} \binom{n}{2q} \left(\widetilde{\beta}_m/k\right)^{n-2q} \frac{\gamma_m^{2q} \Gamma_{qm}}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - q\right)}, \quad n \geq 0 \tag{3.63}$$

and for $q > 0$, from [34, eqn. 8.356(5)] and the identities

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}, x\right) = \sqrt{\pi}\,\mathrm{erfc}(\sqrt{x}), \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}, -x\right) = \sqrt{\pi}\,\mathrm{erfc}(-\mathrm{i}\sqrt{x}), \quad x > 0 \tag{3.64}$$

we have

$$\frac{\Gamma_{qm}}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - q\right)} = \mathrm{erfc}\left(\frac{k\gamma_m}{2\eta}\right) - \mathrm{e}^{-k^2\gamma_m^2/4\eta^2} \sum_{s=1}^{q} \frac{(k\gamma_m/2\eta)^{1-2s}}{\Gamma\left(\frac{3}{2} - s\right)} \tag{3.65}$$

23.1.4 4. Lattice Sums in Three Dimensions.

4.I. Notation and General Properties.

Just as in the two-dimensional case, we expand $G_\Lambda(\mathbf{r}; \boldsymbol{\beta}) - G_0(\mathbf{r}; 0)$ in regular wavefunctions for small enough r:

$$G_\Lambda(\mathbf{r}; \boldsymbol{\beta}) - G_0(\mathbf{r}; 0) = -\mathrm{i}k \sum_{n,m} \tau_n^m(\boldsymbol{\beta}) \mathcal{J}_n^m(\mathbf{r}) \tag{4.1}$$

for $r < \xi \equiv \min_{\mathbf{R}_j \in \Lambda, \mathbf{R}_j \neq 0} R_j$. Note that, unlike G_Λ and G_0, and in contrast to the two-dimensional case, the lattice sums τ_n^m depend on the choice of polar axis for the spherical harmonics. It follows from (1.17) that

$$\tau_n^m(-\boldsymbol{\beta}) = (-1)^n \tau_n^m(\boldsymbol{\beta}) \tag{4.2}$$

and from (4.1), using the orthogonality of the spherical harmonics, that

$$\tau_n^m \mathrm{j}_n(kr) = \frac{\mathrm{i}}{k} \int_\Omega \left(G_\Lambda(\mathbf{r}) - G_0(\mathbf{r}; 0)\right) \overline{\mathrm{Y}_n^m(\hat{\mathbf{r}})} \mathrm{d}\Omega \tag{4.3}$$

the integral being over the unit sphere.
We also define

$$\sigma_n^m(\boldsymbol{\beta}) = \sum_{\mathbf{R}_j\in\Lambda}{}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j}\mathcal{H}_n^m\left(\mathbf{R}_j\right) = (-1)^n\sigma_n^m(-\boldsymbol{\beta}) \tag{4.4}$$

and introduce the associated $\mathcal{J}$ - and $\mathcal{Y}$-series defined by

$$\sigma_n^{m\mathcal{J}}(\boldsymbol{\beta}) = \sum_{\mathbf{R}_j\in\Lambda}{}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j}\mathcal{J}_n^m\left(\mathbf{R}_j\right), \quad \sigma_n^{m\mathcal{Y}}(\boldsymbol{\beta}) = \sum_{\mathbf{R}_j\in\Lambda}{}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j}\mathcal{Y}_n^m\left(\mathbf{R}_j\right) \tag{4.5}$$

so that $\sigma_n^m = \sigma_n^{m\mathcal{J}} + \mathrm{i}\sigma_n^{m\mathcal{Y}}$. Note that, using (A.11),

$$\sigma_n^m \pm (-1)^{n+m}\overline{\sigma_n^{-m}} = \sum_{\mathbf{R}_j\in\Lambda}{}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j}\left(\mathrm{h}_n\left(kR_j\right) \pm \overline{\mathrm{h}_n\left(kR_j\right)}\right)\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\mathbf{R}}_j\right) \tag{4.6}$$

Hence

$$2\sigma_n^{m\mathcal{J}} = \sigma_n^m + (-1)^{n+m}\overline{\sigma_n^{-m}}, \quad 2\mathrm{i}\sigma_n^{m\mathcal{Y}} = \sigma_n^m - (-1)^{n+m}\overline{\sigma_n^{-m}} \tag{4.7}$$

It follows from (4.1), (C.2), and (C.5) that, for $r < \xi$,

$$\sum_{n,m}\tau_n^m(\boldsymbol{\beta})\mathcal{J}_n^m(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sum_{\mathbf{R}_j\in\Lambda}{}' \mathcal{H}_0^0\left(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j} \tag{4.8}$$

$$= \sum_{\mathbf{R}_j\in\Lambda}{}' \sum_{n,m}(-1)^m\mathcal{H}_n^{-m}\left(\mathbf{R}_j\right)\mathcal{J}_n^m(\mathbf{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j} \tag{4.9}$$

Hence

$$\tau_n^m = (-1)^m\sigma_n^{-m} \tag{4.10}$$

and

$$2\sigma_n^{m\mathcal{J}} = (-1)^m\tau_n^{-m} + (-1)^n\overline{\tau_n^m}, \quad 2\mathrm{i}\sigma_n^{m\mathcal{Y}} = (-1)^m\tau_n^{-m} - (-1)^n\overline{\tau_n^m} \tag{4.11}$$

If $d_\Lambda = 1$ or 2 and we choose coordinates such that the lattice lies in the plane $\theta = \pi/2$, then for any lattice vector $\mathbf{R}_j, \mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\mathbf{R}}_j\right) = 0$ if $n+m$ is odd (see (A.6)), and so we have

$$\sigma_n^m = \tau_n^m = 0 \quad \text{if} \quad n+m \text{ odd} \tag{4.12}$$

On the other hand, if $d_\Lambda = 1$, we can choose the lattice to be the axis of the spherical coordinate system so that on the lattice, $\theta = 0$ or π. In that case $\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\mathbf{R}}_j\right) = 0$ unless $m = 0$ (see (A.5)) and so

$$\sigma_n^m = \tau_n^m = 0 \quad \text{if} \quad m \neq 0 \tag{4.13}$$

4.2. Dual Representations when $\boldsymbol{d}_\Lambda = 3$. We follow the same procedure as in the two-dimensional case. From (2.8), (4.3), (1.18), (4.10), and (A.11) we have, with $\boldsymbol{\beta}_j = \beta_j\hat{\boldsymbol{\beta}}_j$ for $r < \xi$, provided $k \neq \beta_j$ for any j,

$$\sigma_n^m\mathrm{j}_n(kr) = \frac{4\pi\mathrm{i}^{n+1}}{k\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{K}_j\in\Lambda^*}\frac{\mathrm{j}_n\left(\beta_j r\right)\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\boldsymbol{\beta}}_j\right)}{k^2-\beta_j^2} - \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\mathrm{h}_0(kr)\delta_{n0}\delta_{m0} \tag{4.14}$$

We can then deduce that

$$\overline{\sigma_n^m} = -\frac{1}{\sqrt{\pi}}\delta_{n0}\delta_{m0} - (-1)^{m+n}\sigma_n^{-m} \tag{4.15}$$

and hence, from (4.7), that

$$\sigma_n^{m\mathcal{J}} = -\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\delta_{n0}\delta_{m0} \tag{4.16}$$

The identity (4.14) then becomes

$$\sigma_n^{m\mathcal{Y}}\mathrm{j}_n(kr) = \frac{4\pi\mathrm{i}^n}{k\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{K}_j\in\Lambda^*}\frac{\mathrm{j}_n\left(\beta_j r\right)\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\boldsymbol{\beta}}_j\right)}{k^2-\beta_j^2} - \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\mathrm{y}_0(kr)\delta_{n0}\delta_{m0} \tag{4.17}$$

The terms in the (three-dimensional) sum decay like j^{-3}, and so the convergence is only conditional. For $n \geq 0$, the series can be accelerated by repeated application of (3.19) (after replacing ν by $n+1/2$). Thus we begin with (4.17) multiplied by r^{n+1}. We multiply this by r and integrate over $(0,\eta), \eta < \xi$, then replace η by r and repeat the process L times, replacing η by ξ at the end. The result is

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\delta_{n0}\delta_{m0}\left[\mathrm{y}_L(k\xi) + \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sum_{l=1}^{L}\left(\frac{k\xi}{2}\right)^{L-2l-1}\frac{\Gamma\left(l+\frac{1}{2}\right)}{(L-l)!}\right] + \mathrm{j}_{n+L}(k\xi)\sigma_n^{m\mathcal{Y}} \\ = \frac{4\pi\mathrm{i}^n}{k\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{K}_j\in\Lambda^*}\left(\frac{k}{\beta_j}\right)^L\frac{\mathrm{j}_{n+L}\left(\beta_j\xi\right)}{k^2-\beta_j^2}\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\boldsymbol{\beta}}_j\right), \quad n \geq 0\end{aligned} \tag{4.18}$$

The terms in the sum on the right now decay like j^{-L-3}. Increasing L thus improves the convergence rate but, as in the equivalent expression for the two-dimensional case (3.20), too large values of L result in numerical instability, particularly for small k [80].

The identity (4.16) was derived under the assumption that $k \neq \beta_j$ for any j. To see what happens if this condition is not satisfied, we follow the same approach as for the $d = d_\Lambda = 2$ case in section 3.2. Beginning with the Poisson summation formula (1.9), using the identity (1.18), the polar representation of the delta function [3, section 1.4.1], then multiplying by $\mathrm{Y}_n^m(\hat{\mathbf{k}})$ and integrating over the unit sphere yields

$$\sum_{\mathbf{R}_j\in\Lambda}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j}\mathrm{j}_n\left(kR_j\right)\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\mathbf{R}}_j\right) = \frac{2\pi^2\mathrm{i}^n}{k^2\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{K}_j\in\Lambda^*}\delta\left(k-\beta_j\right)\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\boldsymbol{\beta}}_j\right) \tag{4.19}$$

from which

$$\sigma_n^{m\mathcal{J}} = -\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\delta_{n0}\delta_{n0} + \frac{2\pi^2\mathrm{i}^n}{k^2\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{K}_j\in\Lambda^*}\delta\left(k-\beta_j\right)\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\boldsymbol{\beta}}_j\right) \tag{4.20}$$

This shows that the correct interpretation of $\sigma_n^{m\mathcal{J}}$ near points at which $k = \beta_j$ is as a generalized function.

This representation for $\sigma_n^{m\mathcal{J}}$ can be used to derive identities relating sums over direct and reciprocal three-dimensional lattices. No general investigation of what can be achieved in this way appears to have been carried out. Here we just give one example, analogous to that given for the two-dimensional case. Thus, if we start from (4.19), multiply by $k^{n-\nu+2}\mathrm{j}_\nu(kb)$, where we assume that $b > 0$ and $b \neq R_j$ for any j, and integrate over $(0,\infty)$, we see, using [34, eqns. 6.561(14), 6.575(1)], that

$$b^{2\nu-2} + \sum_{\substack{\mathbf{R}_j\in\Lambda \\ R_j<b}}{}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j}\left(b^2-R_j^2\right)^{\nu-1} = \frac{(2b)^{\nu+1}\pi\Gamma(\nu)}{\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{K}_j\in\Lambda^*}\frac{\mathrm{j}_\nu\left(\beta_j b\right)}{\beta_j^\nu}, \quad \nu > 1 \tag{4.21}$$

and for $\nu > n \geq 1$,

$$\sum_{\substack{\mathbf{R}_j\in\Lambda\\ R_j<b}}{}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j}\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\mathbf{R}}_j\right)\left(b^2-R_j^2\right)^{\nu-n-1}R_j^n=\frac{(2b)^{\nu+1}\pi\mathrm{i}^n\Gamma(\nu-n)}{2^n\mathcal{A}}\sum_{\mathbf{K}_j\in\Lambda^*}\frac{\mathrm{j}_\nu\left(\beta_j b\right)}{\beta_j^{\nu-n}}\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\boldsymbol{\beta}}_j\right) \tag{4.22}$$

When $\boldsymbol{\beta}=0$ and we consider a square array, the identity (4.21) is a special case of equation (1.8) of [74]. As in the equivalent two-dimensional formulas (3.26) and (3.27), it is not clear how these identities should be interpreted in cases where the sums on the right-hand side do not converge absolutely.

4.3. Dual Representations when $\boldsymbol{d_\Lambda}=2$. If we substitute from (2.9) into (4.3) and assume that the lattice Λ is in the (x,y)-plane, we obtain, provided $k\neq\beta_\mu$ for any μ,

$$\tau_n^m\mathrm{j}_n(kr)=-\frac{\delta_{n0}\delta_{m0}}{\sqrt{4\pi}}\mathrm{h}_0(kr)-\frac{\mathrm{i}(-1)^m\lambda_{nm}}{2k^2\mathcal{A}} \tag{4.23}$$
$$\times\sum_{\mathbf{K}_\mu\in\Lambda^*}\frac{1}{\gamma_\mu}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta_\mu r\sin\theta\cos(\phi-\phi_\mu)}\mathrm{e}^{-k\gamma_\mu r|\cos\theta|}\mathrm{P}_n^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$$

where we have written $\boldsymbol{\beta}_\mu=\beta_\mu\cos\phi_\mu\mathbf{i}+\beta_\mu\sin\phi_\mu\mathbf{j}$ and λ_{nm} is defined in (A.9). We can assume that $n+m$ is even since $\tau_n^m=0$ if $n+m$ is odd; see (4.12). In the ϕ-integral we make the substitution $u=\phi-\phi_\mu$ and use [1, eqn. 9.1.21] to obtain

$$\tau_n^m\mathrm{j}_n(kr)=-\frac{\delta_{n0}\delta_{m0}}{\sqrt{4\pi}}\mathrm{h}_0(kr)+\frac{2\pi(-\mathrm{i})^{m+1}\lambda_{nm}}{k^2\mathcal{A}} \tag{4.24}$$
$$\times\sum_{\mathbf{K}_\mu\in\Lambda^*}\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi_\mu}}{\gamma_\mu}\int_0^1\mathrm{e}^{-k\gamma_\mu rt}\mathrm{P}_n^m(t)\mathrm{J}_m\left(\beta_\mu r\sqrt{1-t^2}\right)\mathrm{d}t,\quad n+m\text{ even}.$$

If we construct the combination $\tau_n^{-m}+\overline{\tau_n^m}$, only those terms in the sum for which γ_μ is imaginary will contribute. Moreover, from (4.11), $2\sigma_n^{m\mathcal{J}}=(-1)^m\left(\tau_n^{-m}+\overline{\tau_n^m}\right)$. Hence, writing $\beta_\mu=k\sin\chi_\mu,\gamma_\mu=-\mathrm{i}\cos\chi_\mu,0<\chi_\mu<\pi/2$, and using (B.12) we obtain

$$\sigma_n^{m\mathcal{J}}=-\frac{\delta_{n0}\delta_{m0}}{\sqrt{4\pi}}+\frac{2\pi\mathrm{i}^n}{k^2\mathcal{A}}\sum_{\beta_\mu<k}\frac{\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\boldsymbol{\zeta}}_\mu\right)}{\cos\chi_\mu},\quad n+m\text{ even} \tag{4.25}$$

where $\hat{\boldsymbol{\zeta}}_\mu=\sin\chi_\mu\hat{\boldsymbol{\beta}}_\mu+\cos\chi_\mu\mathbf{k}$. This formula is given for the case of a rectangular lattice in [112]. We have not been able to construct a spectral series for $\sigma_n^{m\mathcal{Y}}$ analogous to the Twersky representation for the $d=2,d_\Lambda=1$ case.

4.4. Dual Representations when $\boldsymbol{d_\Lambda}=\mathbf{I}$. If we align the lattice with the z-axis of our spherical coordinate system, we have $\sigma_n^m=\tau_n^m=0$ unless $m=0$. From (4.10) we also see that $\sigma_n^0=\tau_n^0$. Hence, substituting (2.10) into (4.3) gives, for $0<r<a$, provided $k\neq\beta_s$ for any s,

$$\sigma_n^0\mathrm{j}_n(kr)=-\delta_{n0}\frac{\mathrm{h}_0(kr)}{\sqrt{4\pi}}-\frac{\mathrm{i}\lambda_{n0}}{ka}\sum_{s\in\mathbb{Z}}\int_{-1}^1\mathrm{e}^{\mathrm{i}\tilde{\beta}_s rt}\ \mathrm{K}_0\left(k\gamma_s r\sqrt{1-t^2}\right)\mathrm{P}_n(t)\mathrm{d}t \tag{4.26}$$

where we have used the fact that $\int_{-1}^1\mathrm{P}_n(t)\mathrm{d}t=2\delta_{n0}$. Since $\mathrm{P}_n(-t)=(-1)^n\mathrm{P}_n(t)$, we see that if n is even,

$$\sigma_n^0\mathrm{j}_n(kr)=-\delta_{n0}\frac{\mathrm{h}_0(kr)}{\sqrt{4\pi}}-\frac{2\mathrm{i}\lambda_{n0}}{ka}\sum_{s\in\mathbb{Z}}\int_0^1\cos\left(\widetilde{\beta}_s rt\right)\mathrm{K}_0\left(k\gamma_s r\sqrt{1-t^2}\right)\mathrm{P}_n(t)\mathrm{d}t \tag{4.27}$$

whereas if n is odd, $\cos\left(\widetilde{\beta}_s rt\right)$ must be replaced by $\mathrm{i}\sin\left(\widetilde{\beta}_s rt\right)$ in the above expression. Here $\widetilde{\beta}_s = \beta + 2s\pi/a, s \in \mathbb{Z}$, as in Appendix D.

From (4.11) we have

$$2\sigma_n^{0\mathcal{J}}\mathrm{j}_n(kr) = -\delta_{n0}\tfrac{\mathrm{j}_0(kr)}{\sqrt{\pi}} - \tfrac{\mathrm{i}\lambda_{n0}}{ka}\sum_{|\widetilde{\beta}_s|<k}\int_{-1}^{1}\left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\widetilde{\beta}_s rt}\,\mathrm{K}_0\left(k\gamma_s r\sqrt{1-t^2}\right)\right.$$
$$\left.-(-1)^n\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\widetilde{\beta}_s rt}\,\mathrm{K}_0\left(k\overline{\gamma_s} r\sqrt{1-t^2}\right)\right)\mathrm{P}_n(t)\mathrm{d}t \tag{4.28}$$

the sum only including those values of s for which γ_s is imaginary, since otherwise the integrand is an odd function. If we write $\gamma_s = -\mathrm{i}\sin\psi_s$, we obtain, using [1, eqn. 9.6.4] and (B.12),

$$\sigma_n^{0\mathcal{J}} = -\frac{\delta_{n0}}{\sqrt{4\pi}} + \frac{\pi\mathrm{i}^n\lambda_{n0}}{ka}\sum_{|\widetilde{\beta}_s|<k}\mathrm{P}_n\left(\cos\psi_s\right) \tag{4.29}$$

The same formula is derived, by a completely different method, in [111]. Yet another derivation starts from the observation that, from (4.5) and (A.5),

$$\sigma_n^{0\mathcal{J}} = \lambda_{n0}{\sum_{j\in\mathbb{Z}}}'\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta aj}\mathrm{j}_n(kaj) \tag{4.30}$$

We then take the identity

$$\frac{(ka)^n}{(2n+1)!!} + {\sum_{j\in\mathbb{Z}}}'\frac{\mathrm{j}_n(ka|j|)}{|j|^n}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta aj} = \frac{\pi a^n}{2^n n! k^{n+1}a}\sum_{|\widetilde{\beta}_s|<k}\left(k^2-\widetilde{\beta}_s^2\right)^n \tag{4.31}$$

which is a special case of a more general formula given in [87], and differentiate it n times with respect to β; see [57] for the details.

We can also derive rapidly converging $\mathcal{Y}$-series. If we write the spherical Bessel functions y_n as finite sums using [1, eqn. 10.1.16], we can show that

$$\sigma_n^{0\mathcal{Y}} = -\lambda_{n0}(-\mathrm{i})^n\sum_{s=0}^{n}\frac{c_{ns}\Omega_s}{(ka)^{s+1}}\left[\mathrm{Cl}_{s+1}(ka+\beta a) + (-1)^n\mathrm{Cl}_{s+1}(ka-\beta a)\right] \tag{4.32}$$

where

$$c_{ns} = \frac{(n+s)!}{2^s s!(n-s)!}, \quad \Omega_s = \begin{cases}\mathrm{i}^s, & s \text{ even}\\ \mathrm{i}^{s+1}, & s \text{ odd}\end{cases} \tag{4.33}$$

and $\mathrm{Cl}_s(\cdot)$ are the Clausen functions

$$\mathrm{Cl}_{2m}(x) = \sum_{j=1}^{\infty}\frac{\sin jx}{j^{2m}}, \quad \mathrm{Cl}_{2m+1}(x) = \sum_{j=1}^{\infty}\frac{\cos jx}{j^{2m+1}} \tag{4.34}$$

Exponentially convergent series representations for these functions are given in Appendix E.

The lattice sum σ_0^0 has a particularly simple representation:

$$\sigma_0^0 = \frac{1}{ka\sqrt{4\pi}}(M\pi - ka + \mathrm{i}\log[2|\cos\beta a - \cos ka|]) \tag{4.35}$$

where M is the number of integers p for which $\left|\widetilde{\beta}_p\right| < k$, which corresponds to the number of scattered modes in a diffraction problem. The formula (4.35) is given in [111] for the case when $\beta < k$.

4.5. Reduction in Lattice Dimension. Sums over a three-dimensional lattice can be written as an infinite sum of two-dimensional sums, and these can in turn be written in terms of

one-dimensional sums. As in the two-dimensional case, these reductions introduce equal and opposite singularities into the representations which need to be removed in any practical implementation. For the $(3,3) \mapsto (3,2)$ reduction this is straightforward. For the $(3,2) \mapsto (3,1)$ reduction it is more involved; the details are given in [57].

4.5.I. Case $\boldsymbol{d}_{\boldsymbol{\Lambda}} = 3$. We take $\mathbf{a}_1$ and $\mathbf{a}_2$ to lie in the (x,y)-plane. Thus we write $\mathbf{a}_1 = \eta_{11}\mathbf{i} + \eta_{12}\mathbf{j}, \mathbf{a}_2 = \eta_{21}\mathbf{i} + \eta_{22}\mathbf{j}, \mathbf{a}_3 = \eta_{31}\mathbf{i} + \eta_{32}\mathbf{j} + \eta_{33}\mathbf{k}$, with $\eta_{33} > 0$. We set $\boldsymbol{\beta} = \xi_1\mathbf{i} + \xi_2\mathbf{j} + \xi_3\mathbf{k}$ and denote the projection of this vector onto the (x,y)-plane by $\boldsymbol{\beta}^b$. Similarly, we have $\mathbf{R}_{pqr} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 + r\mathbf{a}_3$ with $\mathbf{R}^b_{pq} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2$. The vectors $\mathbf{a}_1$ and $\mathbf{a}_2$ define a lattice in the (x,y)-plane with the area of a unit cell being $\mathcal{A}^b$ and we can define reciprocal lattice vectors $\mathbf{b}^b_1, \mathbf{b}^b_2$ in the usual way. In order to perform the computations below we assume that k has a small positive imaginary part ε so as to ensure convergence of various sums; at the end we take the limit as $\varepsilon \to 0$. Then, from (4.4), using the superscript (d, d_Λ) to show the dimensions of the lattice and underlying space,

$$\sigma_n^{m(3,3)}(\boldsymbol{\beta}) = \sigma_n^{m(3,2)}\left(\boldsymbol{\beta}^{\mathrm{b}}\right) + \sum_{r\in\mathbb{Z}}{}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}r\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{a}_3} \sum_{p\in\mathbb{Z}}\sum_{q\in\mathbb{Z}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}^{\mathrm{b}}_{pq}} \mathcal{H}_n^m\left(\mathbf{R}_{pqr}\right) \tag{4.36}$$

We will assume that $0 \le m \le n$, otherwise we first use (4.15). If we insert the integral representation (B.11) into (4.36), the double sum over p and q becomes

$$\begin{aligned}
&(-1)^m \lambda_{nm} \sum_{p\in\mathbb{Z}}\sum_{q\in\mathbb{Z}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}^{\mathrm{b}}_{pq}} \mathrm{h}_n\left(kR_{pqr}\right) \mathrm{P}_n^m\left(\cos\theta_{pqr}\right) \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi_{pqr}} \\
&= \frac{2\pi\lambda_{nm}}{\mathrm{i}^{n+1}k^2\mathcal{A}^{\mathrm{b}}} (\operatorname{sgn} r)^{n-m} \sum_{p\in\mathbb{Z}}\sum_{q\in\mathbb{Z}} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\alpha^{\mathrm{b}}_{pq}}}{\gamma_{pq}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}r\boldsymbol{\beta}^b_{pq}\cdot\mathbf{a}_3} \mathrm{e}^{-k\gamma_{pq}|r|\eta_{33}} \mathrm{P}_n^m\left(\mathrm{i}\gamma_{pq}\right)
\end{aligned} \tag{4.37}$$

in which

$$\boldsymbol{\beta}^b_{pq} = \boldsymbol{\beta}^b + 2\pi\left(p\mathbf{b}^b_1 + q\mathbf{b}^b_2\right), \quad \beta^b_{pq} = \left|\boldsymbol{\beta}^b_{pq}\right|, \quad \alpha^b_{pq} = \arg\boldsymbol{\beta}^b_{pq}, \quad \gamma_{pq} = \gamma\left(\beta^b_{pq}/k\right)$$

and we have used the Poisson summation formula (1.9). Substituting this back into (4.36), reversing the order of summation, and evaluating the resulting geometric series leads to

$$\sigma_n^{m(3,3)}(\boldsymbol{\beta}) = \sigma_n^{m(3,2)}\left(\boldsymbol{\beta}^b\right) + \frac{2\pi\lambda_{nm}}{\mathrm{i}^{n+1}k^2\mathcal{A}^b} \times \sum_{p\in\mathbb{Z}}\sum_{q\in\mathbb{Z}} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\alpha^b_{pq}}}{\gamma_{pq}} \mathrm{P}_n^m\left(\mathrm{i}\gamma_{pq}\right) \left(\frac{1}{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}w_{pq}}\mathrm{e}^{k\gamma_{pq}\eta_{33}} - 1} + \frac{(-1)^{n-m}}{\mathrm{e}^{\mathrm{i}w_{pq}}\mathrm{e}^{k\gamma_{pq}\eta_{33}} - 1}\right), \tag{4.39}$$

where we have written

$$w_{pq} = \left(\boldsymbol{\beta} - \boldsymbol{\beta}^b_{pq}\right)\cdot\mathbf{a}_3 = \xi_3\eta_{33} - 2\pi\left(p\mathbf{b}^{\mathbf{b}}_1 + q\mathbf{b}^{\mathbf{b}}_2\right)\cdot\left(\eta_{31}\mathbf{i} + \eta_{32}\mathbf{j}\right) \tag{4.40}$$

This is a minor generalization of an equivalent result derived in [29] for the case $\eta_{31} = \eta_{32} = 0$. The idea of using a lattice reduction of this type in reverse (to compute the $(3,2)$ sum given the $(3,3)$ sum) was explored with regard to the computation of G_Λ in [97].

4.5.2. Case $\boldsymbol{d}_\Lambda = \mathbf{2}$. Here we choose to make the polar axis of the spherical coordinate system parallel to one of the lattice vectors so that the reduced one-dimensional lattice sum corresponds to that derived in section 4.4. Hence the lattice vectors are $\mathbf{a}_1 = a_1\mathbf{k}$ and $\mathbf{a}_2 = \eta_1\mathbf{k} + \eta_2\mathbf{jj}$, with $\eta_2 > 0$. The reciprocal lattice vectors are then $\mathbf{b}_1 = (1/a_1\eta_2)(\eta_2\mathbf{k} - \eta_1\mathbf{j})$ and $\mathbf{b}_2 = (1/\eta_2)\,\mathbf{j}$. We set $\boldsymbol{\beta} = \xi_1\mathbf{k} + \xi_2\mathbf{j}$ and we have $\mathbf{R}_{pq} = (pa_1 + q\eta_1)\,\mathbf{k} + q\eta_2\mathbf{j}$. Then, from (4.4),

$$\sigma_n^{m(3,2)}(\boldsymbol{\beta}) = \sigma_n^{m(3,1)}\left(\xi_1\mathbf{k}\right) + \sum_{q\in\mathbb{Z}}{}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}q(\xi_1\eta_1 + \xi_2\eta_2)} \sum_{p\in\mathbb{Z}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}p\xi_1 a_1} \mathcal{H}_n^m\left(\mathbf{R}_{pq}\right) \tag{4.41}$$

If we insert the integral representation (B.13) into (4.41) and use the Poisson summation formula (1.10) on the sum over p, we obtain

$$\sigma_n^{m(3,2)}(\boldsymbol{\beta}) = \sigma_n^{m(3,1)}(\xi_1\mathbf{k}) - \frac{2\mathrm{i}^{n+m+1}}{ka_1}\lambda_{nm}\sum_{p\in\mathbb{Z}}\mathrm{P}_n^m(\xi_{1p}/k) \times\sum_{q=1}^{\infty}\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}qw_p}+(-1)^m\mathrm{e}^{-\mathrm{i}qw_p}\right]\mathrm{K}_m(k\eta_2 q\gamma_p) \tag{4.42}$$

where $\xi_{1p}=\xi_1+2p\pi/a_1$, $\gamma_p=\gamma(\xi_{1p}/k)$, and $w_p=\xi_2\eta_2-2p\pi\eta_1/a_1$. The reduction (4.42) is equivalent to that carried out in [112, section 2B] for the rectangular lattice. If we separate the contributions from those p for which γ_p is imaginary and those for which it is real (corresponding in a scattering problem to propagating and evanescent modes, respectively), we have

$$\sigma_n^{m(3,2)}(\boldsymbol{\beta}) = \sigma_n^{m(3,1)}(\xi_1\mathbf{k}) + \mathrm{H}_n^m + \mathrm{K}_n^m \tag{4.43}$$

where

$$\mathrm{H}_n^m = \frac{\pi\mathrm{i}^{\mathrm{i}-m}}{ka_1}\sum_{|\xi_{1p}|<k}\mathrm{Y}_n^m(\zeta_p)\sum_{q=1}^{\infty}\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}qw_p}+(-1)^m\mathrm{e}^{-\mathrm{i}qw_p}\right]\mathrm{H}_m(k\eta_2 q\sin\psi_p) \tag{4.44}$$

with $\boldsymbol{\zeta}_p=\sin\psi_p\mathbf{j}+\cos\psi_p\mathbf{k}$ and ψ_p defined as in Appendix D, and

$$\mathrm{K}_n^m = -\frac{2\mathrm{i}^{n+m+1}}{ka_1}\lambda_{nm}\sum_{|\xi_{1p}|>k}\mathrm{P}_n^m(\xi_{1p}/k)\sum_{q=1}^{\infty}\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}qw_p}+(-1)^m\mathrm{e}^{-\mathrm{i}qw_p}\right]\mathrm{K}_m(k\eta_2 q\gamma_p) \tag{4.45}$$

Since [1, eqn. 9.7.2] $\mathrm{K}_m(x)\sim\sqrt{\pi/2x}\exp(-x)$, the sums in (4.45) decay exponentially with respect to both $|p|$ and q. The sum over q in (4.44) is a two-dimensional lattice sum ($d=2, d_\Lambda=1$) and can be evaluated using expressions derived in section 3. Equation (4.43) is simpler than an equivalent expression in terms of an infinite sum of contour integrals given in [29].

The lattice sums $\sigma_n^{m(3,2)}$ are not the same as the sums σ_n^m considered in section 4.3 due to the different orientation of the spherical coordinate system in the two cases. However, we can reconstruct one from the other using rotation matrices. From [61, App. C] it follows that

$$\sigma_{n\uparrow}^m = \sum_{\ell=-n}^{n} d_n^{m\ell}\sigma_{n\rightarrow}^{\ell} \tag{4.46}$$

where $\sigma_{n\uparrow}^m$ corresponds to the sums of section 4.3 and $\sigma_{n\rightarrow}^{\ell}$ to those treated in this section and for which the coordinate system has been rotated through an angle $-\pi/2$ about the y-axis. The elements of the (real) rotation matrix $d_n^{m\ell}$ are given explicitly by

$$d_n^{m\ell} = \frac{1}{2^n}\sum_{j=0}^{n-\ell}\frac{(-1)^j\sqrt{(n+\ell)!(n-\ell)!(n+m)!(n-m)!}}{(n-\ell-j)!(\ell-m+j)!j!(n+m-j)!} \quad \text{if both } \ell\pm m\geq 0 \tag{4.47}$$

with

$$d_n^{m\ell} = (-1)^{m+n}d_n^{\ell m}, \qquad m\pm\ell\geq 0 \tag{4.48}$$
$$= (-1)^{m+n}d_n^{-m,-\ell}, \qquad \ell\pm m\leq 0 \tag{4.49}$$
$$= d_n^{-\ell,-m}, \qquad m\pm\ell\leq 0 \tag{4.50}$$

In practical applications the use of recurrence relations to evaluate $d_n^{m\ell}$ is often advocated; see [59, 18], for example.

4.6. Ewald Representations. We proceed as in the two-dimensional case and split τ_n^m into three parts. We first separate the term in $G_\Lambda^{(2)}$ associated with the origin of the direct lattice so that $G_\Lambda^{(2)}(\mathbf{r}) = G_0^{(2)}(r) + \widetilde{G}_\Lambda^{(2)}(\mathbf{r})$ with (see (2.21))

$$G_0^{(2)}(r) = -\frac{1}{2}\pi^{-3/2}\int_\eta^\infty \mathrm{e}^{-r^2\xi^2}\mathrm{e}^{k^2/4\xi^2}\,\mathrm{d}\xi \tag{4.51}$$

and then

$$\tau_n^m = \tau_n^{m(0)} + \tau_n^{m(1)} + \tau_n^{m(2)} \tag{4.52}$$

where $\tau_n^{m(0)}$ comes from (4.3) with G_Λ replaced by $G_0^{(2)}(r)$, $\tau_n^{m(1)}$ comes from (4.3) with $G_\Lambda - G_0$ replaced by $G_\Lambda^{(1)}$, and $\tau_n^{m(2)}$ comes from (4.3) with $G_\Lambda - G_0$ replaced by $\widetilde{G}_\Lambda^{(2)}$. Each of the terms $\tau_n^{m(i)}$ depends on r, though their sum does not, and we will denote the limits of $\tau_n^{m(i)}$ as $r \to 0$ by $\hat{\tau}_n^{m(i)}$.

Ewald representations for $\hat{\tau}_n^m$ when $d_\Lambda = 2$ or 3 date back to the 1960s (see [38] for $d_\Lambda = 3$ and [43] for $d_\Lambda = 2$) and are fairly standard in the solid-state physics literature where they are used to evaluate so-called structure constants in electron scattering theory [122, Chapter 15], [31, Appendix B]. The case $d = 3, d_\Lambda = 1$ is treated in [77], though not with the coordinate system aligned with the lattice, which leads to the most simple representation. An alternative approach to that presented below is to start from (4.4) and use the method of Nijboer [83] with a suitable F, as in [52, Appendix B] for the $d = d_\Lambda = 3$ case.

4.6.I. Determination of $\hat{\tau}_{\mathbf{n}}^{m(0)}$ and $\hat{\tau}_{\boldsymbol{n}}^{m(2)}$. For sufficiently small r,

$$\tau_n^{m(0)}\mathrm{j}_n(kr) = \delta_{n0}\delta_{m0}\frac{\mathrm{i}}{kr}\left(-\frac{1}{2\pi}\sum_{j=0}^\infty \frac{1}{j!}\left(\frac{kr}{2}\right)^{2j}\Gamma\left(\frac{1}{2}-j, r^2\eta^2\right) + \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{\sqrt{4\pi}}\right) \tag{4.53}$$

where we have written the integral in (4.51) as a sum of incomplete Gamma functions. The limit as $r \to 0$ can then be taken with the aid of [34, eqn. 8.354(2)], which leads to

$$\hat{\tau}_n^{m(0)} = \delta_{n0}\delta_{m0}\left(-\frac{1}{\sqrt{4\pi}} + \frac{\mathrm{i}}{2\pi}\sum_{j=0}^\infty \frac{(k/2\eta)^{2j-1}}{j!(1-2j)}\right) = \frac{\delta_{n0}\delta_{m0}}{4\pi}\Gamma\left(-\frac{1}{2}, -\frac{k^2}{4\eta^2}\right) \tag{4.54}$$

Next, from (2.21),

$$\tau_n^{m(2)}\mathrm{j}_n(kr) = -\frac{\mathrm{i}\pi^{-3/2}}{2k}\int_\Omega {\sum_{\mathbf{R}_\nu\in\Lambda}}' \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_\nu}\int_\eta^\infty \mathrm{e}^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\nu|^2\xi^2}\mathrm{e}^{k^2/4\xi^2}\,\mathrm{d}\xi\overline{\mathrm{Y}_n^m(\hat{\mathbf{r}})}\mathrm{d}\Omega \tag{4.55}$$

and taking the limit as $r \to 0$ can be shown to yield

$$\hat{\tau}_n^{m(2)} = -\frac{2^{n+1}\mathrm{i}}{k^{n+1}\pi^{1/2}}{\sum_{\mathbf{R}_\nu\in\Lambda}}' R_\nu^n\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_\nu}\overline{\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\mathbf{R}}_\nu\right)}\int_\eta^\infty \mathrm{e}^{-R_\nu^2\xi^2}\mathrm{e}^{k^2/4\xi^2}\xi^{2n}\,\mathrm{d}\xi \tag{4.56}$$

The integral in (4.56), which can be expanded as a sum of incomplete Gamma functions in the usual way, is of the same form as that in (3.56) and satisfies the same type of recurrence relation [44, Appendix 3], [31, Appendix B.5]. Some of the terms $\hat{\tau}_n^{m(2)}$ are zero if $d_\Lambda = 1$ or 2, depending on the choice of coordinate system; see (4.12) and (4.13).

4.6.2. Determination of $\hat{\tau}_{\boldsymbol{n}}^{m(\mathbf{1})}$ when $\boldsymbol{d_\Lambda = 3}$. If we substitute from (2.27) into

$$\tau_n^{m(1)}\mathrm{j}_n(kr) = \frac{\mathrm{i}}{k}\int_\Omega G_\Lambda^{(1)}(\mathbf{r})\overline{\mathrm{Y}_n^m(\hat{\mathbf{r}})}\mathrm{d}\Omega \tag{4.57}$$

use the identity (1.18), and take the limit as $r \to 0$, we obtain

$$\hat{\tau}_n^{m(1)} = \frac{4\pi \mathrm{i}^{n+1}}{k\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_\mu \in \Lambda^*} \frac{(\beta_\mu/k)^n}{k^2 - \beta_\mu^2} \mathrm{e}^{(k^2-\beta_\mu^2)/4\eta^2} \overline{\mathrm{Y}_n^m\left(\hat{\boldsymbol{\beta}}_\mu\right)} \tag{4.58}$$

4.6.3. Determination of $\hat{\tau}_{\boldsymbol{n}}^{\boldsymbol{m}(\mathbf{I})}$ when $d_{\boldsymbol{\Lambda}} = \mathbf{I}$ or 2.

From (2.25) and (1.18),

$$G_\Lambda^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{\pi^{1-d_c/2}}{\mathcal{A}} \sum_{\mathbf{K}_\mu \in \Lambda^*} \sum_{p,q} \mathrm{i}^p \mathrm{j}_p(\beta_\mu r)\, \overline{\mathrm{Y}_p^q\left(\hat{\boldsymbol{\beta}}_\mu\right)} \mathrm{Y}_p^q(\hat{\mathbf{r}}) \tag{4.59}$$
$$\times \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j!} \left|\mathbf{r}^\perp\right|^{2j} \left(\frac{k\gamma_\mu}{2}\right)^{2j-2+d_c} \Gamma_{j\mu}$$

where $\Gamma_{j\mu}$ is defined in (2.26). When $d_\Lambda = 1$ we have [1, eqn. 5.1.45]

$$\Gamma_{j\mu} = \Gamma\left(-j, \frac{k^2\gamma_\mu^2}{4\eta^2}\right) = \left(\frac{2\eta}{k\gamma_\mu}\right)^{2j} \mathrm{E}_{j+1}\left(\frac{k^2\gamma_\mu^2}{4\eta^2}\right) \tag{4.60}$$

If the coordinate system is such that the lattice lies in the plane $\theta = \pi/2$, then $\mathrm{Y}_p^q\left(\hat{\boldsymbol{\beta}}_\mu\right)$ contains the factor $\mathrm{P}_p^q(0)$ (see (A.8)), which is zero if $p+q$ is odd. If (4.59) is substituted into (4.57) and the ϕ integral evaluated, we obtain

$$\begin{aligned} \tau_n^{m(1)} \mathrm{j}_n(kr) = -\tfrac{2\mathrm{i}\pi^{2-d_c/2}}{k\mathcal{A}} (-1)^m \lambda_{nm} \sum_{\mathbf{K}_\mu \in \Lambda^*} \sum_{\substack{p=|m| \\ p+m \text{ even}}}^{\infty} \lambda_{pm}^2 \mathrm{i}^p \mathrm{j}_p(\beta_\mu r)\, \mathrm{P}_p^m(0) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi_\mu} \\ \times \sum_{j=0}^{\infty} \tfrac{(-1)^j r^{2j}}{j!} \left(\tfrac{k\gamma_\mu}{2}\right)^{2j-2+d_c} \Gamma_{j\mu} \int_{-1}^{1} \mathrm{P}_p^m(x) \mathrm{P}_n^m(x) x^{2j}\, \mathrm{d}x \end{aligned} \tag{4.61}$$

As $z \to 0$, we have $\mathrm{j}_n(z) \sim (2z)^n n!/(2n+1)\,!$, and so both sides of (4.61) must behave like r^n as $r \to 0$. The integral in (4.61) vanishes if $2j < |n-p|$ (see Appendix A), and it follows that the leading-order contribution on the right-hand side comes from the terms with $2j = n-p$ and $|m| \le p \le n$. Since $p+m$ must be even and $p+n$ must also be even, it follows that $n+m$ must be even. Hence $\hat{\tau}_n^{m(1)} = 0$ if $n+m$ is odd, as expected. Otherwise, using (A.6) and (A.15) and writing $p = n-2j$,

$$\begin{aligned} \hat{\tau}_n^{m(1)} = -\frac{\mathrm{i}^{n+1}\pi^{(1-d_c)/2}}{2k^{3-d_c}\mathcal{A}} (-1)^{(n+m)/2} \sqrt{(2n+1)(n-m)!(n+m)!} \\ \times \sum_{\mathbf{K}_\mu \in \Lambda^*} \sum_{j=0}^{[(n-|m|)/2]} \frac{(-1)^j (\beta_\mu/2k)^{n-2j} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi_\mu} \Gamma_{j\mu}}{j!\left(\frac{1}{2}(n-m)-j\right)!\left(\frac{1}{2}(n+m)-j\right)!} \left(\frac{\gamma_\mu}{2}\right)^{2j-2+d_c} \end{aligned} \tag{4.62}$$

This formula seems to date back to [43] and is given in [95, 77]. A discussion of some numerical experiments using (4.62) can be found in [76].

For the $d_\Lambda = 1$ case we can also choose the lattice to lie on the axis of the coordinate system. Then, using (2.29) and (1.18) we obtain

$$\begin{aligned} \tau_n^{m(1)} \mathrm{j}_n(kr) = -\frac{\mathrm{i}}{2ka} \delta_{m0} \lambda_{n0} \sum_\mu \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j!} (\eta r)^{2j} \mathrm{E}_{j+1}\left(\frac{k^2\gamma_\mu^2}{4\eta^2}\right) \\ \times \sum_{p=0}^{\infty} (2p+1) \mathrm{i}^p \mathrm{j}_p\left(\widetilde{\beta}_\mu r\right) \int_{-1}^{1} \left(1-t^2\right)^j \mathrm{P}_p(t) \mathrm{P}_n(t) \mathrm{d}t \end{aligned} \tag{4.63}$$

The leading-order behavior of the right-hand side as $r \to 0$ comes from the terms for which $p = n - 2j$ (since the integral vanishes for smaller values of p) and from (A.17):

$$\hat{\tau}_n^{m(1)} = -\frac{\mathrm{i}^{n+1}}{k^{n+1}a}\delta_{m0}\lambda_{n0}\sum_{\mu}\sum_{j=0}^{[n/2]}\frac{(-1)^j}{j!}\eta^{2j}\mathrm{E}_{j+1}\left(\frac{k^2\gamma_\mu^2}{4\eta^2}\right)\frac{n!\widetilde{\beta}_\mu^{n-2j}}{(n-2j)!} \tag{4.64}$$

Concluding Remarks

Many of the techniques that have been developed to analyze the scattering of waves by periodic structures rely on the ability to compute accurately and efficiently lattice sums of the type surveyed in this article. That this is often nontrivial, allied to the importance of many of the potential applications, has led to a great deal of attention being focused on these sums over many years. Much of what appears in the literature concerns a specific space dimension d and a specific lattice dimension d_Λ. Here, building on the general framework developed by Moroz [77], we have attempted to provide a comprehensive review of lattice sums for the Helmholtz equation in two and three dimensions. Typically, for each combination of d and d_Λ there is a spatial and a dual (spectral) series and one can derive an Ewald representation, which serves as a one-parameter family connecting the spatial and dual forms. Other possibilities are available in certain cases. It should be noted that in the $d = 3, d_\Lambda = 2$ case we have not found a spectral representation analogous to the Twersky sum derived for the $d = 2, d_\Lambda = 1$ case. In principle, this could be obtained by taking the limit as $\eta \to \infty$ in the Ewald representation, but we have not been able to obtain anything useful via this approach. In the $d = 2, d_\Lambda = 1$ case, it is possible to show that the Twersky sum is obtained in the $\eta \to \infty$ limit [105].

It is clearly possible to generalize the notion of a quasi-periodic Green's function to a quasi-periodic array of higher-order singularities. Thus in two dimensions we might consider the function

$$\mathrm{G}_\Lambda^{(q)}(\mathbf{r};\boldsymbol{\beta}) = -\frac{\mathrm{i}}{4}\sum_{\mathbf{R}_j\in\Lambda}\mathcal{H}_q\left(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{R}_j} \tag{5.1}$$

Such functions naturally arise, for example, when one calculates the field scattered by a periodic structure. Much of the analysis described above can be carried over to these new objects. One interesting observation is that if we define higher-order lattice sums as the coefficients in the expansion of $\mathrm{G}_\Lambda^{(q)}(\mathbf{r}) + (\mathrm{i}/4)\mathcal{H}_q(\mathbf{r})$ about the origin, i.e.,

$$\mathrm{G}_\Lambda^{(q)}(\mathbf{r};\boldsymbol{\beta}) + \frac{\mathrm{i}}{4}\mathcal{H}_q(\mathbf{r}) = -\frac{\mathrm{i}}{4}\sum_{n\in\mathbb{Z}}\tau_n^{(q)}(\boldsymbol{\beta})\mathcal{J}_n(\mathbf{r}) \tag{5.2}$$

then it can be shown that

$$\tau_n^{(q)}(\boldsymbol{\beta}) = (-1)^{q-n}\sigma_{q-n}(\boldsymbol{\beta}) = \tau_{n-q}(\boldsymbol{\beta}) \tag{5.3}$$

where τ_n and σ_n are the lattice sums described in section 3. Thus no new lattice sums are introduced when considering these higher-order singularities. Similar remarks pertain to the three-dimensional case, with the new lattice sums associated with arrays of higher-order singularities being a linear combination (involving Gaunt coefficients) of the original ones.

Finally, we will make some general remarks on matters related to the numerical implementation of the representations that we have described. The first observation is that there are many factors that influence the choice of expression on which to base a numerical code, the two most obvious being convergence rate and programming complexity, and so one cannot categorically state which methods are best. For onedimensional sums, modern computing power is such that the choice is unlikely to be critical and algebraic convergence is often perfectly adequate. Thus, for example, in the $d = 2, d_\Lambda = 1$ case, the spectral series (3.39) derived by Twersky is probably more attractive than the Ewald method, even though it does not have exponential convergence, since it is relatively simple, there is no splitting parameter to worry about, and there is no need to calculate incomplete Gamma functions or perform any numerical quadrature.

When $d_\Lambda > 1$, this is no longer the case and without exponential convergence one is likely to run into difficulties. The reduction methods described in sections 3.4 and 4.5 appear to lead to particularly efficient algorithms. However, it should be noted that the need to handle the

removable singularities that this approach introduces leads to quite complicated programming. Another factor which may influence the choice of expression to use is whether or not computations are required for many different orders (i.e., in the two-dimensional case one may require $\sigma_n(\boldsymbol{\beta})$ for a range of values of n). In each method, there are parts of the calculation which are independent of n and the results from these parts need only be computed once. The Ewald method is particularly good in this regard.

It should also be noted that in many applications the derivative of the quasiperiodic Green's function or of lattice sums is required and this can lead to additional difficulties. Thus, for example, whenever boundary integral equations are used the spatial derivatives of G_Λ need to be computed. However, simply taking the gradient of the Ewald representation appears to provide a satisfactory solution [15, 102]. Derivatives of lattice sums (with respect to the Bloch vector) are required when applying the array scanning technique to problems concerning aperiodic excitation of a periodic lattice. Here, direct differentiation of the Twersky dual series seems to be adequate in the $d = 2, d_\Lambda = 1$ case [106, 107].

23.1.5 Appendix A. Spherical Harmonics and Associated Legendre Functions.

The definitions of associated Legendre functions and spherical harmonics vary, with different conventions adopted by different authors. We define the associated Legendre function $\mathrm{P}_n^m(x)$ for $n \geq m \geq 0$ and $|x| \leq 1$ by

$$\mathrm{P}_n^m(x) = \left(1-x^2\right)^{m/2} \frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}\mathrm{P}_n(x) = \frac{\left(1-x^2\right)^{m/2}}{2^n n!}\frac{\mathrm{d}^{m+n}}{\mathrm{d}x^{m+n}}\left(x^2-1\right)^n \tag{A.1}$$

$$= 2^{-n}\left(1-x^2\right)^{m/2}\sum_{s=0}^{[(n-m)/2]}\frac{(-1)^s(2n-2s)!x^{n-m-2s}}{s!(n-s)!(n-2s-m)!} \tag{A.2}$$

This is the convention adopted in [61] and corresponds to that used in [78]. It differs by a factor of $(-1)^m$ (sometimes referred to as the Condon-Shortley phase) from the definition used in [1] and [34]. If $m > n, \mathrm{P}_n^m(x) \equiv 0$. The extension to negative order is accomplished via

$$\mathrm{P}_n^{-m}(x) = (-1)^m\frac{(n-m)!}{(n+m)!}\mathrm{P}_n^m(x), \quad n \geq |m| \tag{A.3}$$

and we note that [2, Chapter 12]

$$\mathrm{P}_n^m(-x) = (-1)^{n+m}\mathrm{P}_n^m(x) \tag{A.4}$$

$$\mathrm{P}_n^m(\pm 1) = (\pm 1)^n\delta_{m0}, \tag{A.5}$$

$$\mathrm{P}_n^m(0) = \begin{cases} 0, & n+m \text{ odd} \\ \frac{(-1)^{(n-m)/2}(n+m)!}{2^n((n-m)/2)!((n+m)/2)!}, & n+m \text{ even.} \end{cases} \tag{A.6}$$

Equation (A.1) can easily be used to define a function of arbitrary complex argument appropriate for our needs by using the function $\gamma(z)$ defined in section 1.4. Thus we define

$$\mathrm{P}_n^m(z) = [\mathrm{i}\gamma(z)]^m\frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}z^m}\mathrm{P}_n(z), \quad n \geq m \geq 0 \tag{A.7}$$

with (A.3) serving to define the extension to negative m. Note that this function is not the associated Legendre function normally found in books since the branch cut is usually taken along the interval $(-1, 1)$ of the real axis.

We define spherical harmonics (again following [61]) via

$$\mathrm{Y}_n^m(\hat{\mathbf{r}}) \equiv \mathrm{Y}_n^m(\theta,\phi) = (-1)^m\lambda_{nm}\mathrm{P}_n^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}, \quad n \geq |m| \geq 0 \tag{A.8}$$

where

$$\lambda_{nm} = \sqrt{\frac{(2n+1)(n-m)!}{4\pi(n+m)!}} \tag{A.9}$$

These spherical harmonics are orthonormal on the unit sphere,

$$\int_\Omega \mathrm{Y}_n^m \overline{\mathrm{Y}_\nu^\mu} \mathrm{d}\Omega = \delta_{n\nu}\delta_{m\mu} \tag{A.10}$$

and have the properties

$$\overline{\mathrm{Y}_n^m(\hat{\mathbf{r}})} = (-1)^m \mathrm{Y}_n^{-m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad \mathrm{Y}_n^m(-\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^n \mathrm{Y}_n^m(\hat{\mathbf{r}}) \tag{A.11}$$

with

$$Y_0^0(\hat{\mathbf{r}}) = 1/\sqrt{4\pi} \tag{A.12}$$

Some integrals involving Legendre functions that we require are evaluated next. For fixed $0 \le m \le p \le n$, define

$$I_{2j} = \int_{-1}^{1} \mathrm{P}_p^m(x)\mathrm{P}_n^m(x)x^{2j}\ \mathrm{d}x, \quad j \ge 0 \tag{A.13}$$

This integral can be evaluated via a standard technique often used for the case $j = 0$ (see, for example, [2, pp. 561-562]). Thus we can show that

$$I_{2j} = 0 \quad \text{if} \quad 2j < n - p \tag{A.14}$$

and, if $n - p \ge 0$ is even,

$$\int_{-1}^{1} \mathrm{P}_p^m(x)\mathrm{P}_n^m(x)x^{n-p}\ \mathrm{d}x = 2^{n-p+1}\frac{(2p)!(n+m)!n!}{p!(p-m)!(2n+1)!} \tag{A.15}$$

By virtue of (A.3), both (A.14) and (A.15) remain true if m is negative. Similarly, for fixed $0 \le p \le n$, if we define

$$\mathcal{I}_j = \int_{-1}^{1} \mathrm{P}_p(x)\mathrm{P}_n(x)\left(1-x^2\right)^j\ \mathrm{d}x, \quad j \ge 0 \tag{A.16}$$

then $\mathcal{I}_j = 0$ if $2j < n - p$, whereas if $2j = n - p \ge 0$,

$$\mathcal{I}_j = (-1)^j 2^{n-p+1}\frac{(2p)!(n!)^2}{(p!)^2(2n+1)!} \tag{A.17}$$

23.1.6 Appendix B. Integral Representations for Fundamental Solutions.

B.I. Sources.

For the generation of Ewald representations we make use of the integral representation

$$G_0(\mathbf{r};\mathbf{r}') = -\frac{1}{2}\pi^{-d/2}\int_\Gamma \mathrm{e}^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2\xi^2}\mathrm{e}^{k^2/4\xi^2}\xi^{d-3}\ \mathrm{d}\xi, \quad d = 2,3 \tag{B.1}$$

where Γ is a contour from the origin to infinity on which $|\arg\xi| < \pi/4$ as $\xi \to \infty$ and $\arg\xi \to -\pi/4$ as ξ approaches the origin. When using this integral we assume that k has a

small positive imaginary part and then take the limit as this tends to zero at the end. Equation (B.1) can be derived from [34, eqn. 8.421(8)] with a change of variable.

If we take the Fourier transform of (2.2), we find that

$$G_0(\mathbf{r};\mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^d} \lim_{\epsilon\to 0+} \int_{\mathbb{R}^d} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\cdot\mathbf{t}}}{k^2 - t^2 + \mathrm{i}\epsilon} \mathrm{d}\Omega_d(\mathbf{t}) \tag{B.2}$$

in which $t = |\mathbf{t}|$. When $d \neq d_\Lambda$ it is often helpful to perform the integration in the direction(s) orthogonal to the array explicitly.

B.I.I. Case $\boldsymbol{d - d_\Lambda} = \mathrm{I}$. Write

$$\mathbf{r} - \mathbf{r}' = \boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}^{\parallel} + \boldsymbol{\rho}^{\perp} = \boldsymbol{\rho}^{\parallel} + \widetilde{\rho}^{\perp}\hat{\boldsymbol{\rho}}^{\perp}, \quad \mathbf{t} = \mathbf{t}^{\parallel} + \widetilde{t}^{\perp}\hat{\mathbf{t}}^{\perp} \tag{B.3}$$

with $\hat{\boldsymbol{\rho}}^{\perp} \cdot \hat{\mathbf{t}}^{\perp} = 1$. Then

$$G_0(\mathbf{r};\mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^d} \lim_{\epsilon\to 0+} \int_{\mathbb{R}^{d-1}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\left(\boldsymbol{\rho}^{\parallel}+\tilde{\rho}^{\perp}\hat{\boldsymbol{\rho}}^{\perp}\right)\cdot\left(\mathbf{t}^{\parallel}+\tilde{t}^{\perp}\hat{\mathbf{t}}^{\perp}\right)}}{k^2 - |\mathbf{t}^{\parallel}|^2 - \left(\widetilde{t^{\perp}}\right)^2 + \mathrm{i}\epsilon} \mathrm{d}\widetilde{t}^{\perp}\mathrm{d}\Omega_{d-1}\left(\mathbf{t}^{\parallel}\right) \tag{B.4}$$

$$= \frac{k^{d-1}}{(2\pi)^d} \lim_{\epsilon\to 0+} \int_{\mathbb{R}^{d-1}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k\boldsymbol{\rho}^{\parallel}\cdot\mathbf{q}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}^{\perp}\widetilde{t}^{\perp}}}{k^2(1-q^2) - \left(\widetilde{t^{\perp}}\right)^2 + \mathrm{i}\epsilon} \mathrm{d}\widetilde{t}^{\perp}\mathrm{d}\Omega_{d-1}(\mathbf{q}) \tag{B.5}$$

where $k\mathbf{q} = \mathbf{t}^{\parallel}$and $q = |\mathbf{q}|$. To evaluate the inner integral we write $w^2 = k^2(1 - q^2) + \mathrm{i}\epsilon$ and note that w is in the upper-half plane. The integral can be closed in the appropriate half plane depending on the sign of $\widetilde{\rho}^{\perp}$, and if we write $w = \mathrm{i}k\gamma(q)$, we obtain

$$G_0(\mathbf{r};\mathbf{r}') = -\frac{\pi k^{d-2}}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^{d-1}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\boldsymbol{\rho}^{\parallel}\cdot\mathbf{q}}\mathrm{e}^{-k\gamma(q)|\boldsymbol{\rho}^{\perp}|} \frac{\mathrm{d}\Omega_{d-1}(\mathbf{q})}{\gamma(q)} \tag{B.6}$$

in which $\gamma(\cdot)$ is defined by (1.20).

When $d = 2$ and $d_\Lambda = 1$, (B.6) reduces to

$$G_0(\mathbf{r};\mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-k\gamma(q)|\boldsymbol{\rho}^{\perp}|}}{\gamma(q)} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kq\widetilde{\rho}^{\parallel}} \mathrm{d}q = -\frac{1}{2\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-k\gamma(q)|\boldsymbol{\rho}^{\perp}|}}{\gamma(q)} \cos\left(kq\widetilde{\rho}^{\parallel}\right) \mathrm{d}q \tag{B.7}$$

where we have written $\boldsymbol{\rho}^{\parallel} = \widetilde{\rho}^{\parallel}\hat{\boldsymbol{\rho}}^{\parallel}$. Clearly we can interchange the roles of $\boldsymbol{\rho}^{\parallel}$and $\boldsymbol{\rho}^{\perp}$ so that, for example,

$$G_0(\mathbf{r};\mathbf{r}') = -\frac{1}{2\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-k\gamma(q)|\boldsymbol{\rho}^{\parallel}|}}{\gamma(q)} \cos\left(kq\widetilde{\rho}^{\perp}\right) \mathrm{d}q \tag{B.8}$$

B.I.2. Case $\boldsymbol{d = 3, d_\Lambda = 1}$. The integration over $\mathbf{t}^{\perp}$ is now a two-dimensional integral which can be directly related to a Bessel function. Thus [34, eqn. 6.677(8)] is equivalent to, noting that $\mathrm{H}_0(\mathrm{i}x) = (-2\mathrm{i}/\pi)\mathrm{K}_0(x)$ for $x > 0$,

$$G_0(\mathbf{r};\mathbf{r}') = -\frac{k}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kq\widetilde{\rho}^{\parallel}} \mathrm{K}_0\left(k\gamma(q)\left|\boldsymbol{\rho}^{\perp}\right|\right) \mathrm{d}q, \quad \left|\boldsymbol{\rho}^{\perp}\right| \neq 0 \tag{B.9}$$

B.2. Higher-Order Singularities.

B.2.I. Case $\boldsymbol{d} = 2$. We have, with $x = r\cos\theta$ and $y = r\sin\theta$,

$$\mathcal{H}_n(\mathbf{r}) = \mathrm{H}_n(kr)\mathrm{e}^{\mathrm{i}n\theta} = \frac{(-\mathrm{i})^{n+1}}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{-k\gamma(t)|y|}}{\gamma(t)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kxt}(t-\gamma(t))^{n\,\mathrm{sgn}(y)}\mathrm{d}t \tag{B.10}$$

in which $\gamma(\cdot)$ is as defined in section 1.4 and the path of integration is indented so as to pass above the branch point at $t = -1$ and below that at $t = 1$. For $n = 0$ this is just (B.7); for the extension to all n we use [61, Theorem 2.7]). Evidently, the integral converges for all values of y except zero (for $n = 0$ it converges everywhere except $x = y = 0$). Note that $(t-\gamma(t))^{-1} = t + \gamma(t)$.

B.2.2. Case $\boldsymbol{d} = 3$. First we derive a representation in Cartesian coordinates. From (B.6) with $d = 3$ and [61, Theorem 3.10], using (A.2) and (A.7) and noting that $(x+\mathrm{i}y)^m = r^m\sin^m\theta\exp(\mathrm{i}m\phi)$, we can show that for $0 \le m \le n$,

$$\mathrm{h}_n(kr)\mathrm{P}_n^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} = \frac{(\mathrm{sgn}\,z)^{n-m}}{2\pi\mathrm{i}^{n+1}}\int_{\mathbb{R}^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\alpha}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k(xq_1+yq_2)} \tag{B.11}$$
$$\times\,\mathrm{e}^{-k\gamma(q)|z|}\mathrm{P}_n^m(\mathrm{i}\gamma(q))\frac{\mathrm{d}\Omega_2(\mathbf{q})}{\gamma(q)}$$

In the integrals $q_1 = q\cos\alpha, q_2 = q\sin\alpha$.

A representation in cylindrical polar coordinates (ρ,ϕ,z) is given in [114, Theorem A1] (note the extra $(-1)^m$ in the definition of P_n^m used in that paper). From this we can derive

$$\mathrm{i}^{n-m}\mathrm{j}_n(kr)\mathrm{P}_n^m(\cos\theta) = \frac{1}{2}\int_0^{\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz\cos u}\;\mathrm{J}_m(k\rho\sin u)\mathrm{P}_n^m(\cos u)\sin u\;\mathrm{d}u \tag{B.12}$$

and

$$\mathrm{h}_n(kr)\mathrm{P}_n^m(\cos\theta) = \frac{(-\mathrm{i})^{n+1}}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kzt}\;\mathrm{K}_m(k\rho\gamma(t))\mathrm{P}_n^m(t)\mathrm{d}t \tag{B.13}$$

where $\gamma(\cdot)$ is as defined in section 1.4. With $n = m = 0$ this is the same as (B.9).

Appendix C. Addition Theorems. In two dimensions we have Graf's addition theorem, which can be written as

$$\mathcal{H}_m(\mathbf{c}) = \sum_{n\in\mathbb{Z}}\mathcal{H}_{m-n}(\mathbf{b})\mathcal{J}_n(\mathbf{a}) \tag{C.1}$$

in which $\mathbf{c} = \mathbf{a} + \mathbf{b}$, valid for $|\mathbf{a}| < |\mathbf{b}|$.

In three dimensions, we use an addition theorem in the form

$$\mathcal{H}_n^m(\mathbf{c}) = \sum_{\nu,\mu}S_{n\nu}^{m\mu}(\mathbf{b})\mathcal{J}_\nu^\mu(\mathbf{a}) \tag{C.2}$$

in which $\mathbf{c} = \mathbf{a}+\mathbf{b}$, valid for $|\mathbf{a}| < |\mathbf{b}|$. The matrix $[S_{n\nu}^{m\mu}]$ is known variously as the separation matrix, the translation matrix, or the propagator matrix. An explicit definition of $S_{n\nu}^{m\mu}$ is given in [61],

$$S_{n\nu}^{m\mu}(\mathbf{b}) = 4\pi(-1)^\mu\sum_{\substack{q=|n-\nu|\\ n+\nu-q\ \text{even}}}^{n+\nu}\mathrm{i}^{\nu-n+q}\mathcal{H}_q^{m-\mu}(\mathbf{b})\mathcal{G}(n,m;\nu,-\mu;q) \tag{C.3}$$

(some of the terms in the sum are zero if $|n-\nu| < |m-\mu|$), where $\mathcal{G}$ is a Gaunt coefficient defined by

$$\mathcal{G}(n,m;\nu,\mu;q) = \int_\Omega \mathrm{Y}_n^m \mathrm{Y}_\nu^\mu \overline{\mathrm{Y}_q^{m+\mu}} \mathrm{d}\Omega \tag{C.4}$$

the integration being over the unit sphere. Note that $\mathcal{G}$ is real. An expression for $\mathcal{G}$ in terms of Wigner 3- j symbols can be derived (see [61, Appendix B]) and these can be computed efficiently using Fortran 90 subroutines based on algorithms described in [103] and available at http://www-stone.ch.cam.ac.uk/programs.html. It is also possible to compute the elements of the separation matrix using recurrence relations; see, for example, [93, 37] and the references cited therein. Yet another approach is to use the Rehr-Albers-Fritzsche formula [60]. It can be shown, by direct calculation from (C.3), that

$$S_{0\nu}^{0\mu}(\mathbf{b}) = \sqrt{4\pi \mathcal{H}_\nu^\mu(-\mathbf{b})} \tag{C.5}$$

Appendix D. Scattering Angles. When $d_\Lambda = 1$ we have

$$\widetilde{\beta}_m = \beta + 2m\pi/a, \quad m \in \mathbb{Z} \tag{D.1}$$

It is often helpful to work with the quantities ψ_m (referred to as scattering angles) defined by

$$\cos\psi_m = \widetilde{\beta}_m/k \tag{D.2}$$

If $\left|\widetilde{\beta}_m\right| < k$, then $0 < \psi_m < \pi$ and $\sin\psi_m > 0$. If $\left|\widetilde{\beta}_m\right| > k$, then ψ_m is no longer real and it is convenient to define $q_m > 0$ by

$$\cosh q_m = \left|\widetilde{\beta}_m/k\right|, \quad \sinh q_m = \sqrt{\left(\widetilde{\beta}_m/k\right)^2 - 1} \tag{D.3}$$

so that

$$\psi_m = \begin{cases} \mathrm{i}q_m & \text{if } \widetilde{\beta}_m > k \\ \pi - \mathrm{i}q_m & \text{if } \widetilde{\beta}_m < -k \end{cases} \tag{D.4}$$

As $|m| \to \infty$,

$$q_m \sim \ln\frac{4|m|\pi}{ka} + \frac{\beta a}{2\pi m} + O\left(m^{-2}\right) \tag{D.5}$$

$$\sinh q_m \sim \frac{2|m|\pi}{ka} + \mathrm{sgn}(m)\frac{\beta}{k} + O\left(m^{-1}\right) \tag{D.6}$$

Independent of whether ψ_m is real or complex, we have

$$\sin\psi_m = \mathrm{i}\sinh q_m = \mathrm{i}\gamma\left(\widetilde{\beta}_m/k\right) \tag{D.7}$$

where $\gamma(\cdot)$ is defined as in section 1.4.

Appendix E. Clausen Functions. We have the closed form sum [34, eqn. 1.441(2)]

$$\mathrm{Cl}_1(x) \equiv \sum_{j=1}^\infty \frac{\cos jx}{j} = -\frac{1}{2}\log(2 - 2\cos x) \tag{E.1}$$

valid for all x except multiples of 2π, and the alternative representation [34, eqn. 1.518(1)]

$$\mathrm{Cl}_1(x) = -\log x - \sum_{j=1}^\infty \frac{(-1)^j\ \mathrm{B}_{2j} x^{2j}}{2j(2j)!}, \quad 0 < x < 2\pi \tag{E.2}$$

as a rapidly converging series involving the Bernoulli numbers B_{2j}. Series representations for all the Clausen functions can then be derived by repeated integration. Thus we can show that, for $n \geq 2$ and $0 \leq x \leq 2\pi$,

$$\mathrm{Cl}_n(x) = \Omega_n \left[\frac{x^{n-1}}{(n-1)!} \left(\log x - \sum_{s=1}^{n-1} \frac{1}{s} \right) + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j \, \mathrm{B}_{2j} x^{2j+n-1}}{2j(2j+n-1)!} - \sum_{j=1}^{[(n-1)/2]} \frac{(-1)^j \zeta(2j+1)}{(n-2j-1)!} x^{n-2j-1} \right] \tag{E.3}$$

where Ω_n is defined in (4.33). This formula is unsuitable for numerical computation when $\pi < x \leq 2\pi$; instead we use the fact that $\mathrm{Cl}_n(x) = (-1)^{n+1}\mathrm{Cl}_n(2\pi - x)$ when x is in this range. The sums derived above can all be accelerated, as described in [57, Appendix B], following the method used for $n = 2$ in [8]. More on the computation of Clausen functions can be found in [10].

Acknowledgment. The author would like to thank his colleague, Ian Thompson, for many useful discussions.

24 Other about spin models

24.1 Typical simulation of 1D, 2D, 3D spin systems (??)

(потом поизучаю, полезвный может быть, просто запрогать и всё)

24.1.1 Solving spin models by Monte Carlo

(see internet for now)

24.2 Other famous concepts for spin chains

24.2.1 Generalized Gibbs ensembles

(see a separate note about it for now, it is a very big topic)

24.3 Other famous equations and models for magnetic systems

(see problems from Kardar, I'll add them soon here!)

24.3.1 Landau–Lifshitz equation

(see wiki for now)

24.3.2 $O(n)$ model

(пока отношусь к этому как к специфике, обобщение какое-то.)

24.4 Special One-Dimensional Systems by Lashkevich (?????)

(потом добавлю указания, пока отдельная запись на эту специфику. Не стоит ей заниматься, пока не понадобилось это.)

O(2)-модель и переход Костерлица-Таулеса

Вихри в O(2)-модели и кулоновский газ.
Запись через нелокальное поле и эквивалентность модели sin-Гордон.
Переход плазма-газ.
Масштабная размерность возмущающего оператора и точное значение точки перехода.

Бозонизация модели Тирринга

Представление фермионов через бозонные поля (бозонизация).
Сокращение расходящихся частей в лагранжиане и точная связь между константами связи.

Ренормгруппа для перехода Костерлица-Таулеса

Перенормировка констант связи в модели синус-Гордона во втором порядке по теории возмущений.
Ренормгруппа и ренормгрупповые потоки.

O(3)-модель: генерация массы инстантонами

Топологические свойства O(3)-модели, топологически нетривиальные решения в евклидовой плоскости.
Качественное описание генерации массы инстантонами.

O(N)-модель: 1/N-разложение

Теория возмущений по 1/N для O(N)-модели.
Генерация массы.
Кинематические условия рассеяния и вычисление S-матрицы по теории возмущений.

O(N)-модель: интегрируемость и точная S-матрица

Высшие интегралы движения и факторизация S-матриц.
Уравнение Янга-Бакстера.
Вычисление S-матрицы O(N)-модели из условий факторизации и пертурбативного результата.

Модель Тирринга: решение методом анзатца Бете

Псевдовакуум и волновые функции модели Тирринга в анзатце Бете.
Уравнения Бете и их термодинамический предел.
Спектр и S-матрица модели.

Спиновая цепочка Гайзенберга и ее скейлинговый предел

XYZ-модель.
Преобразование Йордана-Вигнера и XY-модель.
Скейлинговый предел и связь с моделью Тирринга/sin-Гордона.

Уравнение Янга-Бакстера и анзатц Бете

XXZ-модель и шестивершинная модель.
Уравнение Янга-Бакстера и коммутирующие трансфер-матрицы.
Координатный анзатц Бете

Алгебраический анзатц Бете. Решение уравнений Бете

Псевдовакуум и собственные состояния в рамках алгебраического анзатца Бете.
Уравнения Бете и их решение в термодинамическом пределе.
Вычисление свободной энергии шестивершинной модели.

Задача Кондо: вывод анзатца Бете

Эффект Кондо.
Приведение задачи к одномерной.
Первичный и вторичный анзатц Бете.
Система уравнений Бете для задачи Кондо.

Задача Кондо: решение уравнений Бете

Основное состояние в нулевом магнитном поле.
Обсуждение вывода формулы для намагниченности для системы во внешнем магнитном поле.
Краткое обсуждение случая конечной температуры.

24.5 Simulations of spin models

(there are a lot of them, so I'll write main methods here later)

24.6 Other basic theoretical methods for spin models

(there are a lot of them, so I'll write some useful for some specific cases theoretical tools here later)

24.7 $S = 1/2$ fermions with repulsive potential in the continuum

Finite temperature integral equations for nested systems by Takahashi

24.7.1 12.1 Derivation of the thermodynamic equations

Lai [55,56] and Takahashi [94] derived the thermodynamic Bethe-ansatz equation for delta-function fermions. Recapping the equations (2.97) and (2.98),

$$\exp\left(ik_j L\right) = \prod_{\alpha=1}^{M} \left(\frac{k_j - \Lambda_\alpha + ic'}{k_j - \Lambda_\alpha - ic'} \right), \quad j = 1, ..., N \tag{12.1}$$

$$\prod_{j=1}^{N} \left(\frac{\Lambda_\alpha - k_j + ic'}{\Lambda_\alpha - k_j - ic'} \right) = -\prod_{\beta=1}^{M} \left(\frac{\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta + ic}{\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta - ic} \right)$$
$$\alpha = 1, ..., M \tag{12.2}$$

If we have one solution of this equation we can construct an eigenfunction

$$\Psi\left(x_1 s_1, x_2 s_2, ..., x_N s_N\right)$$

of the Hamiltonian (2.1)

$$\mathscr{H} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + 2c \sum_{i<j} \delta\left(x_i - x_j\right)$$

with $S = S_z = \frac{N}{2} - M$. We can generate $N - 2M + 1$ states by the application of the spin descending operator S^-. The energy eigenvalue is $\sum_{j=1}^{N} k_j^2$. Conjecture 1. If a set of solutions $(k_1, k_2, ..., k_N; \Lambda_1, \Lambda_2, ..., \Lambda_M)$ of (12.1) and (12.2) contains a complex k (or Λ), its complex conjugate $\bar{k}$ (or $\bar{\Lambda}$) is in the set of k s or (Λs).

This means that the distributions of ks and Λs are symmetric with respect to the real axis. We can prove that for a symmetric state, the ks must be real for the repulsive case ($c > 0$). If $\Im k_j > 0$ the absolute value of the 1.h.s. of (12.1) is less than unity, but the absolute value of the r.h.s. is greater than unity. Then $\Im k_j > 0$ must be excluded. If $\Im k_j < 0$ the absolute value of
the l.h.s. is greater than unity, but the absolute value of the r.h.s. becomes less than unity. Then we have $\Im k_j = 0$ for $c > 0$. For the $c < 0$ case we have strings with pairs of k s. In the thermodynamic Bethe-ansatz equations the treatment of the ks at $c > 0$ becomes very simple. Next we consider the distribution of Λs on the complex plane. The equation (12.2) resembles the equation for the XXX model if we read $2\Lambda_j/c$ as x_j in (3.17). In the limit $c \to \infty$, the k_j s remain finite and the two equations become equivalent. It is very natural to think that we have string states as in §8.2. We write the Λs as $\Lambda_\alpha^{n,j}$,

$$\Lambda_\alpha^{n,j} = \Lambda_\alpha^n + (n + 1 - 2j)c'i + \text{ deviation }, \quad j = 1, 2, ..., n \tag{12.3}$$

Assume that there are M_n strings. The equation (12.1) becomes

$$\exp(ik_jL) = \prod_{n=1}^{\infty} \prod_{\alpha=1}^{M_n} e\left(\frac{k_j - \Lambda_\alpha^n}{nc'}\right), \quad j = 1, 2, ..., N \tag{12.4}$$

We consider the product

$$\prod_{j=1}^{N} e\left(\frac{\Lambda_\alpha^n - k_j}{nc'}\right) \tag{12.5}$$

By (12.3) this is transformed as

$$\prod_{j=1}^{N} \prod_{l=1}^{n} e\left(\frac{\Lambda_\alpha^{n,j} - k_j}{c'}\right) \tag{12.6}$$

Substituting (12.2) we have

$$\begin{aligned} (12.6) &= \prod_{l=1}^{n} \left\{ - \prod_{(m,\beta)} \prod_{h=1}^{m} e\left(\frac{\Lambda_\alpha^{n,l} - \Lambda_\beta^{m,h}}{c}\right) \right\} \\ &= \prod_{l=1}^{n} \left\{ \prod_{(m,\beta)\neq(n,\alpha)} \prod_{h=1}^{m} e\left(\frac{\Lambda_\alpha^{n,l} - \Lambda_\beta^{m,h}}{c}\right) \right\} \end{aligned} \tag{12.7}$$

Using (12.3) we have

$$\prod_{j=1}^{N} e\left(\frac{\Lambda_\alpha^n - k_j}{nc'}\right) = - \prod_{m=1}^{\infty} \prod_{\beta=1}^{M_m} E_{nm}\left(\frac{\Lambda_\alpha^n - \Lambda_\beta^m}{c'}\right), \quad \alpha = 1, 2, ..., M_n, \quad n \geq 1 \tag{12.8}$$

where $E_{nm}(x)$ is defined in (8.9). The logarithm of (12.4) and (12.8) is

$$k_jL = 2\pi I_j - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\alpha=1}^{M_n} \theta\left(\frac{k_j - \Lambda_\alpha^n}{nc'}\right), \quad j = 1, 2, ..., N \tag{12.9}$$

$$\sum_{j=1}^{N}\theta\left(\frac{\Lambda_\alpha^n-k_j}{nc'}\right)=2\pi J_\alpha^n+\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{\beta=1}^{M_m}\Theta_{nm}\left(\frac{\Lambda_\alpha^n-\Lambda_\beta^m}{c'}\right)$$
$$\alpha=1,2,...,M_n,\quad n\geq 1 \tag{12.10}$$

Here $\theta(x)\equiv 2\tan^{-1}x, -\pi<\theta\leq\pi$ and the function $\Theta_{nm}(x)$ was defined in (8.12). I_j are distinct integers (half-odd integers) for even (odd) $M_1+M_2+...$,

$$I_j\equiv M_1+M_2+... \quad (\mathrm{mod}1) \tag{12.11}$$

The J_α^n are distinct integers (half-odd integers) for odd (even) $N-M_n$, which satisfy

$$J_\alpha^n\equiv N-M_n+\frac{1}{2}(\mathrm{mod}1)$$
$$|J_\alpha^n|\leq\frac{1}{2}\left(N-1-\sum t_{nm}M_m\right),\quad t_{nm}\equiv 2\min(n,m)-\delta_{nm} \tag{12.12}$$

Given a set of integers $\{I_j, J_\alpha^n\}$ which satisfies (12.11) and (12.12), we can determine a set of k_j and Λ_α^n through equations (12.9) and (12.10). For a set of integers $\{I_j, J_\alpha^n\}$, there is a set of omitted integers which satisfy (12.11) and (12.12) but is not contained in $\{I_j, J_\alpha^n\}$. We define holes of k and holes of Λ^n as solutions of

$$Lh(k)=2\pi\times(\text{ omitted } I)$$
$$Lj_n(\Lambda^n)=2\pi\times(\text{ omitted } J^n)$$

where

$$h(k)\equiv k+\frac{1}{L}\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{M_n}\theta\left(\frac{k-\Lambda_\alpha^n}{nc'}\right) \tag{12.13}$$

$$j_n(\Lambda)\equiv\frac{1}{L}\sum_{j=1}^{N}\theta\left(\frac{\Lambda-k_j}{nc'}\right)-\frac{1}{L}\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{\beta=1}^{M_m}\Theta_{nm}\left(\frac{\Lambda-\Lambda_\beta^m}{c'}\right) \tag{12.14}$$

We consider a very large system. We put the distribution functions of ks and Λ^n s as $\rho(k)$ and $\sigma_n(k)$, and those of holes as $\rho^h(k)$ and $\sigma_n^h(k)$. By the definition of holes we have:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}k}h(k)=2\pi\left(\rho(k)+\rho^h(k)\right) \tag{12.15}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}k}j_n(k)=2\pi\left(\sigma_n(k)+\sigma_n^h(k)\right) \tag{12.16}$$

Equations (12.13) and (12.14) are written as follows:

$$h(k)=k+\sum_{n=1}^{\infty}\int\theta\left(\frac{k-k'}{nc'}\right)\sigma_n(k')\,\mathrm{d}k' \tag{12.17}$$

$$j_n(k)=\int\theta\left(\frac{k-k'}{nc'}\right)\rho(k')\,\mathrm{d}k'-\int\Theta_{nm}\left(\frac{k-k'}{c'}\right)\sigma_m(k')\,\mathrm{d}k' \tag{12.18}$$

Hereafter we denote $\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}k$ as $\int\mathrm{d}k$. Substituting (12.17) and (12.18) into equations (12.15) and (12.16) we have

$$\frac{1}{2\pi} = \rho(k) + \rho^h(k) - \sum_{n=1}^{\infty} a_n * \sigma_n(k) \tag{12.19}$$

$$a_n * \rho(k) = \sigma_n(k) + \sigma_n^h(k) + \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \sigma_m(k) \tag{12.20}$$

where a_n is a function defined by

$$a_n(k) \equiv \frac{1}{\pi} \frac{n\,|c'|}{(nc')^2 + k^2}, \quad a_0(k) \equiv \delta(k) \tag{12.21}$$

and

$$T_{nm}(k) \equiv \begin{cases} a_{|n-m|}(k) + 2a_{|n-m|+2}(k) + 2a_{|n-m|+4}(k) + ... \\ +2a_{n+m-2}(k) + a_{n+m}(k) \text{ for } n \neq m \\ 2a_2(k) + 2a_4(k) + ... + 2a_{2n-2}(k) + a_{2n}(k) \\ \text{for } n = m \end{cases}$$

The grand partition function of this system at magnetic field h and chemical potential A is written as follows,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{M=0}^{[N/2]} \left(\frac{\sinh \frac{(N-2M+1)h}{T}}{\sinh \frac{h}{T}} \right) \sum_{\{I,J^n\}} \exp\left(-\frac{1}{T} \left(E_{N,M,\{I,J^n\}} - AN \right) \right) \tag{12.22}$$

where $E_{N,M,\{I,J^n\}}$ are eigenvalues of the Hamiltonian

$$\mathscr{H} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + 2c \sum_{i<j} \delta\left(x_i - x_j\right)$$

with total spin $N/2-M$. In other words the state belongs to the representation $\left[2^M 1^{N-2M}\right]$. By the steepest decent method the Gibbs free energy at a given temperature T, chemical potential A and magnetic field h is given by

$$\begin{aligned} &G(T, A, h) = -T \ln \Xi = E(\rho) - AN(\rho) \\ &- h\left(N(\rho) - 2M\left(\sigma_n\right)\right) - TS\left(\rho, \rho_h, \sigma_n, \sigma_n^h\right) \end{aligned} \tag{12.23}$$

We have

$$\begin{aligned} &\frac{E}{L} = \int k^2 \rho(k) \mathrm{d}k, \quad \frac{N}{L} = \int \rho(k) \mathrm{d}k \\ &\frac{M}{L} = \sum_{n=1}^{\infty} n \int \sigma_n(k) \mathrm{d}k \end{aligned} \tag{12.24}$$

$$\begin{aligned} &\frac{\mathrm{S}}{L} = \int \left\{ \left(\rho + \rho^h\right) \ln\left(\rho + \rho^h\right) - \rho \ln \rho - \rho^h \ln \rho^h \right\} \mathrm{d}k \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \int \left\{ \left(\sigma_n + \sigma_n^h\right) \ln\left(\sigma_n + \sigma_n^h\right) - \sigma_n \ln \sigma_n - \sigma_n^h \ln \sigma_n^h \right\} \mathrm{d}k \end{aligned} \tag{12.25}$$

Thus the free energy is a functional of functions $\left\{\rho, \rho^h, \sigma_n, \sigma_n^h\right\}$. It must be minimized under the conditions (12.19) and (12.20). At the thermodynamic equilibrium the variation of G must be zero,

$$
\begin{aligned}
0 = \delta G/L = & \int \left(k^2 - A - h\right) \delta\rho(k) \mathrm{d}k + \sum_{n=1}^{\infty} 2nh \int \delta\sigma_n(k) \mathrm{d}k \\
& - T \int \left\{ \delta\rho \ln\left(\frac{\rho + \rho^h}{\rho}\right) + \delta\rho^h \ln\left(\frac{\rho + \rho^h}{\rho^h}\right) \right\} \mathrm{d}k \\
& - T \sum_{n=1}^{\infty} \int \left\{ \delta\sigma_n \ln\left(\frac{\sigma_n + \sigma_n^h}{\sigma_n}\right) + \delta\sigma_n^h \ln\left(\frac{\sigma_n + \sigma_n^h}{\sigma_n^h}\right) \right\} \mathrm{d}k
\end{aligned} \tag{12.26}
$$

From equations (12.19) and (12.20) we have

$$
\delta\rho^h = -\delta\rho + \sum_{n=1}^{\infty} a_n * \delta\sigma_n, \quad \delta\sigma^h = a_n * \delta\rho - \delta\sigma - \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \delta\sigma_m
$$

Substituting these into equation (12.26) we have

$$
\begin{aligned}
\frac{\delta G}{TL} = & \int \left\{ \frac{k^2 - A - h}{T} - \ln\left(\frac{\rho^h}{\rho}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} a_n * \ln\left(1 + \frac{\sigma_n}{\sigma_n^h}\right) \right\} \delta\rho \mathrm{d}k \\
& + \sum_{n=1}^{\infty} \int \left\{ \frac{2nh}{T} - \ln\left(\frac{\sigma_n^h}{\sigma_n}\right) - a_n * \ln\left(1 + \frac{\rho}{\rho^h}\right) \right. \\
& \left. + \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \ln\left(1 + \frac{\sigma_m^h}{\sigma_m}\right) \right\} \delta\sigma_n \, \mathrm{d}k
\end{aligned} \tag{12.27}
$$

Thus we have a set of coupled non-linear integral equations for $\zeta(k) \equiv \rho^h(k)/\rho(k)$ and $\eta_n(k) \equiv \sigma_n^h(k)/\sigma_n(k)$ as follows:

$$
\ln \zeta(k) = \frac{k^2 - A - h}{T} - \sum_{n=1}^{\infty} a_n * \ln\left(1 + \eta_n^{-1}(k)\right) \tag{12.28}
$$

$$
\begin{aligned}
\ln \eta_n(k) = & \frac{2nh}{T} - a_n * \ln\left(1 + \zeta^{-1}(k)\right) \\
& + \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \ln\left(1 + \eta_m^{-1}(k)\right), \quad n = 1, 2, ...
\end{aligned} \tag{12.29}
$$

Equations (12.19) and (12.20) are rewritten as

$$
(1 + \zeta(k))\rho(k) = \frac{1}{2\pi} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n * \sigma_n(k) \tag{12.30}
$$

$$
a_n * \rho(k) = (1 + \eta_n(k)) \, \sigma_n(k) + \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \sigma_m(k) \tag{12.31}
$$

From the thermodynamics the pressure is given by

$$
p = -G/L \tag{12.32}
$$

Using equations (12.23), (12.25), (12.27) and (12.29) one obtains

$$
p = T \int \ln\left(1 + \zeta^{-1}(k)\right) \frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \tag{12.33}
$$

This is the same expression as the one for free energy of repulsive bosons in (7.20). The equations (12.27) can be written as follows:

$$\ln\zeta = \frac{k^2-A}{T} - R * \ln\left(1+\zeta^{-1}\right) - s * \ln\left(1+\eta_1\right) \tag{12.34}$$

$$\ln\eta_1(k) = s * \ln\left(\left(1+\eta_2\right) / \left(1+\zeta^{-1}\right)\right) \tag{12.35}$$

$$\ln\eta_n(k) = s * \ln\left(1+\eta_{n-1}\right)\left(1+\eta_{n+1}\right) \tag{12.36}$$

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\ln\eta_n}{n} = \frac{2h}{T} \tag{12.37}$$

where

$$s(x) = \frac{1}{4c'}\operatorname{sech}\frac{\pi x}{2c'}, \quad R(x) = a_1 * s(x) = \int_{-\infty}^{\infty} a_1(x-y)s(y)\mathrm{d}y \tag{12.38}$$

To derive these we should note the following relations:

$$s * \left(a_{n-1}+a_{n+1}\right) = a_n, \quad s * \left(T_{n-1,m}+T_{n+1,m}\right) = T_{nm} - \left(\delta_{n-1,m}+\delta_{n+1,m}\right)s \tag{12.39}$$

24.7.2 12.2 Some special limits

12.2.1 c $\to$ 0+

At first we consider the limit $c \to 0+$. Here the width of the functions $s(x)$ and $R(x)$ becomes zero and we can replace them by $\frac{1}{2}\delta(x)$. Then equations (12.34) – (12.37) are written as follows:

$$\ln\zeta(k) = \frac{k^2-A}{T} - \frac{1}{2}\ln\left(1+\zeta^{-1}(k)\right)\left(1+\eta_1(k)\right) \tag{12.40}$$

$$\ln\eta_1(k) = \frac{1}{2}\ln\left(\left(1+\eta_2(k)\right) / \left(1+\zeta^{-1}(k)\right)\right) \tag{12.41}$$

$$\ln\eta_n(k) = \frac{1}{2}\ln\left(1+\eta_{n-1}(k)\right)\left(1+\eta_{n+1}(k)\right) \tag{12.42}$$

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\ln\eta_n(k)}{n} = \frac{2h}{T} \tag{12.43}$$

Equation (12.42) is a difference equation. The general solution is

$$\eta_n = \left(\frac{a^n b - a^{-n}b^{-1}}{a-a^{-1}}\right)^2 - 1 \tag{12.44}$$

a and b are arbitrary parameters which should be determined by other conditions. From (12.43) we have $a = \exp(|h|/T)$. Then the solution of (12.42) and (12.43) is written as

$$\eta_n(k) = \left(\frac{\sinh f(k) + nh/T}{\sinh h/T}\right)^2 - 1 \tag{12.45}$$

Substituting this into (12.41) we have

$$\frac{1}{1+\zeta^{-1}} = \left(\frac{\sinh f(k)}{h/T}\right)^2 \tag{12.46}$$

Thus equation (12.40) becomes

$$\ln \frac{\sinh f(k)}{\sinh(h/T - f(k))} = \frac{k^2 - A}{T} \tag{12.47}$$

Solving this equation we have

$$f(k) = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \exp\left[\left(k^2 - A + h \right) / T \right]}{1 + \exp\left[\left(k^2 - A - h \right) / T \right]} \right) \tag{12.48}$$

$$1 + \zeta^{-1} = \left(1 + e^{-\left(k^2 - A + h \right)/T} \right) \left(1 + e^{-\left(k^2 - A - h \right)/T} \right) \tag{12.49}$$

$$p = T \int \frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \ln \left(\left(1 + e^{-\left(k^2 - A + h \right)/T} \right) \left(1 + e^{-\left(k^2 - A - h \right)/T} \right) \right) \tag{12.50}$$

The last equation coincides with (2.56) at $h = 0$. Thus we can reproduce the known results for the $c = 0$ case.

12.2.2 $c \to \infty$

In this case the $\eta_j(k)$ are independent of k, because $s(x)$ and $R(k)$ are infinitely wide functions. Then equations (12.35)-(12.37) become

$$\ln \eta_1 = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \eta_2 \right), \quad \ln \eta_j = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \eta_{j-1} \right) \left(1 + \eta_{j+1} \right)$$
$$\lim_{n \to \infty} \frac{\ln \eta_n}{n} = \frac{2h}{T} \tag{12.51}$$

The solution of this set of equations is

$$\eta_n = \left(\frac{\sinh(n+1)h/T}{\sinh h/T} \right)^2 - 1 \tag{12.52}$$

From equation (12.34) we have

$$\zeta(k) = e^{\frac{k^2 - A}{T}} \frac{1}{e^{h/T} + e^{-h/T}}$$
$$p = T \int \frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \ln \left(1 + 2\cosh(h/T) e^{-\frac{k^2 - A}{T}} \right) \tag{12.53}$$

24.8 $S = 1/2$ fermions with an attractive potential

Finite temperature integral equations for nested systems by Takahashi

24.8.1 13.1 Derivation of the thermodynamic equations

In the ground state, each Λ is accompanied by two complex k s. This is regarded as a pair of up-spin and down-spin electrons,

$$k_\alpha^1 = \Lambda'_\alpha + i \left| c' \right|, \quad k_\alpha^2 = \Lambda'_\alpha - i \left| c' \right|, \quad \alpha = 1, 2, ..., M'$$

At finite temperature there appear Λs which are not accompanied by complex k s. These Λs form strings similar to those in the repulsive case,

$$\Lambda_{\alpha,j}^n = \Lambda_\alpha^n + (n + 1 - 2j) \left| c' \right|, \quad j = 1, 2, ..., n, \quad \alpha = 1, 2, ..., M_n$$

Thus an eigenstate is characterized by $N-2M'$ real k s, M' real Λ', and M_n Λ^n. We have $M = M' + \sum_{n=1}^{\infty} M_n$. From equation (12.1) we have

$$\exp i\left(k_\alpha^1 + k_\alpha^2\right) L = \prod_{\beta\neq\alpha} e\left(\frac{\Lambda'_\alpha - \Lambda'_\beta}{-2\left|c'\right|}\right)\left\{\prod_{m,\beta,j} e\left(\frac{\Lambda'_\alpha - \Lambda_\beta^{n,j}}{-2\left|c'\right|}\right)\right\}$$
$$\times\, e\left(\frac{k_\alpha^1 - \Lambda'_\alpha}{-\left|c'\right|}\right) e\left(\frac{k_\alpha^2 - \Lambda'_\alpha}{-\left|c'\right|}\right) \tag{13.1}$$

From equation (12.2) we have

$$e\left(\frac{k_\alpha^1 - \Lambda'_\alpha}{-\left|c'\right|}\right) e\left(\frac{k_\alpha^2 - \Lambda'_\alpha}{-\left|c'\right|}\right) = \prod_{j=1}^{N-2M'} e\left(\frac{\Lambda'_\alpha - k_j}{-\left|c'\right|}\right)\left\{\prod_{m,\beta,j} e\left(\frac{\Lambda'_\alpha - \Lambda_\beta^{n,j}}{2\left|c'\right|}\right)\right\} \tag{13.2}$$

Substituting this into equation (13.1) we have

$$\exp\left(2i\Lambda_\alpha L\right) = -\prod_{j=1}^{N-2M'} e\left(\frac{\Lambda'_\alpha - k_j}{-\left|c'\right|}\right)\prod_{\beta=1}^{M'} e\left(\frac{\Lambda'_\alpha - \Lambda'_\beta}{-2\left|c'\right|}\right) \tag{13.3}$$

Here we have represented an unpaired k as k_j. From equation (12.1) we have

$$\exp\left(ik_j L\right) = \prod_{\alpha=1}^{M'} e\left(\frac{k_j - \Lambda'_\alpha}{-\left|c'\right|}\right)\prod_{n=1}^{\infty}\prod_{\alpha=1}^{M_n} e\left(\frac{k_j - \Lambda_\alpha^n}{-n\left|c'\right|}\right) \tag{13.4}$$

And from equation (12.2),

$$\prod_{j=1}^{N-2M'} e\left(\frac{\Lambda_\alpha - k_j}{n\left|c'\right|}\right) = -\prod_{m=1}^{\infty}\prod_{\beta=1}^{M_m} E_{nm}\left(\frac{\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta^m}{\left|c'\right|}\right) \tag{13.5}$$

The logarithms of equations (13.3)-(13.5) are

$$2\Lambda_\alpha L = 2\pi J'_\alpha + \sum_{j=1}^{N-2M'} \theta\left(\frac{\Lambda'_\alpha - k_j}{-\left|c'\right|}\right) + \sum_{\beta=1}^{M'} \theta\left(\frac{\Lambda'_\alpha - \Lambda'_\beta}{-2\left|c'\right|}\right) \tag{13.6}$$

$$k_j L = 2\pi I_j + \sum_{\alpha=1}^{M'} \theta\left(\frac{k_j - \Lambda'_\alpha}{-\left|c'\right|}\right) + \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{M_n} \theta\left(\frac{k_j - \Lambda_\alpha^n}{-n\left|c'\right|}\right) \tag{13.7}$$

$$\sum_{j=1}^{N-2M'} \theta\left(\frac{\Lambda_\alpha^n - k_j}{n\left|c'\right|}\right) = 2\pi J_\alpha^n + \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{\beta=1}^{M_m} \Theta_{nm}\left(\frac{\Lambda_\alpha^n - \Lambda_\beta^m}{\left|c'\right|}\right) \tag{13.8}$$

Here J'_α is an integer (half-odd integer) for $N - M'$ odd (even), I_j is an integer (half-odd integer) for $M' + M_1 + M_2 + \ldots$ even (odd). J_α^n is an integer (half-odd integer) for $N - M_n$ odd (even) and satisfies:

$$\left|J_\alpha^n\right| \leq \frac{1}{2}\left(N - 2M - \sum_{m=1}^{\infty} t_{nm} M_m\right)$$

We define functions $j'\left(\Lambda'\right), h(k), j_n\left(\Lambda^n\right)$,

$$j'\left(\Lambda'\right) \equiv 2\Lambda' - \frac{1}{L}\left\{\sum_{j=1}^{N-2M'} \theta\left(\frac{\Lambda' - k_j}{-\left|c'\right|}\right) + \sum_{\beta=1}^{M'} \theta\left(\frac{\Lambda' - \Lambda'_\beta}{-2\left|c'\right|}\right)\right\} \tag{13.9}$$

$$h(k) \equiv k - \frac{1}{L}\left\{\sum_{\alpha=1}^{M'} \theta\left(\frac{k - \Lambda'_\alpha}{-\left|c'\right|}\right) + \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{M_n} \theta\left(\frac{k - \Lambda^n_\alpha}{-n\left|c'\right|}\right)\right\} \tag{13.10}$$

$$j_n\left(\Lambda^n\right) \equiv \frac{1}{L}\left\{\sum_{j=1}^{N-2M'} \theta\left(\frac{\Lambda^n - k_j}{n\left|c'\right|}\right) - \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{\beta=1}^{M_m} \Theta_{nm}\left(\frac{\Lambda^n - \Lambda^m_\beta}{\left|c'\right|}\right)\right\} \tag{13.11}$$

Holes of Λ', k and Λ^n are defined as solutions of

$$\begin{aligned} j'\left(\Lambda'\right) &= 2\pi \times (\text{ omitted } J') \\ h(k) &= 2\pi \times (\text{ omitted } I) \\ j_n\left(\Lambda^n\right) &= 2\pi \times (\text{ omitted } J^n) \end{aligned} \tag{13.12}$$

In the limit of a very large system we define the distribution functions of Λ', k, Λ^n as $\sigma'(k), \rho(k), \sigma_n(k)$ and those of the holes as $\sigma'^h(k), \rho^h(k)$ and $\sigma^h_n(k)$. Using the relations:

$$\begin{aligned} \frac{dj'(k)}{\mathrm{d}k} &= 2\pi\left(\sigma'(k) + \sigma'^h(k)\right) \\ \frac{dh(k)}{\mathrm{d}k} &= 2\pi\left(\rho'(k) + \rho'^h(k)\right) \\ \frac{dj_n(k)}{\mathrm{d}k} &= 2\pi\left(\sigma_n(k) + \sigma^h_n(k)\right) \end{aligned}$$

we have equations for $\sigma', \sigma'^h, \rho, \rho^h, \sigma_n, \sigma^h_n$:

$$\frac{1}{\pi} = \sigma' + \sigma'^h + a_2 * \sigma' + a_1 * \rho \tag{13.13}$$

$$\frac{1}{2\pi} = \rho + \rho^h + a_1 * \sigma' + \sum_n a_n * \sigma_n \tag{13.14}$$

$$a_n * \rho = \sigma_n + \sigma^h_n + \sum_m T_{nm} * \sigma_m \tag{13.15}$$

Here

$$\begin{aligned} a_n(k) &= \frac{n\left|c'\right|}{\pi\left(k^2 + \left(nc'\right)^2\right)}, \quad a_0(k) = \delta(k), \\ T_{nm}(k) &\equiv \begin{cases} a_{|n-m|}(k) + 2a_{|n-m|+2}(k) + 2a_{|n-m|+4}(k) + \ldots \\ \quad +2a_{n+m-2}(k) + a_{n+m}(k)) \text{ for } n \neq m \\ 2a_2(k) + 2a_4(k) + \ldots + 2a_{2n-2}(k) + a_{2n}(k) \\ \quad \text{for } n = m \end{cases} \end{aligned} \tag{13.16}$$

The grand partition function is

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{M=0}^{[N/2]}\left(\frac{\sinh\frac{(N-2M+1)h}{T}}{\sinh\frac{h}{T}}\right)\sum_{\{J',J^n\}}\exp\left(\frac{AN - E_{N,M,\{J',l,J'\}}}{T}\right) \tag{13.17}$$

The Gibbs free energy is given by

$$G(T,A,h) = -T\ln\Xi = E\left(\rho,\sigma'\right) - AN\left(\rho,\sigma'\right) \\ - h\left(N\left(\rho,\sigma'\right) - 2M\left(\sigma',\sigma_n\right)\right) - TS\left(\sigma',\sigma'^h,\rho,\rho_h,\sigma_n,\sigma_n^h\right) \tag{13.18}$$

where

$$E\left(\rho,\sigma'\right)/L = \int k^2\rho(k) + 2\left(k^2 - c'^2\right)\sigma'(k)\mathrm{d}k \tag{13.19}$$

$$N\left(\rho,\sigma'\right)/L = \int \rho(k) + 2\sigma'(k)\mathrm{d}k \tag{13.20}$$

$$M\left(\sigma',\sigma_n\right)/L = \int \sigma'(k) + \sum_{n=1}^{\infty} n\sigma_n(k)\mathrm{d}k \tag{13.21}$$

$$\begin{aligned} &\mathrm{S}\left(\sigma',\sigma'^h,\rho,\rho_h,\sigma_n,\sigma_n^h\right)/L \\ &= \int \left\{\left(\sigma'+\sigma'^h\right)\ln\left(\sigma'+\sigma'^h\right) - \sigma'\ln\sigma' - \sigma'^h\ln\sigma'^h\right\}\mathrm{d}k \\ &+ \int \left\{\left(\rho+\rho^h\right)\ln\left(\rho+\rho^h\right) - \rho\ln\rho - \rho^h\ln\rho^h\right\}\mathrm{d}k \\ &+ \sum_n \int \left\{\left(\sigma_n+\sigma_n^h\right)\ln\left(\sigma_n+\sigma_n^h\right) - \sigma_n\ln\sigma_n - \sigma_n^h\ln\sigma_n^h\right\}\mathrm{d}k \end{aligned} \tag{13.22}$$

By the condition of minimizing the free energy, we have

$$\begin{aligned} 0 = \delta G/L &= \int 2\left(k^2 - c'^2\right)\delta\sigma'(k) + \left(k^2 - A - h\right)\delta\rho(k)\mathrm{d}k \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} 2nh\int \delta\sigma_n(k)\mathrm{d}k \\ &- T\int \left\{\delta\sigma'\ln\left(\frac{\sigma'+\sigma'^h}{\sigma'}\right) + \delta\sigma'^h\ln\left(\frac{\sigma'+\sigma'^h}{\sigma'^h}\right)\right. \\ &\quad \left. + \delta\rho\ln\left(\frac{\rho+\rho^h}{\rho}\right) + \delta\rho^h\ln\left(\frac{\rho+\rho^h}{\rho^h}\right)\right\}\mathrm{d}k \\ &- T\sum_{n=1}^{\infty}\int \left\{\delta\sigma_n\ln\left(\frac{\sigma_n+\sigma_n^h}{\sigma_n}\right) + \delta\sigma_n^h\ln\left(\frac{\sigma_n+\sigma_n^h}{\sigma_n^h}\right)\right\}\mathrm{d}k \end{aligned}$$

From equations (13.13), (13.14) and (13.15) we have

$$\begin{aligned} \delta\sigma'^h &= -\delta\sigma' - a_2 * \delta\sigma' - a_1 * \delta\rho \\ \delta\rho^h &= -\delta\rho - a_1 * \delta\sigma' - \sum_{n=1}^{\infty} a_n * \delta\sigma_n \\ \delta\sigma_n^h &= a_n * \delta\rho - \delta\sigma_n - \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \delta\sigma_m \end{aligned}$$

Substituting these into equation (13.23) we have a set of coupled non-linear integral equations for $\eta' = \sigma'^h/\sigma', \zeta = \rho^h/\rho$, and $\eta_n = \sigma_n^h/\sigma_n$ as follows:

$$\ln \eta' = \frac{2\left(k^2 - c'^2 - A\right)}{T} + a_2 * \ln\left(1 + \eta'^{-1}\right) + a_1 * \ln\left(1 + \zeta^{-1}\right)$$
$$\ln \zeta = \frac{k^2 - A - h}{T} + a_1 * \ln\left(1 + \eta'^{-1}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} a_n * \ln\left(1 + \eta_n^{-1}\right)$$
$$\ln \eta_n = \frac{2nh}{T} + a_n * \ln\left(1 + \zeta^{-1}\right) + \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \ln\left(1 + \eta_m^{-1}\right) \tag{13.24}$$

The pressure p and Gibbs free energy G are given by

$$p = -\frac{G}{L} = T \int \ln\left(1 + \eta'^{-1}\right) \frac{\mathrm{d}k}{\pi} + T \int \ln\left(1 + \zeta^{-1}\right) \frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \tag{13.25}$$

The equations (13.24) can be written as follows:

$$\ln \eta' = \frac{2\left(k^2 - c'^2 - A\right)}{T} + a_2 * \ln\left(1 + \eta'^{-1}\right) + a_1 * \ln\left(1 + \zeta^{-1}\right)$$
$$\ln \zeta = s * \ln\left(1 + \eta'\right) - s * \ln\left(1 + \eta_1\right)$$
$$\ln \eta_1 = s * \left(\ln\left(1 + \zeta^{-1}\right) + \ln\left(1 + \eta_2\right)\right)$$
$$\ln \eta_n = s * \left(\ln\left(1 + \eta_{n-1}\right) + \ln\left(1 + \eta_{n+1}\right)\right), \quad n = 2, 3, \ldots$$
$$\lim_{n\to\infty} \frac{\ln \eta_n}{n} = \frac{2h}{T} \tag{13.26}$$

From equations (13.13), (13.14) and (13.15) we have a set of linear equations for σ', ρ, σ_n

$$\frac{1}{\pi} = \sigma'\left(1 + \eta'\right) + a_2 * \sigma' + a_1 * \rho \tag{13.27}$$
$$\frac{1}{2\pi} = \rho(1 + \zeta) + a_1 * \sigma' + \sum_n a_n * \sigma_n \tag{13.28}$$
$$a_n * \rho = \left(1 + \eta_n\right)\sigma_n + \sum_m T_{nm} * \sigma_m \tag{13.29}$$

24.8.2 13.2 Some special limits

13.2.1$c \to 0$

In this limit we can put $a_1 = a_2 = \delta(x), s = \frac{1}{2}\delta(x)$. Then equation (13.26) becomes

$$\eta' = \exp\left(\frac{2\left(k^2 - A\right)}{T}\right)\left(1 + \eta'^{-1}\right)\left(1 + \zeta^{-1}\right)$$
$$\zeta = \sqrt{\frac{1 + \eta'}{1 + \eta_1}}$$

$$\eta_1 = \sqrt{\left(1 + \zeta^{-1}\right)\left(1 + \eta_2\right)}$$
$$\eta_n = \sqrt{\left(1 + \eta_{n-1}\right)\left(1 + \eta_{n+1}\right)}$$
$$\lim_{n\to\infty} \frac{\ln \eta_n}{n} = \frac{2h}{T} \tag{13.30}$$

The general solution of the second, third, fourth and fifth equations is

$$\eta_n = f^2(n) - 1, \zeta^{-1} = f^2(0) - 1, \frac{1}{1+\eta'} = f^2(-1)$$
$$f(n) \equiv \frac{bz^n - b^{-1}z^{-n}}{z - z^{-1}} \tag{13.31}$$

Here b is a function of k and $z \equiv e^{-h/T}$. Substituting these into the first equation we can determine $b(k)$,

$$b(k) = z^2 \sqrt{\frac{1 + z^{-1}e^{(k^2-A)/T}}{1 + ze^{(k^2-A)/T}}}$$

Substituting these into (13.25) we have

$$p = T \int \frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \ln\left(1 + e^{-\left(k^2-A+h\right)/T}\right)\left(1 + e^{-\left(k^2-A-h\right)/T}\right) \tag{13.32}$$

At $h = 0$ this result coincides with the pressure of non-interacting fermions (2.56).

13.2.2 $T \to 0+$

In the low-temperature limit we introduce the following quantities:

$$\epsilon'(k) = T \ln \eta'(k), \kappa(k) = T \ln \zeta(k), \epsilon_n(k) = T \ln \eta_n(k)$$

We can show that $\epsilon_n(k) > 0$. Then in the limit of $T \to 0, \epsilon'(k)$ and $\kappa(k)$ are determined by:

$$\epsilon'(k) = 2\left(k^2 - A - c^2\right) - a_2 * \epsilon'^{-}(k) - a_1 * \kappa^{-}(k)$$
$$\kappa(k) = k^2 - A - h - a_1 * \epsilon'^{-}(k) \tag{13.33}$$

Here we used (13.24). From these equations we can show that ϵ' and κ are monotonically increasing functions of k^2. We define parameters B and Q by $\epsilon'(B) = 0$ and $\kappa(Q) = 0$. η' and ζ are zero in the region $[B, -B]$ and $[Q, -Q]$, respectively, and infinity outside these regions. From equations (13.13)-(13.15) we have a set of linear integral equations in the limit $T \to 0$,

$$\frac{1}{\pi} = \sigma'(k) + \int_{-B}^{B} a_2\left(k - k'\right)\sigma'\left(k'\right)\mathrm{d}k' + \int_{-Q}^{Q} a_1\left(k - k'\right)\rho\left(k'\right)\mathrm{d}k'$$
$$\frac{1}{2\pi} = \rho(k) + \int_{-B}^{B} a_1\left(k - k'\right)\sigma'\left(k'\right)\mathrm{d}k'$$

These are equivalent to equations (2.120) and (2.121).

24.9 Thermodynamics of the Hubbard model

Finite temperature integral equations for nested systems by Takahashi

24.9.1 14.1 Strings of the Hubbard model

The author obtained the thermodynamic Bethe-ansatz equation for the Hubbard model [95]. It is expected that there are strings of Λs of arbitrary length and real independent ks by analogy with the repulsive delta fermion problem. But for the thermodynamics we must consider pairs of fermions and bound states of pairs of fermions. A pair of fermions is given by

$$\begin{aligned} k_\alpha^1 &= \pi - \sin^{-1}\left(\Lambda'_\alpha + U'i\right) \\ k_\alpha^2 &= \pi - \sin^{-1}\left(\Lambda'_\alpha - U'i\right) \end{aligned} \tag{14.1}$$

Here we take the branch of $\sin^{-1}$ as $-\pi/2 < \Re \sin^{-1} x \leq \pi/2$. The energy of this state is given by

$$E = -2t\left(\cos k_\alpha^1 + \cos k_\alpha^2\right) = 4t\Re\sqrt{1-\left(\Lambda'_\alpha - U'i\right)^2} \tag{14.2}$$

This value of this excitation is always positive, and is of the order of U when U is large. Thus for the low-temperature thermodynamics this excitation is not relevant. But in the high-temperature limit one cannot get the correct entropy per site $(\ln 4)$ without these excitations. This excitation resembles the pairs of fermions which appear in attractive delta-fermions. In the Hubbard model there appear bound states of n pairs. This excitation has $2n$ks and n Λs,

$$\begin{aligned} &\Lambda_\alpha'^{nj} = \Lambda_\alpha'^n + (n+1-2j)U'i, \quad j = 1, 2, ..., n \\ &k_\alpha^1 = \pi - \sin^{-1}\left(\Lambda_\alpha'^n + niU'\right) \\ &k_\alpha^2 = \sin^{-1}\left(\Lambda_\alpha'^n + (n-2)iU'\right) \\ &k_\alpha^3 = \pi - k_\alpha^2 \\ &k_\alpha^4 = \sin^{-1}\left(\Lambda_\alpha'^n + (n-4)iU'\right) \\ &k_\alpha^5 = \pi - k_\alpha^4 \\ &\cdots, \\ &k_\alpha^{2n-2} = \sin^{-1}\left(\Lambda_\alpha'^n - (n-2)iU'\right) \\ &k_\alpha^{2n-1} = \pi - k_\alpha^{2n-2} \\ &k_\alpha^{2n} = \pi - \sin^{-1}\left(\Lambda_\alpha'^n - niU'\right) \end{aligned} \tag{14.3}$$

The energy of this excitation is

$$E = -2t\sum_{j=1}^{2n}\cos k_\alpha^j = 4t\Re\sqrt{1-\left(\Lambda'_\alpha - nU'i\right)^2} \tag{14.4}$$

The other excitation is strings of $n\Lambda$ s,

$$\Lambda_\alpha^{nj} = \Lambda_\alpha^n + (n+1-2j)U'i \tag{14.5}$$

Essler, Korepin and Schoutens showed that this classification of the Betheansatz eigenstates gives 4^N states [24]. We should construct equations for the $M'_n\Lambda_\alpha'^n$ s, $N - 2\sum nM'_n k_j$ s and $M_n\Lambda_n$ s. The equations for these are derived from (6.29) and (6.30),

$$\exp\left(ik_j N_a\right) = \prod_{(n,\alpha)} e\left(\frac{\sin k_j - \Lambda_\alpha^n}{nU'}\right)\prod_{(n,\alpha)} e\left(\frac{\sin k_j - \Lambda_\alpha'^n}{nU'}\right) \tag{14.6}$$

$$\begin{aligned} &\exp\left(iN_a\sum_{l=1}^{2n}k_\alpha^{n,l}\right) \\ &\quad = \exp\left(-N_a\left(\sin^{-1}\left(\Lambda_\alpha'^n + inU'\right) + \sin^{-1}\left(\Lambda_\alpha'^n - inU'\right)\right)\right) \\ &\quad = -\prod_{j=1}^{N-2M'} e\left(\frac{\Lambda_\alpha'^n - \sin k_j}{nU'}\right)\prod_{(m,\beta)} E_{nm}\left(\frac{\Lambda_\alpha'^n - \Lambda_\beta''}{U'}\right) \\ &\prod_{j=1}^{N-2M'} e\left(\frac{\Lambda_\alpha^n - \sin k_j}{nU'}\right) = -\prod_{(m,\beta)} E_{nm}\left(\frac{\Lambda_\alpha^n - \Lambda_\beta^m}{U'}\right) \end{aligned}$$

Taking the logarithm of these equations we have

$$k_j N_a = 2\pi I_j - \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{M_n}\theta\left(\frac{\sin k_j - \Lambda_\alpha^n}{nU'}\right) - \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{\alpha=1}^{M'_n}\theta\left(\frac{\sin k_j - \Lambda_\alpha'^n}{nU'}\right)$$

$$N_a\left(\sin^{-1}\left(\Lambda_\alpha'^n + inU'\right) + \sin^{-1}\left(\Lambda_\alpha'^n - inU'\right)\right) = 2\pi J_\alpha'^n \tag{14.9}$$

$$+ \sum_{j=1}^{N-2M'}\theta\left(\frac{\Lambda_\alpha'^n - \sin k_j}{nU'}\right) + \sum_{(m,\beta)}\Theta_{nm}\left(\frac{\Lambda_\alpha'^n - \Lambda_\beta'^m}{U'}\right) \tag{14.10}$$

$$\sum_{j=1}^{N-2M'}\theta\left(\frac{\Lambda_\alpha^n - \sin k_j}{nU'}\right) = 2\pi I_\alpha^n + \sum_{(m,\beta)}\Theta_{nm}\left(\frac{\Lambda_\alpha^n - \Lambda_\beta^m}{U'}\right) \tag{14.11}$$

Here $I_j, J_\alpha^n, J_\alpha'^n$ should satisfy the following conditions:

$$I_j = \begin{cases} \text{integer}, & \left(\sum_{i=1}^{\infty}(M_i + M_i')\ \text{ even}\right) \\ \text{half}\ -\ \text{odd integer}, & \left(\sum_{i=1}^{\infty}(M_i + M_i')\ \text{ odd}\right) \end{cases}$$

$$J'^n = \begin{cases} \text{integer}, & (N - M_n' \text{ odd}) \\ \text{half}\ -\ \text{odd integer}, & (N - M_n' \text{ even}) \end{cases}$$

$$J^n = \begin{cases} \text{integer}, & (N - M_n \text{ odd}) \\ \text{half}\ -\ \text{odd integer}, & (N - M_n \text{ even}) \end{cases}$$

$$|J_\alpha'^n| < \frac{1}{2}\left(N_a - N + 2M' - \sum_{m=1}^{\infty} t_{nm} M_m'\right)$$

$$|J_\alpha^n| < \frac{1}{2}\left(N - 2M' - \sum_{m=1}^{\infty} t_{nm} M_m'\right) \tag{14.12}$$

where $t_{nm} \equiv 2\min(n,m) - \delta_{nm}$. A set of integers $\{I_j, J_\alpha^n, J_\alpha' n\}$ satisfying this condition gives an eigenstate $|\Psi\rangle$ with particle number N and down-spin number M. We can generate $(N_a - N + 1)(N - 2M + 1)$ states using the η^- and S^-operators defined in (6.10) and (6.14). The grand partition function is given by

$$\Xi(T,A,h) = \sum_{I_j, J_\alpha^n, J_\alpha'^n} \exp\left(-\frac{E - AN}{T}\right)$$

$$\times \left(1 + e^{(2A-U)/T} + e^{2(2A-U)/T} + \ldots + e^{(N_a - N)(2A-U)/T}\right)$$

$$\times \left(1 + e^{-2h/T} + e^{-4h/T} + \ldots + e^{-2(N-2M)h/T}\right)$$

$$= \sum_{N=0}^{N_a} \frac{\sinh\left(N_a - N + 1\right)(A - U/2)/T}{\sinh(A - U/2)/T} \sum_{M=0}^{[N/2]} \frac{\sinh(N - 2M + 1)h/T}{\sinh h/T}$$

$$\times \sum_{I_j, J_\alpha^n, J_\alpha'} \exp\left(-\frac{E - AN_a + (N_a - N)U/2 + h(N - 2M)}{T}\right) \tag{14.13}$$

The energy E and momentum K of this state is given by

$$E = \sum_{j=1}^{N-2M'}(-2t\cos k_j - h) + \sum_{(n,\alpha)} 4t\Re\sqrt{1 - \left(\Lambda_\alpha'^n - \text{in}\,U'\right)^2}$$

$$+ 2h \sum_{n=1}^{\infty} n M_n \tag{14.14}$$

$$K = \frac{2\pi}{N_a} \left(\sum_j I_j - \sum_{(n,\alpha)} J_\alpha^{\prime n} - \sum_{(n,\alpha)} J_\alpha^n \right) \tag{14.15}$$

24.9.2 14.2 Thermodynamic Bethe-ansatz equation for the Hubbard model

In the case $A \leq U/2, h \geq 0$ we have

$$G = -T \ln \Xi = E - AN - T \, \mathrm{S} \tag{14.16}$$

$$\begin{aligned}
E/N_a &= \int_{-\pi}^{\pi} (-2t \cos k - h) \rho(k) \mathrm{d}k \\
&+ \sum_{n=1}^{\infty} \int 4t \Re \sqrt{1 - (\Lambda - inU')^2} \sigma_n'(\Lambda) \mathrm{d}\Lambda + 2h \sum_{n=1}^{\infty} n \int \sigma_n(\Lambda) \mathrm{d}\Lambda \\
N/N_a &= \int_{-\pi}^{\pi} \rho(k) \mathrm{d}k + \sum_{n=1}^{\infty} 2n \int \sigma_n'(\Lambda) \mathrm{d}\Lambda \\
\mathrm{S}/N_a &= \int_{-\pi}^{\pi} \left\{ \left(\rho + \rho^h\right) \ln \left(\rho + \rho^h\right) - \rho \ln \rho - \rho^h \ln \rho^h \right\} \mathrm{d}k \\
&+ \sum_n \int \left\{ \left(\sigma_n + \sigma_n^h\right) \ln \left(\sigma_n + \sigma_n^h\right) - \sigma_n \ln \sigma_n - \sigma_n^h \ln \sigma_n^h \right\} \mathrm{d}\Lambda \\
&+ \sum_n \int \left\{ \left(\sigma_n' + \sigma_n'^h\right) \ln \left(\sigma_n' + \sigma_n'^h\right) - \sigma_n' \ln \sigma_n' - \sigma_n'^h \ln \sigma_n'^h \right\} \mathrm{d}\Lambda
\end{aligned} \tag{14.17}$$

From equations (14.9)-(14.11) we get

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2\pi} &= \rho(k) + \rho^h(k) \\
&- \cos k \left(\sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} a_n(\sin k - \Lambda) \left(\sigma_n'(\Lambda) + \sigma_n(\Lambda)\right) \mathrm{d}\Lambda \right)
\end{aligned} \tag{14.18}$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\pi}^{\pi} a_n(\sin k - \Lambda) \rho(k) \mathrm{d}k &= \sigma_n(\Lambda) + \sigma_n^h(\Lambda) \\
&+ \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \sigma_m(\Lambda)
\end{aligned} \tag{14.19}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\pi} \Re \frac{1}{\sqrt{1 - (\Lambda - nU'i)^2}} &- \int_{-\pi}^{\pi} a_n(\sin k - \Lambda) \rho(k) \mathrm{d}k \\
&= \sigma_n'(\Lambda) + \sigma_n'^h(\Lambda) + \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \sigma_m'(\Lambda)
\end{aligned} \tag{14.20}$$

The condition $\delta G = 0$ gives the equations for $\zeta \equiv \rho^h/\rho, \eta_n \equiv \sigma_n^h/\sigma_n$ and $\eta'_n \equiv \sigma_n'^h/\sigma'_n$,

$$\begin{aligned}
\ln\zeta(k) =& \frac{-2t\cos k - h - A}{T} \\
&+ \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} a_n(\sin k - \Lambda) \ln\left(\frac{1+\eta_n'^{-1}(\Lambda)}{1+\eta_n^{-1}(\Lambda)}\right) \mathrm{d}\Lambda \qquad (14.21)\\
\ln\eta_n(\Lambda) =& \frac{2nh}{T} - \int_{-\pi}^{\pi} \mathrm{d}k \cos k a_n(\sin k - \Lambda) \ln\left(1+\zeta^{-1}(k)\right) \\
&+ \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \ln\left(1+\eta_m^{-1}(\Lambda)\right) \qquad (14.22)\\
\ln\eta'_n(\Lambda) =& \frac{4t\Re\sqrt{1-(\Lambda - nU'i)^2} - 2nA}{T} \\
&- \int_{-\pi}^{\pi} \mathrm{d}k \cos k a_n(\sin k - \Lambda) \ln\left(1+\zeta^{-1}(k)\right) \\
&+ \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \ln\left(1+\eta_m'^{-1}(\Lambda)\right) \qquad (14.23)
\end{aligned}$$

Substituting (14.18), (14.19), (14.20), (14.21), (14.22) and (14.23) we have an expression for the Gibbs free energy per site,

$$\begin{aligned}
G/N_a =& -T\int_{-\pi}^{\pi} \ln\left(1+\zeta^{-1}(k)\right)\frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \\
&- T\sum_{n=1}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \Re\frac{1}{\sqrt{1-(\Lambda-nU'i)^2}} \ln\left(1+\eta_n'^{-1}(\Lambda)\right)\frac{\mathrm{d}\Lambda}{\pi} \qquad (14.24)
\end{aligned}$$

Using the $n = 1$ equation of (14.23) this is transformed as

$$\begin{aligned}
g =& \frac{E_0}{N_a} - A - T\left\{\int_{-\pi}^{\pi} \rho_0(k)\ln(1+\zeta(k))\mathrm{d}k \right. \\
&\left. + \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_0(\Lambda)\ln\left(1+\eta_1(\Lambda)\right)\mathrm{d}\Lambda\right\} \qquad (14.25)
\end{aligned}$$

Here $E_0, \rho_0(k)$ and $\sigma_0(\Lambda)$ are the energy, $\rho(k)$ and $\sigma_1(\Lambda)$ at $T = h = U/2 - A = 0$, (half-filled, zero-field ground state),

$$E_0/N_a = -4t \int_0^\infty \frac{J_0(\omega)J_1(\omega)\mathrm{d}\omega}{1+\exp\left(2U'\omega\right)}$$

$$\sigma_0(\Lambda) = \int_{-\pi}^{\pi} s(\Lambda - \sin k)\frac{\mathrm{d}k}{2\pi}$$

$$\rho_0(k) = \frac{1}{2\pi} + \cos k \int_{-\infty}^{\infty} a_1(\Lambda - \sin k)\sigma_0(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda \tag{14.26}$$

and

$$s(x) \equiv \frac{1}{4U'}\operatorname{sech}\frac{\pi x}{2U'} \tag{14.27}$$

Equations (14.21), (14.22) and (14.23) are transformed as follows:

$$\ln\zeta(k) = \frac{\kappa_0(k)}{T} + \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\Lambda s(\Lambda - \sin k)\ln\left(\frac{1+\eta_1'(\Lambda)}{1+\eta_1(\Lambda)}\right) \tag{14.28}$$

$$\ln\eta_1(\Lambda) = s * \ln\left(1+\eta_2(\Lambda)\right) - \int_{-\pi}^{\pi} s(\Lambda - \sin k)\ln\left(1+\zeta^{-1}(k)\right)\cos k\ \mathrm{d}k, \tag{14.29}$$

$$\ln\eta_1'(\Lambda) = s * \ln\left(1+\eta_2'(\Lambda)\right) - \int_{-\pi}^{\pi} s(\Lambda - \sin k)\ln(1+\zeta(k))\cos k\ \mathrm{d}k, \tag{14.30}$$

$$\ln\eta_n(\Lambda) = s^*\ln\left\{\left(1+\eta_{n-1}(\Lambda)\right)\left(1+\eta_{n+1}(\Lambda)\right)\right\}, \quad n \geq 2, \tag{14.31}$$

$$\ln\eta_n'(\Lambda) = s^*\ln\left\{\left(1+\eta_{n-1}'(\Lambda)\right)\left(1+\eta_{n+1}'(\Lambda)\right)\right\}, \quad n \geq 2, \tag{14.32}$$

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\ln\eta_n(\Lambda)}{n} = \frac{2h}{T} \tag{14.33}$$

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\ln\eta_n'(\Lambda)}{n} = \frac{U-2A}{T} \tag{14.34}$$

Here $\kappa_0(k)$ is defined by

$$\kappa_0(k) \equiv -2t\cos k - 4t\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\Lambda s(\Lambda - \sin k)\Re\sqrt{1-(\Lambda - U'i)^2} \tag{14.35}$$

The last terms of equations (14.29) and (14.30) are rewritten as follows:

$$-\int_{-\pi/2}^{\pi/2} s(\Lambda - \sin k)\ln\left(\frac{1+\zeta^{-1}(k)}{1+\zeta^{-1}(\pi-k)}\right)\cos k\ \mathrm{d}k - \int_{-\pi/2}^{\pi/2} s(\Lambda - \sin k)\ln\left(\frac{1+\zeta(k)}{1+\zeta(\pi-k)}\right)\cos k\ \mathrm{d}k \tag{14.36}$$

From equation (14.35) we have $\kappa_0(k) - \kappa_0(\pi - k) = -4t\cos k$. Then at $|k| < \pi/2$ we have $\ln\zeta(k) < \ln\zeta(\pi - k)$. Thus the last term of (14.29) is negative and that of (14.30) is positive. The equation for η_j resembles that for the antiferromagnetic XXX model, and that for η'_j resembles the ferromagnetic XXX model.

24.9.3 14.3 Some special limits

14.3.1 The limit $U \to \infty$

In this limit we get from (14.23) that

$$\eta'_n = \infty$$

From (14.22) we have

$$\ln\eta_n(\Lambda) = \frac{2nH}{T} + O\left(U^{-1}\right) + \sum_{m=1}^{\infty} T_{nm} * \ln\left(1 + \eta_m^{-1}(\Lambda)\right) \tag{14.37}$$

This equation is equivalent to the $J = 0$ case of the XXX model, and we have

$$\eta_n(\Lambda) = f^2(n) - 1, \quad f(n) = \sinh((n+1)h/T)/\sinh(h/T) \tag{14.38}$$

Substituting this into (14.21),

$$\begin{aligned}\ln\zeta(k) &= \frac{-2t\cos k - h - A}{T} - \sum_{n=1}^{\infty}\ln\left(1 + \eta_n^{-1}\right) \\ &= \frac{-2t\cos k - A}{T} - \ln(2\cosh h/T)\end{aligned} \tag{14.39}$$

Using (14.24),

$$G/N_a = -T\int_{-\pi}^{\pi}\ln(1 + 2\cosh(h/T)\exp[(2t\cos k + A)/T])\frac{\mathrm{d}k}{2\pi} \tag{14.40}$$

The particle number and magnetization are

$$\begin{aligned}N &= -\frac{\partial G(T,A,h)}{\partial A} = \cosh(h/T)X \\ 2S_z &= -\frac{\partial G(T,A,h)}{\partial h} = \sinh(h/T)X \\ X &= N_a\int\frac{2e^{(2t\cos k+A)/T}}{1 + 2\cosh(h/T)e^{(2t\cos k+A)/T}}\frac{\mathrm{d}k}{2\pi}\end{aligned} \tag{14.41}$$

Thus $S_z/N = \frac{1}{2}\tanh(h/T)$. This means that the magnetization is the same as for free spins with $S = 1/2$.

14.3.2 The limit $U \to 0$

ρ and ζ are functions of k. But we define $\rho_-(\Lambda), \rho_+(\Lambda), \zeta_-(\Lambda)$ and $\zeta_+(\Lambda)$ as follows:

$$\begin{aligned}\rho_-(\Lambda) &\equiv \frac{1}{\sqrt{1-\Lambda^2}}\rho\left(\sin^{-1}\Lambda\right), \zeta_-(\Lambda) \equiv \zeta\left(\sin^{-1}\Lambda\right) \\ \rho_+(\Lambda) &\equiv \frac{1}{\sqrt{1-\Lambda^2}}\rho\left(\pi - \sin^{-1}\Lambda\right), \quad \zeta_+(\Lambda) \equiv \zeta\left(\pi - \sin^{-1}\Lambda\right)\end{aligned} \tag{14.42}$$

where $\left|\sin^{-1}\Lambda\right| \leq \pi/2, |\Lambda| \leq 1$. Then the integral equations (14.28)-(14.35) become

$$\ln\zeta_{\pm} = t(2\pm 2)T^{-1}\sqrt{1-\Lambda^2} + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1+\eta_1'}{1+\eta_1}\right) \tag{14.43}$$

$$\ln\eta_1 = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1+\zeta_+^{-1}}{1+\zeta_-^{-1}}\right) + \frac{1}{2}\ln\left(1+\eta_2\right) \tag{14.44}$$

$$\ln\eta_1' = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1+\zeta_+}{1+\zeta_-}\right) + \frac{1}{2}\ln\left(1+\eta_2'\right) \tag{14.45}$$

$$\ln\eta_n = \frac{1}{2}\ln\left(1+\eta_{n-1}\right)\left(1+\eta_{n+1}\right) \tag{14.46}$$

$$\ln\eta_n' = \frac{1}{2}\ln\left(1+\eta_{n-1}'\right)\left(1+\eta_{n+1}'\right) \tag{14.47}$$

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\ln\eta_n}{n} = \frac{2h}{T} \tag{14.48}$$

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\ln\eta_n'}{n} = \frac{-2A}{T} \tag{14.49}$$

The solution of equations (14.46)-(14.49) is

$$\begin{aligned}
&\eta_n = f^2(n) - 1, \quad f(n) = \frac{az^n - a^{-1}z^{-n}}{z - z^{-1}}, \quad z = e^{-h/T}, \\
&\eta_n' = f^2(n) - 1, \quad f'(n) = \frac{bw^n - b^{-1}w^{-n}}{w - w^{-1}}, \quad w = e^{A/T}.
\end{aligned} \tag{14.50}$$

a and b are functions of Λ at $|\Lambda| \leq 1$. Substituting this into (14.43)-(14.45) we have

$$\begin{aligned}
&\zeta_+ = f'(1)/f(1), \quad \zeta_- = x^{-2}f'(1)/f(1) \\
&f^2(0) = \frac{1+\zeta_+^{-1}}{1+\zeta_-^{-1}}, \quad f'^2(0) = \frac{1+\zeta_+}{1+\zeta_-}, \quad x \equiv \exp\left(\frac{2t\sqrt{1-\Lambda^2}}{T}\right)
\end{aligned} \tag{14.51}$$

From these equations, one can show

$$f(-1) + f'(-1) = 0, \quad xf(0) = f'(0)$$

We obtain the relation

$$b^2 = \frac{a^2\left(w + x^{-1}z^{-1}\right) - \left(w + x^{-1}z\right)}{a^2\left(w^{-1} + x^{-1}z^{-1}\right) - \left(w^{-1} + x^{-1}z\right)}$$

We can eliminate b from this equation and obtain an equation for a^2. The final result is

$$\begin{aligned}
a &= \sqrt{\frac{\left(1+x^{-1}zw\right)\left(1+x^{-1}zw^{-1}\right)}{\left(1+x^{-1}z^{-1}w\right)\left(1+x^{-1}z^{-1}w^{-1}\right)}} \\
b &= \sqrt{\frac{\left(1+xzw\right)\left(1+xz^{-1}w\right)}{\left(1+xzw^{-1}\right)\left(1+xz^{-1}w^{-1}\right)}}
\end{aligned} \tag{14.52}$$

Using equation (14.26) we have

$$G/N_a = -\frac{4}{\pi} - A$$
$$- T \int_{-1}^{1} \frac{1}{\sqrt{1-\Lambda^2}} \ln\left(1+\zeta_-(\Lambda)\right) + \frac{1}{2}\ln\left(1+\eta_1(\Lambda)\right)\frac{\mathrm{d}\Lambda}{\pi}$$

From (14.50), (14.51) and (14.52),

$$(1+\zeta_-(\Lambda))\sqrt{1+\eta_1(\Lambda)} = f(1) + x^{-2}f'(1) = \left\{\left(1+x^{-1}wz\right)\right.$$
$$\left.\left(1+x^{-1}wz^{-1}\right)\left(1+x^{-1}w^{-1}z\right)\left(1+x^{-1}w^{-1}z^{-1}\right)\right\}^{1/2}$$

Thus the thermodynamic potential per site is

$$G/N_a = -T\int_{-\pi}^{\pi}\frac{\mathrm{d}k}{2\pi}\ln\left(1+e^{(2t\cos k+A-h)/T}\right)\left(1+e^{(2t\cos k+A+h)/T}\right) \tag{14.53}$$

This result coincides with the result for free band electrons.

14.3.3 The limit $T \to 0$

We write

$$\kappa(k) = T\ln\zeta(k), \quad \epsilon_j(k) = T\ln\eta_j(\Lambda), \quad \epsilon'_j(\Lambda) = T\ln\eta'_j(\Lambda)$$

From the equations we find that $\epsilon'_1, \epsilon'_2, \ldots$ and $\epsilon_2, \epsilon_3, \ldots$ are always positive. Then in the limit $T \to 0$ these equations become

$$\kappa(k) = -2t\cos k - h - A + \int a_1(\sin k - \Lambda)\epsilon_1^-(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda$$
$$\epsilon_1(\Lambda) = 2h + \int \mathrm{d}k\cos k a_1(\sin k - \Lambda)\kappa^-(k)$$
$$- \int \mathrm{d}\Lambda' a_2\left(\Lambda - \Lambda'\right)\epsilon_1^-\left(\Lambda'\right) \tag{14.54}$$

Functions $\sigma_2(\Lambda), \sigma_3(\Lambda)\ldots$ and $\sigma'_1(\Lambda), \sigma'_2(\Lambda), \ldots$ are zero. We denote points where $\kappa(k)$ changes sign by $\pm Q$, and points for $\epsilon_1(\Lambda)$ by $\Lambda = \pm B$. The equation for $\rho(k)$ and $\sigma_1(\Lambda)$ becomes

$$\rho(k) = \frac{1}{2\pi} + \cos k\int_{-B}^{B} a_1(\sin k - \Lambda)\sigma_1(\Lambda)\mathrm{d}\Lambda$$

$$\int_{-Q}^{Q} a_1(\sin k - \Lambda)\mathrm{d}k = \sigma_1(\Lambda) + \int_{-B}^{B} a_2\left(\Lambda - \Lambda'\right)\mathrm{d}\Lambda' \tag{14.55}$$

This is equivalent to the Fredholm-type integral equation in (6.37)-(6.39)

14.3.4 The limit $t \to 0$

In this limit the first term on the r.h.s. of (14.28) is a constant, $U/(2T)$. Then $\zeta(k)$ has no k dependence and is a constant. The last terms of equations (14.29) and (14.30) are zero. Thus η_j and η'_j are also constants. The integral equations become difference equations which appeared in the thermodynamics of the XXX model. The solutions are

$$\eta_n = \left(\frac{\sinh(n+1)h/T}{\sinh h/T}\right)^2 - 1$$
$$\eta'_n = \left(\frac{\sinh[(n+1)(U/2-A)/T]}{\sinh[(U/2-A)/T]}\right)^2 - 1$$
$$\zeta = \frac{U}{2T} + \frac{\cosh[(U/2-A)/T]}{\cosh h/T} \tag{14.56}$$

Substituting these into (14.25) we have

$$G/\left(N_a T\right) = \frac{(U/2-A)}{T} - \ln[2\cosh h/T + 2\cosh(U/2-A)/T]$$
$$= -\ln\left[1 + e^{(2A-U)/T} + 2e^{(A-U/2)/T}\cosh(h/T)\right] \tag{14.57}$$

The low-temperature thermodynamics of the Hubbard model was investigated by the author [98]. Actual numerical calculation of this set of integral equations was done by Kawakami, Usuki and Okiji [49].

24.10 The transfer matrix and correlation length

24.10.1 15.1 The transfer matrix for the Ising chain

We consider the simplest case of a one-dimensional system,

$$\mathscr{H} = -J_z \sum_l S_l^z S_{l+1}^z - 2h \sum_l S_l^z \tag{15.1}$$

The partition function of this model is

$$Z = \mathrm{Tr}\exp\left(-\frac{\mathscr{H}}{T}\right) = \sum_{\sigma_l=\pm 1} \exp\left(\frac{K}{4}\sigma_l\sigma_{l+1} + H\sigma_l\right) = \mathrm{Tr}\,\mathbf{T}^N$$
$$K = J/T, \quad H = h/T \tag{15.2}$$

Here $\mathbf{T}$ is the transfer matrix,

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \exp(K/4+H) & \exp(-K/4+H) \\ \exp(-K/4-H) & \exp(K/4-H) \end{bmatrix} \tag{15.3}$$

The partition function is given by

$$Z = \mathrm{Tr}\exp(-\mathscr{H}/T) = \lambda_1^N + \lambda_2^N$$
$$\lambda_{1,2} = e^{K/4}\left(\cosh H \pm \sqrt{\sinh^2 H + e^K}\right) \tag{15.4}$$

λ_1 and λ_2 are eigenvalues of this transfer matrix. The column corresponds to the state of σ_l and the row corresponds to the state of σ_{l+1}. This is an example of the well-known transfer matrix method for classical systems. We can calculate the free energy per site of an infinite system by finding the largest eigenvalue,

$$f = -T\ln\left(e^{K/4}\left(\cosh H + \sqrt{\sinh^2 H + e^K}\right)\right)$$

The two-point correlation function $\left\langle S_j^z S_{j+n}^z \right\rangle$ is given by

$$\frac{\operatorname{Tr}\exp(-\mathscr{H}/T)S_j^z S_{j+n}^z}{\operatorname{Tr}\exp(-\mathscr{H}/T)} = \frac{\operatorname{Tr}^j S^z \mathbf{T}^n S^z \mathbf{T}^{N-n-j}}{\operatorname{Tr}^N}$$
$$= \frac{\lambda_1^N \left(S^z\right)_{11}^2 + \lambda_2^N \left(S^z\right)_{22}^2 + \left(\lambda_1^{N-n}\lambda_2^n + \lambda_2^{N-n}\lambda_1^n\right)\left(S^z\right)_{12}\Big|^2}{\lambda_1^N + \lambda_2^N} \tag{15.5}$$

where $\left(S^z\right)_{ab} = \langle a|S^z|b\rangle$. In the limit of $N \to \infty$ this becomes

$$\langle 1|S^z|1\rangle^2 + \left|\langle 1|S^z|\,2\rangle\right|^2 \left(\lambda_2/\lambda_1\right)^n \tag{15.6}$$

Then the two-point correlation function decays exponentially as $A + B\,\exp(-n/\xi)$. The correlation length ξ is given by $\left(\ln\left(\lambda_1/\lambda_2\right)\right)^{-1}$. Generally speaking the largest eigenvalue of the transfer matrix gives the free energy per site and the correlation length is given by the ratio of the second largest eigenvalue and the largest eigenvalue. This method is applicable to the two-dimensional Ising model.

24.10.2 15.2 The transfer matrix for the classical Heisenberg model

The classical Heisenberg model is given by the following Hamiltonian:

$$\mathscr{H} = -J\sum_{l=1}^{N}\left(n_l^x n_{l+1}^x + n_l^y n_{l+1}^y + n_l^z n_{l+1}^z\right)$$
$$\left(n_l^x\right)^2 + \left(n_l^y\right)^2 + \left(n_l^z\right)^2 = 1 \tag{15.7}$$

Nakamura and Fisher investigated this problem [73,25]. The partition function is given by an angular integral over θ_l and φ_l,

$$Z = \int \prod_l \frac{\mathrm{d}\varphi_l\ \mathrm{d}\cos\theta_l}{4\pi}$$
$$\exp\left[\frac{J}{T}\sum_l \sin\theta_l \sin\theta_{l+1}\cos\left(\varphi_l - \varphi_{l+1}\right) + \cos\theta_l\cos\theta_{l+1}\right] \tag{15.8}$$

Then the partition function is given by:

$$Z = \lambda_1^N\left[1 + \left(\lambda_2/\lambda_1\right)^N + \left(\lambda_3/\lambda_1\right)^N + \ldots\right] \tag{15.9}$$

where $|\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq \ldots$ are eigenvalues of an integral operator $\mathbf{T}$,

$$\mathbf{T}f = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi' \int_0^{\pi}\mathrm{d}\cos\theta' K\left(\theta,\varphi,\theta',\varphi'\right) f\left(\theta',\varphi'\right) = \lambda_l f(\theta,\varphi)$$
$$K\left(\theta,\varphi,\theta',\varphi'\right) \equiv \exp\frac{J}{T}\left[\sin\theta\sin\theta'\cos\left(\varphi-\varphi'\right) + \cos\theta\cos\theta'\right] \tag{15.10}$$

This operator commutes with the angular momentum operators,

$$l_x = -i\left[\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]$$
$$l_y = i\left[\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right]$$
$$l_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{15.11}$$

and the total angular momentum operator $\mathrm{l}^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$. Thus this operator should be diagonalized by spherical harmonics. The kernel K can be expanded in terms of spherical harmonics,

$$K\left(\theta,\varphi,\theta',\varphi'\right) = \sum_{l=0}^{\infty}(-i)^l \sum_{m=-l}^{l} j_l\left(\frac{iJ}{T}\right) Y_{lm}(\theta,\varphi)\overline{Y_{lm}\left(\theta',\varphi'\right)} \tag{15.12}$$

Here the spherical Bessel functions $j_l(z)$ and spherical harmonics $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ are defined by

$$\begin{aligned}
j_l(z) &= (-1)^l z^l \left(\frac{1}{z}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\right)^l \frac{\sin z}{z} \\
Y_{lm}(\theta,\varphi) &= e^{im\varphi}(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}\sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}P_l^m(\cos\theta) \\
P_l^m(z) &= \left(1-z^2\right)^{\frac{|m|}{2}}\frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}z^{|m|}}P_l(z)
\end{aligned} \tag{15.13}$$

The Legendre polynomials $P_l(z)$ are defined by

$$P_l(z) = \frac{1}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}z^l}\left(z^2-1\right)^l$$

The largest eigenvalue λ_1 of $\mathbf{T}$ is $\sinh(J/T)/(J/T)$ and its eigenvector is Y_{00}. The free energy per site is

$$f = -\frac{T}{N}\ln\lambda_1^N = -T\ln(\sinh(J/T)/(J/T)) \tag{15.14}$$

The energy per site is given by

$$e = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{f}{T} = -J\left[\coth\frac{J}{T} - \frac{T}{J}\right] \tag{15.15}$$

The specific heat per site is

$$C = \frac{\partial e}{\partial T} = 1 - \left[\frac{J/T}{\sinh(J/T)}\right]^2 \tag{15.16}$$

The two-point function is given as follows:

$$s(k) = \left\langle n_l^z n_{l+k}^z\right\rangle = \frac{\mathrm{Tr}\,\mathbf{T}^{N-k}n^z\mathbf{T}^k n^z}{\mathrm{Tr}\,\mathbf{T}^N} \tag{15.17}$$

For $k \ll N$ this is given by

$$s(k) = \sum_{l,m}\left|\left\langle l,m|n^z|\,00\right\rangle\right|^2\left(\frac{\lambda_{lm}}{\lambda_{00}}\right)^k \tag{15.18}$$

From the recursion relation

$$zP_l^m(z) = \frac{l-m+1}{2l+1}P_{l+1}^m(z) + \frac{l+m}{2l+1}P_{l-1}^m(z) \tag{15.19}$$

we get

$$\cos\theta Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{(l+1)^2-m^2}{4(l+1)^2-1}}Y_{l+1,m}(\theta,\varphi) + \sqrt{\frac{l^2-m^2}{4l^2-1}}Y_{l-1,m}(\theta,\varphi) \tag{15.20}$$

Thus

$$\langle l,m|n^z|00\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}\delta_{m,0}\delta_{l,1}$$
$$\lambda_{10} = \cosh(J/T)/(J/T) - \sinh(J/T)/(J/T)^2 \tag{15.21}$$

and

$$s(k) = \frac{1}{3}(\coth(J/T) - (T/J))^k \tag{15.22}$$

Thus the magnetic susceptibility per site is given by

$$\chi = \frac{1}{T}\left[s(0) + 2\sum_{k=1}^{\infty} s(k)\right] = \frac{1}{3T}\frac{1+\coth(J/T)-(T/J)}{1-\coth(J/T)+(T/J)} \tag{15.23}$$

24.11 The spin 1/2XXZ model in a magnetic field

24.11.1 16.1 The diagonal-to-diagonal transfer matrix

Here we give a set of equations which determines the free energy and correlation length of the $S = 1/2$XXZ chain in a magnetic field in the z -direction. The Hamiltonian is given as follows:

$$\mathscr{H} = -J\sum_{j=1}^{N}\left\{S_j^x S_{j+1}^x + S_j^y S_{j+1}^y + \Delta S_j^z S_{j+1}^z\right\} - 2h\sum_{j=1}^{N} S_j^z \tag{16.1}$$
$$J > 0, \quad -\infty < \Delta < \infty$$

The quantum transfer matrix for this model is equivalent to that of the diagonal-to-diagonal transfer matrix of the six-vertex model. This eigenvalue problem is a special case of the inhomogeneous six-vertex model [7]. The XYZ chain in a zero magnetic field is also solvable,

$$\mathscr{H} = -\sum_{j=1}^{N}\left\{J_x S_j^x S_{j+1}^x + J_y S_j^y S_{j+1}^y + J_z S_j^z S_{j+1}^z\right\}, \quad |J_x| \le J_y \le J_z \tag{16.2}$$

The thermodynamics of quantum 1D systems is transformed to some kind of classical 2D strip by adding an imaginary time axis. The width of the strip is proportional to the inverse of the temperature.

The most popular method is the checker board decomposition. The Monte Carlo method is applicable and one can calculate low-temperature properties of such systems [6,38]. Betsuyaku defined the quantum transfer matrix in the real space direction [14,15]. The numerical treatment of the matrix is useful for the calculation of thermodynamic quantities [14]. The transfer matrix can be used for unsolvable models like spin 1 chains [88]. The dimension of the matrix increases exponentially as the Trotter number M increases. The Trotter number is the number of slices along the imaginary time axis. So in this numerical method, it is impossible to treat the very low-temperature
case. Koma [51,52] showed that the eigenvalue problem of the quantum transfer matrix for the XXZ chain in a magnetic field is solvable by the Bethe-ansatz method. It is equivalent to that of the diagonal-to-diagonal transfer matrix of the six-vertex model. Usually the six-vertex model is treated by the row-to-row transfer matrix. Bariev [5], Truong and Schotte [113] had showed that the six-vertex model can be treated also by the diagonal-to-diagonal transfer matrix. Koma calculated the Bethe-ansatz equation numerically and got the free energy and the susceptibility of the ferromagnetic XXX chain. The results coincide completely with those of the thermodynamic integral equation method [109]. Suzuki, Akutsu and Wadati showed that the XYZ problem is reduced to the diagonal-to-diagonal transfer matrix of the eightvertex model and this can be treated by the inhomogeneous eight-vertex model [86].

The partition function Z of the system described by (16.1) is approximated as follows:

$$
\begin{aligned}
Z &= \mathrm{Tr}\left\{\exp\left(-\mathscr{H}_1/(MT)\right)\exp\left(-\mathscr{H}_2/(MT)\right)\right\}^M \\
\mathscr{H}_1 &= -\sum_{j=\text{ odd}} J\left\{S_j^x S_{j+1}^x + S_j^y S_{j+1}^y + \Delta S_j^z S_{j+1}^z\right\} + h\left(S_j^z + S_{j+1}^z\right) \\
\mathscr{H}_2 &= -\sum_{j=\text{ even}} J\left\{S_j^x S_{j+1}^x + S_j^y S_{j+1}^y + \Delta S_j^z S_{j+1}^z\right\} + h\left(S_j^z + S_{j+1}^z\right)
\end{aligned} \tag{16.3}
$$

Then the partition function is given by the six-vertex model with $2M \times N$ bonds,

$$
Z = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{j=1}^{N} \prod_{i=1}^{M} B\left(\sigma_{2i+j,j}\sigma_{2i+j+1,j}; \sigma_{2i+j,j+1}\sigma_{2i+j+1,j+1}\right)
$$

Here $\sigma_{l,m}; l = 1, ..., 2M, m = 1, ..., N$ gives the direction of bonds and takes values $+1$ and -1.B is given by the 4×4 matrix,

$$
B\left(\sigma_1\sigma_2; \sigma_1'\sigma_2'\right) = \begin{bmatrix} b & 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & a & 0 \\ 0 & a & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 & b' \end{bmatrix} \tag{16.4}
$$

$$
\begin{aligned}
a &= \exp\left(-\frac{J\Delta}{4MT}\right)\sinh\left(\frac{J}{2MT}\right), \quad b = \exp\left(\frac{J\Delta - 4h}{4MT}\right) \\
b' &= \exp\left(\frac{J\Delta + 4h}{4MT}\right), \quad c = \exp\left(-\frac{J\Delta}{4MT}\right)\cosh\left(\frac{J}{2MT}\right)
\end{aligned} \tag{16.5}
$$

If we put $\sigma_{l,m} \to (-1)^{l+m+1}\sigma_{l,m}$, Z is given by

$$
Z = \sum_{\{\sigma\}} \prod_{j=1}^{N} \prod_{i=1}^{M} A\left(\sigma_{2i+j,j}\sigma_{2i+j+1,j}; \sigma_{2i+j,j+1}\sigma_{2i+j+1,j+1}\right)
$$

$$
A\left(\sigma_1\sigma_2; \sigma_1'\sigma_2'\right) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c & b' & 0 \\ 0 & b & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a \end{bmatrix}
$$

Then in the case $N = 2M\times$ integer, we have

$$
\begin{aligned}
Z &= \mathrm{Tr}^N, \quad \mathrm{T}\left(\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_{2M}; \sigma_1', \sigma_2', ..., \sigma_{2M}'\right) \\
&\equiv A\left(\sigma_1\sigma_2; \sigma_{2M}'\sigma_1'\right) A\left(\sigma_3\sigma_4; \sigma_2'\sigma_3'\right) ... A\left(\sigma_{2M-1}\sigma_{2M}; \sigma_{2M-2}'\sigma_{2M-1}'\right)
\end{aligned}
$$

This $2^{2M} \times 2^{2M}$ matrix is the diagonal-to-diagonal transfer matrix of the six-vertex model. The eigenvalue problem of this transfer matrix is a special case of the inhomogeneous six-vertex model on the square lattice which was treated by Baxter [7]. The relation with the diagonal-to-diagonal six-vertex model and inhomogeneous six-vertex model is shown in Fig. (16.1).

Consider an inhomogeneous six-vertex model with the following columndependent Boltzman weights:

$$
\begin{aligned}
a_l &= \rho_l\ \mathrm{h}\left(v + v_l + \eta\right) \\
b_l &= \rho_l\omega^{-1}\ \mathrm{h}\left(v + v_l - \eta\right) \\
b_l' &= \rho_l\omega\ \mathrm{h}\left(v + v_l - \eta\right) \\
c_l &= \rho_l\ \mathrm{h}(2\eta), \quad l = 1, ..., L
\end{aligned} \tag{16.6}
$$

Here L is the number of columns. $\mathrm{h}(u)$ is $u, \sin(u)$ or $\sinh(u)$. In this case the transfer matrix $\mathbf{T}(v)$ is defined in 2^L-dimensional space,

$$\mathbf{T} = \mathrm{Tr}_1 \left(\sigma_1, \sigma_1'\right) \mathbf{R}_2 \left(\sigma_2, \sigma_2'\right) ... \mathbf{R}_L \left(\sigma_L, \sigma_L'\right),$$
$$\mathbf{R}_l(++) = \begin{pmatrix} a_l & 0 \\ 0 & b_l \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_l(+-) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ c_l & 0 \end{pmatrix},$$
$$\mathbf{R}_l(-+) = \begin{pmatrix} 0 & c_l \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_l(--) = \begin{pmatrix} b_l' & 0 \\ 0 & a_l \end{pmatrix}. \tag{16.7}$$

The space is divided into subspaces by the number of down-spins k. Without loss of generality we can put $k \leq L/2$. In this subspace we can construct a
Bethe-ansatz wave function with k parameters $u_1, ..., u_k$,

$$|\Psi\rangle = \sum f\left(y_1, y_2, ..., y_k\right) \sigma_{y_1}^- \sigma_{y_2}^- ... \sigma_{y_k}^- |0\rangle$$
$$f\left(y_1, y_2, ..., y_k\right) = \sum_P A(P) \prod_{j=1}^{k} F\left(y_j; u_{Pj}\right)$$
$$F(y;u) \equiv \omega^y \prod_{l=1}^{y-1} \mathrm{h}\left(u + v_l + \eta\right) \prod_{l=y+1}^{L} \mathrm{h}\left(u + v_l - \eta\right)$$
$$A(P) = \epsilon(P) \sum_{j<l} \mathrm{h}\left(u_{Pj} - u_{Pl} - 2\eta\right) \tag{16.8}$$

The periodic boundary condition is satisfied by

$$\frac{\phi\left(u_j + \eta\right)}{\phi\left(u_j - \eta\right)} = -\omega^{-L} \prod_{m=1}^{k} \frac{\mathrm{h}\left(u_j - u_m + 2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(u_j - u_m - 2\eta\right)}$$
$$\phi(v) = \prod_{l=1}^{L} \rho_l \, \mathrm{h}\left(v + v_l\right) \tag{16.9}$$

The corresponding eigenvalue is given by

$$T(v) = \omega^{-L+k} \phi(v - \eta) \frac{Q(v + 2\eta)}{Q(v)} + \omega^k \phi(v + \eta) \frac{Q(v - 2\eta)}{Q(v)}$$
$$Q(v) = \prod_{j=1}^{k} h\left(v - u_j\right) \tag{16.10}$$

To solve the diagonal-to-diagonal transfer matrix we should consider an inhomogeneous six-vertex model, the Boltzman weights of which are given by

$$a_l = c_l = 1, \quad b_l = b_l' = 0 \text{ for even } l$$
$$a_l = \exp\left(-\frac{J\Delta}{4MT}\right) \sinh\left(\frac{J}{2MT}\right), b_l = \exp\left(\frac{J\Delta - 4h}{4MT}\right)$$
$$b_l' = \exp\left(\frac{J\Delta + 4h}{4MT}\right), c_l = \exp\left(-\frac{J\Delta}{4MT}\right) \cosh\left(\frac{J}{2MT}\right)$$
$$\text{for odd } l \tag{16.11}$$

The conditions (16.6) are satisfied if we put

$$L=2M,\omega=\pm\exp\left(\frac{h}{MT}\right),v=0,\frac{h'(2\eta)}{\mathbf{h}'(0)}=\pm\frac{\sinh\left(\frac{J\Delta}{MT}\right)}{\sinh\left(\frac{J}{MT}\right)} \tag{16.12}$$

and

$$\rho_l=1/h(2\eta),v_l=\eta \quad \text{for even } l$$

$$\begin{aligned}\rho_l&=\pm\frac{\sqrt{bb'}}{\mathrm{h}\left(v_l-\eta\right)},\pm\frac{\mathrm{h}\left(v_l+\eta\right)}{\mathrm{h}\left(v_l-\eta\right)}\\&=\frac{a}{\sqrt{bb'}}=\exp\left(-\frac{J\Delta}{2MT}\right)\sinh\left(\frac{J}{2MT}\right)\ \text{for odd } l\end{aligned} \tag{16.13}$$

Then we have the Bethe-ansatz equation for $u_j,j=1,...,k$,

$$\left(\frac{\mathrm{h}\left(u_j+2\eta\right)\mathrm{h}\left(u_j+\eta+v_1\right)}{\mathrm{h}\left(u_j\right)\mathrm{h}\left(u_j-\eta+v_1\right)}\right)^M=-\omega^{-2M}\prod_{m=1}^{k}\frac{\mathrm{h}\left(u_j-u_m+2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(u_j-u_m-2\eta\right)} \tag{16.14}$$

The eigenvalue is given by

$$\Lambda=T(0)=\omega^k\phi(\eta)\frac{Q(-2\eta)}{Q(0)}=a^M\omega^k\prod_{m=1}^{k}\frac{\mathrm{h}\left(u_m-2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(u_m\right)} \tag{16.15}$$

We put $\eta+v_1=2\alpha$ and $x_j=u_j+\alpha$. By these transformations equations (16.14) and (16.15) become

$$\begin{aligned}&\left[\frac{\mathrm{h}\left(x_l-\alpha\right)\mathrm{h}\left(x_l+\alpha+2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(x_l+\alpha\right)\mathrm{h}\left(x_l-\alpha-2\eta\right)}\right]^M=-\exp\left(-\frac{2h}{T}\right)\prod_{j=1}^{k}\frac{\mathrm{h}\left(x_l-x_j+2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(x_l-x_j-2\eta\right)}\\&l=1,2,...,k\end{aligned} \tag{16.16}$$

$$\Lambda=\exp\left(\frac{hk}{MT}+\frac{J\Delta}{4T}\right)\left(\frac{\mathrm{h}(2\alpha)}{\mathrm{h}(2\alpha+2\eta)}\right)^M\prod_{l=1}^{k}\frac{\mathrm{h}\left(x_l-\alpha-2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(x_l-\alpha\right)} \tag{16.17}$$

For $|\Delta|>1$ we put

$$\begin{aligned}&\mathrm{h}(x)=\sin x,\quad \eta=i\theta/2,\quad \theta=\mathrm{sign}(\Delta)\cosh^{-1}\left|\frac{\sinh(J\Delta/2MT)}{\sinh(J/2MT)}\right|\\&\alpha=\frac{i}{2}\tanh^{-1}\left(\tanh\theta\tanh\frac{J\Delta}{2MT}\right)\end{aligned} \tag{16.18}$$

for $\Delta=\pm1$ we put

$$\mathrm{h}(x)=x,\quad \eta=i\,\mathrm{sign}(\Delta)/2,\quad \alpha=\frac{i}{2}\tanh\frac{J}{2MT} \tag{16.19}$$

and for $|\Delta|<1$ we put

$$\begin{aligned}&\mathrm{h}(x)=\sinh x,\quad \eta=i\theta/2,\quad \theta=\tilde{x}arccos\left(\frac{\sinh(J\Delta/2MT)}{\sinh(J/2MT)}\right)\\&\alpha=\frac{i}{2}\tan^{-1}\left(\tan\theta\tanh\frac{J\Delta}{2MT}\right)\end{aligned} \tag{16.20}$$

Without loss of generality we can put $k \leq M$, because the case of $k > M$ is reduced to the $k < M$ case by reversing spin directions and putting
$h \to -h$. As all of the elements of the matrix $\mathbf{T}$ are non-negative, the largest eigenvalue (with respect to the absolute value) is real and positive. As the matrix $\mathbf{T}$ is asymmetric, the eigenvalues are not necessarily real. For the largest eigenvalue, k is equal to M. We write this eigenvalue as Λ_M^1. The exact free energy per site is given by the limiting value of Λ_M^1 as $M \to \infty$,

$$f = -T \ln \left(\lim_{M \to \infty} \Lambda_M^1 \right) \tag{16.21}$$

Next we consider two-point functions $S^{xx}(n) \equiv \left\langle S_j^x S_{j+n}^x \right\rangle$ and $S^{zz}(n) \equiv \left\langle S_j^z S_{j+n}^z \right\rangle$. $S^{yy}(n) \equiv \left\langle S_j^y S_{j+n}^y \right\rangle$ is the same as $S^{xx}(n)$. In the case of an infinite chain, these are written as

$$S^{xx}(n) = \frac{\langle 0|\mathbf{U}^x \mathbf{T}^n \mathbf{R}^{-n} \mathbf{U}^x \mathbf{R}^n|0\rangle}{\langle 0|\mathbf{T}^n|0\rangle}$$
$$S^{zz}(n) = \frac{\langle 0|\mathbf{U}^z \mathbf{T}^n \mathbf{R}^{-n} \mathbf{U}^z \mathbf{R}^n|0\rangle}{\langle 0|\mathbf{T}^n|0\rangle}$$

Here $\mathbf{R}$ is the shift operator,

$$\mathbf{U}^x \equiv \frac{1}{2} \left(\sigma^x\right)_{\sigma_1, \sigma_1'} \prod_{j=2}^{2M} \delta_{\sigma_j, \sigma_j'}$$
$$\mathbf{U}^z \equiv \frac{1}{2} \left(\sigma^z\right)_{\sigma_1, \sigma_1'} \prod_{j=2}^{2M} \delta_{\sigma_j, \sigma_j'}$$
$$\mathbf{R} \equiv \delta_{\sigma_1, \sigma_2'} \delta_{\sigma_2, \sigma_3'} \ldots \delta_{\sigma_{2M}, \sigma_1'}$$

σ^x and σ^y are Pauli matrices. $\langle 0|$ and $|0\rangle$ are the left and right eigenstates of the largest eigenvalue. $\mathbf{R}^2$ and the transfer matrix $\mathbf{T}$ commute. So we put the corresponding eigenvalue of $\mathbf{R}^2$ as $\exp(iK_j)$ of the eigenstate $|j\rangle$.K_j is given by $2\pi l/M$ and is the total momentum of the state j.$S^{xx}(n)$ at $n =$ even is given by

$$S^{xx}(n) = \sum_j \langle 0|\mathbf{U}^x|j\rangle\langle j|\mathbf{U}^x|0\rangle \left(\frac{\Lambda_j}{\Lambda_0}\right)^n \exp\left(i\left(K_0 - K_j\right) n/2\right)$$

Then if $|j\rangle$ is the largest eigenvalue which satisfies $\langle 0|\mathbf{U}^x|j\rangle\langle j|\mathbf{U}^x|0\rangle \neq 0$, the correlation length ξ_{xx} is given by $1/\ln\left(\Lambda_0/\left|\Lambda_j\right|\right)$. ξ_{xx} is determined by the largest eigenvalue in the sector $k = M \pm 1, \Lambda_{M-1}^1$. While ξ_{zz} is determined by the second eigenvalue in the subspace $k = M, \Lambda_M^2.\Lambda_{M-1}^1$ is always real. But Λ_M^2 is not necessarily real,

$$\xi_{xx} = \lim_{M \to \infty} 1/\ln\left(\Lambda_M^1/\left|\Lambda_{M-1}^1\right|\right), \quad \xi_{zz} = \lim_{M \to \infty} 1/\ln\left(\Lambda_M^1/\left|\Lambda_M^2\right|\right) \tag{16.22}$$

It seems that Λ_M^2 becomes complex in some regions for $\Delta < 1$ and $h \neq 0$. The second eigenstate belongs always to the $k = M - 1$ subspace for the $|\Delta| \leq 1$ case. But for $|\Delta| > 1$, it belongs to the $k = M$ subspace if $|h|$ is sufficiently small. At $k = M$, equation (16.16) can also be written as

$$M \ln\left\{\frac{\mathrm{h}\left(x_l - \alpha\right)\mathrm{h}\left(x_l + \alpha + 2\eta\right)\mathrm{h}\left(x_l - 2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(x_l + \alpha\right)\mathrm{h}\left(x_l - \alpha - 2\eta\right)\mathrm{h}\left(x_l + 2\eta\right)}\right\} = -2\pi\left(l - \frac{1}{2}\right) i$$
$$- \frac{2h}{T} + \sum_{j=1}^{M} \ln\left\{\frac{\mathrm{h}\left(x_l - x_j + 2\eta\right)\mathrm{h}\left(x_l - 2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(x_l - x_j - 2\eta\right)\mathrm{h}\left(x_l + 2\eta\right)}\right\}. \tag{16.23}$$

We write the largest eigenvalue as Λ_M^1 and

$$\begin{aligned} &\Re x_1 > \Re x_2 > ... > \Re x_M \\ &x_l = -\bar{x}_{M+1-l}, \quad l = 1, 2, ..., M. \end{aligned} \tag{16.24}$$

We put the solution of (16.23) as y_l to discriminate from solutions of the largest eigenvalue. For Λ^1_{M-1} we remove y_M. The corresponding equation is

$$\Re y_1 > ... > \Re y_{M-1}, \quad y_l = -\bar{y}_{M-l}, \quad l = 1, 2, ..., M-1, \tag{16.25}$$

$$\begin{aligned} &M \ln \left\{ \frac{\mathrm{h}\left(y_l - \alpha\right) \mathrm{h}\left(y_l + \alpha + 2\eta\right) \mathrm{h}\left(y_l - 2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(y_l + \alpha\right) \mathrm{h}\left(y_l - \alpha - 2\eta\right) \mathrm{h}\left(y_l + 2\eta\right)} \right\} = -2\pi l i - \frac{2h}{T} \\ &+ \ln \left\{ \frac{\mathrm{h}\left(2\eta - y_l\right)}{\mathrm{h}\left(2\eta + y_l\right)} \right\} + \sum_{j=1}^{M-1} \ln \left\{ \frac{\mathrm{h}\left(y_l - y_j + 2\eta\right) \mathrm{h}\left(y_l - 2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(y_l - y_j - 2\eta\right) \mathrm{h}\left(y_l + 2\eta\right)} \right\}. \end{aligned} \tag{16.26}$$

For the second largest eigenvalue in the $k = M$ subspace Λ^2_M, we have

$$\begin{aligned} &M \ln \left\{ \frac{\mathrm{h}\left(z_l - \alpha\right) \mathrm{h}\left(z_l + \alpha + 2\eta\right) \mathrm{h}\left(z_l - 2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(z_l + \alpha\right) \mathrm{h}\left(z_l - \alpha - 2\eta\right) \mathrm{h}\left(z_l + 2\eta\right)} \right\} \\ &= -2\pi(l-1)i - \frac{2h}{T} + \ln \left\{ \frac{\mathrm{h}\left(z_l - z_1 + 2\eta\right) \mathrm{h}\left(2\eta - z_l\right)}{\mathrm{h}\left(z_l - z_1 - 2\eta\right) \mathrm{h}\left(2\eta + z_l\right)} \right\} \\ &+ \sum_{j=2}^{M} \ln \left\{ \frac{\mathrm{h}\left(z_l - z_j + 2\eta\right) \mathrm{h}\left(z_l - 2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(z_l - z_j - 2\eta\right) \mathrm{h}\left(z_l + 2\eta\right)} \right\}. \end{aligned} \tag{16.27}$$

In the case $J > 0, \Delta > 1$, and h sufficiently small, z_1 lies on the $\Re z_1 = \pi/2$ axis,

$$\begin{aligned} &\pi/2 = \Re_{z_1} > \Re_{z_2} > ... > \Re_{z_M} > -\pi/2 \\ &z_l = -\bar{z}_{M+2-l}, \quad l = 2, 3, ..., M \end{aligned} \tag{16.28}$$

If the magnetic field h is sufficiently large and $\Delta < 1, \Lambda^2_M$ is not necessarily real. In this case the correlation function $S^{zz}(n)$ is oscillating depending on the phase of Λ^2_M and decays exponentially with the correlation length ξ_{zz}.

Thus we can calculate $\Lambda^1_M, \Lambda^1_{M-1}$ and Λ^2_M using these equations and equation (16.17). The correct eigenvalue is obtained in the limit of infinite M. In Koma [51] and Yamada's [115] calculation this limit is taken via numerical extrapolation. Here we take the limit of $M \to \infty$ in equations (16.17) and (16.16) analytically.

α is of the order of J/MT. Then in the limit of $M \to \infty$, equations (16.23) – (16.28) become

$$\begin{aligned} &\frac{2J_s}{T} g\left(x_l\right) = 2\pi \left(l - \frac{1}{2} \right) + \frac{2hi}{T} + \frac{1}{i} \sum_{j=1}^{\infty} \ln \left[f\left(x_l, x_j\right) f\left(x_l, -\bar{x}_j\right) \right] \\ &l = 1, 2, ... \end{aligned} \tag{16.29}$$

for the largest eigenvalue Λ^1_M and

$$\begin{aligned} &\frac{2J_s}{T} g\left(y_l\right) = 2\pi l + \frac{2hi}{T} + \frac{1}{i} \left[\ln \left(\frac{\mathrm{h}\left(2\eta + y_l\right)}{\mathrm{h}\left(2\eta - y_l\right)} \right) \right. \\ &\left. + \sum_{j=1}^{\infty} \ln \left(f\left(y_l, y_j\right) f\left(y_l, -\bar{y}_j\right) \right) \right], \quad l = 1, 2, 3, ... \end{aligned} \tag{16.30}$$

for Λ^1_{M-1} and

$$\frac{2J_s}{T}g\left(z_l\right)=2\pi l+\frac{2hi}{T}+\frac{1}{i}\left[\ln\left(-f\left(z_l,z_0\right)\right)\right.$$
$$\left.+\sum_{j=1}^{\infty}\ln\left(f\left(z_l,z_j\right)f\left(z_l,z_{-j}\right)\right)\right],\quad l=...,-1,0,1,2,... \tag{16.31}$$

for Λ_M^2. Here

$$J_s\equiv\lim_{M\to\infty}-i\alpha MT=\begin{cases}\frac{J}{4}\sqrt{\Delta^2-1}, & \text{for } |\Delta|>1\\ \frac{J}{4}, & \text{for } |\Delta|=1\\ \frac{J}{4}\sqrt{1-\Delta^2}, & \text{for } |\Delta|<1\end{cases} \tag{16.32}$$

and

$$g(x)\equiv\frac{\mathrm{h}'(x)}{\mathrm{h}(x)}-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{h}'(x+2\eta)}{\mathrm{h}(x+2\eta)}-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{h}'(x-2\eta)}{\mathrm{h}(x-2\eta)}$$

$$f(x,y)\equiv\frac{\mathrm{h}(x-y-2\eta)\mathrm{h}(x+2\eta)}{\mathrm{h}(x-y+2\eta)\mathrm{h}(x-2\eta)}. \tag{16.34}$$

When M becomes large, α becomes small as $O(J/(4MT))$. Then the form of equation (16.17) is not appropriate to take the limit $M\to\infty$. For this purpose the following equations are useful:

$$\prod_{l=1}^{M}\left(\ \mathrm{h}'(-2\eta)+\frac{\mathrm{h}(-2\eta)}{\delta_l^+-\alpha}\right)=\left(\frac{\mathrm{h}(2\eta)+2\alpha\ \mathrm{h}'(2\eta)}{2\alpha}\right)^M+\left(\frac{\mathrm{h}(2\eta)}{2\alpha}\right)^M$$
$$\mathrm{h}'(-2\eta)\prod_{l=2}^{M}\left(\ \mathrm{h}'(-2\eta)+\frac{\mathrm{h}(-2\eta)}{\delta_l^--\alpha}\right)$$
$$=\left(\frac{\mathrm{h}(2\eta)+2\alpha\ \mathrm{h}'(2\eta)}{2\alpha}\right)^M-\left(\frac{\mathrm{h}(2\eta)}{2\alpha}\right)^M \tag{16.35}$$

$$\delta_l^+\equiv-i\alpha\cot\left(\frac{\pi\left(l-\frac{1}{2}\right)}{M}\right),\quad \delta_l^-\equiv-i\alpha\cot\left(\frac{\pi l}{M}\right) \tag{16.36}$$

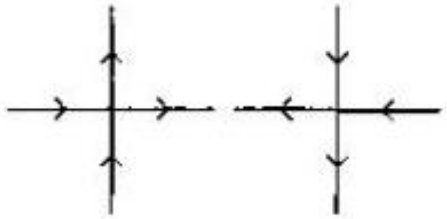
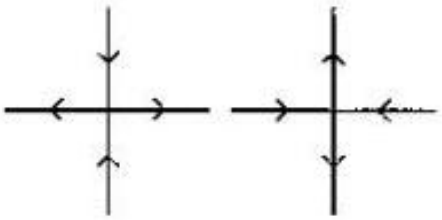
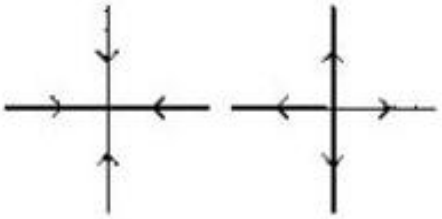
Using these we rewrite equation (16.17) as follows:

$$\Lambda_M^1=CD^+\prod_{l=1}^{M}\frac{\mathrm{h}\left(x_l-\alpha-2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(x_l-\alpha\right)\left\{\mathrm{h}'(-2\eta)+\mathrm{h}(-2\eta)/\left(\delta_l^+-\alpha\right)\right\}} \tag{16.37}$$

$$\Lambda_{M-1}^1=\exp\left(\frac{-h}{MT}\right)\frac{CD^-}{\mathrm{h}'(-2\eta)}$$
$$\times\prod_{l=1}^{M-1}\frac{\mathrm{h}\left(y_l-\alpha-2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(y_l-\alpha\right)\left\{\mathrm{h}'(-2\eta)+\mathrm{h}(-2\eta)/\left(\delta_l^--\alpha\right)\right\}} \tag{16.38}$$

$$\Lambda_M^2=CD^-\frac{\mathrm{h}\left(z_M-\alpha-2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(z_M-\alpha\right)\mathrm{h}'(-2\eta)}$$
$$\times\prod_{l=1}^{M-1}\frac{\mathrm{h}\left(z_l-\alpha-2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(z_l-\alpha\right)\left\{\mathrm{h}'(-2\eta)+\mathrm{h}(-2\eta)/\left(\delta_l^--\alpha\right)\right\}} \tag{16.39}$$

Table 16.1. Boltzmann weights of vertices for inhomogeneous six- or (eight-) vertex models which correspond to Hamiltonians (16.1) and (16.2)

		even l	XYZ odd l	XXZ o
a_l		1	$e^{-\frac{J_z}{4MT}} \sinh \frac{J_x+J_y}{4MT}$	$e^{-\frac{J\Delta}{4MT}}$ sin
b_l, b'_l	$\rightarrow\uparrow$	0	$e^{\frac{J_z}{4MT}} \cosh \frac{J_x-J_y}{4MT}$	$e^{\frac{J\Delta-4h}{4MT}}$, e
c_l		1	$e^{-\frac{J_z}{4MT}} \cosh \frac{J_x+J_y}{4MT}$	$e^{-\frac{J\Delta}{4MT}}$ co
d_l		0	$e^{\frac{J_z}{4MT}} \sinh \frac{J_x-J_y}{4MT}$	0

where

$$C = e^{J\Delta/4T+h/T} \left(\frac{\mathrm{h}(2\alpha)\left(\mathrm{h}(2\eta) + 2\alpha\ \mathrm{h}'(2\eta)\right)}{2\alpha\ \mathrm{h}(2\eta+2\alpha)} \right)^M$$
$$D^{\pm} = \left[1 \pm \left(\frac{\mathrm{h}(2\eta)}{\mathrm{h}(2\eta) + 2\alpha\ \mathrm{h}'(2\eta)} \right)^M \right] \tag{16.40}$$

24.11.2 16.2 The limit of an infinite Trotter number

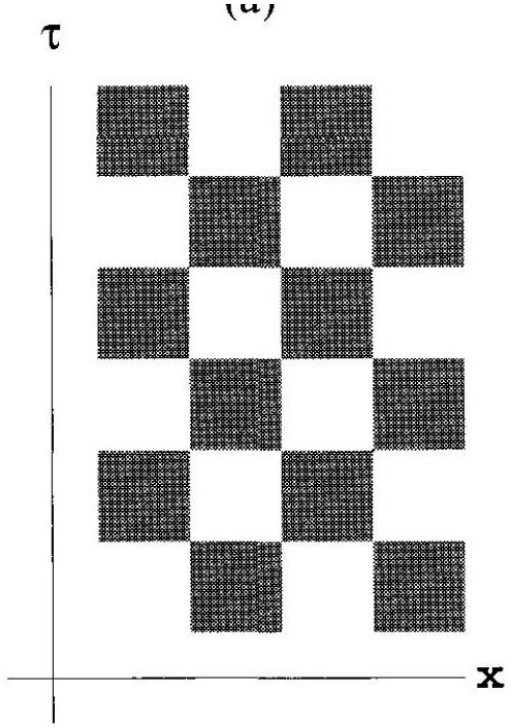
From equations (16.29)-(16.31) we have

$$x_l \simeq \delta_l^+ \quad \text{and} \quad y_l \simeq \delta_l^- \tag{16.41}$$

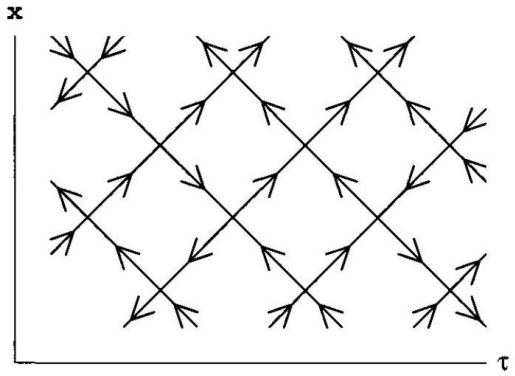
Then terms in the product of (16.37) and (16.39) approach unity if $l \gg 1$, $M - l \gg 1$ and $M \gg 1$. In the limit of infinite M equation (16.37) becomes

$$\Lambda_M^1 = 2e^{h/T} \cosh\left(\frac{J\Delta}{4T}\right) \prod_{l=1}^{\infty} \frac{\mathrm{h}\left(2\eta - x_l\right) \mathrm{h}\left(2\eta + \bar{x}_l\right) J_s^2}{\mathrm{h}\left(x_l\right) \mathrm{h}\left(\bar{x}_l\right) \mathrm{h}^2(2\eta) \left(\left(T\pi\left(l - \frac{1}{2}\right)\right)^2 + \left(\frac{J\Delta}{4}\right)^2 \right)} \tag{16.42}$$

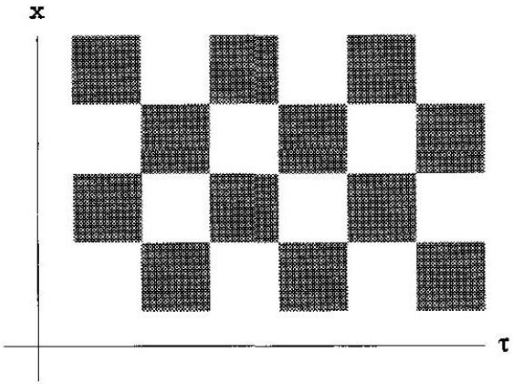
(a)



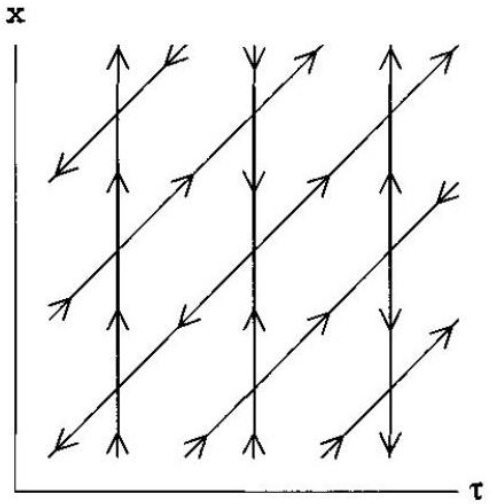
(c)



(b)



(d)



(e)

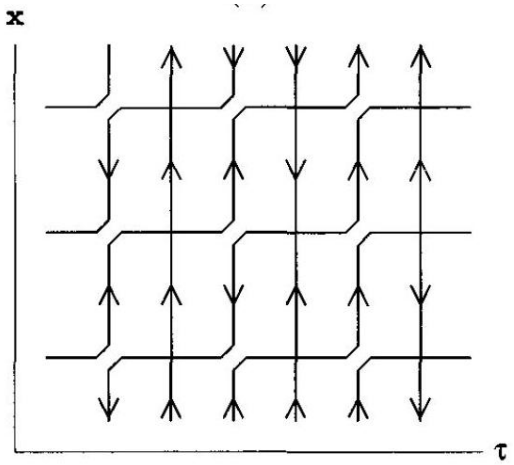


Fig. 16.1. Equivalence of two-dimensional lattices. (a) The thermodynamics of a chain is reduced to that of a checkerboard. (b) The x axis and τ axis are exchanged. (c) This problem is equivalent to the six-vertex (or eight-vertex) problem with a diagonal-to-diagonal transfer matrix. (d) This is equivalent to the slanted lattice. (e) The slanted lattice is equivalent to an inhomogeneous six-vertex (or eight-vertex) model where even columns have special Boltzmann weights ($a = c = 1, \quad b = d = 0$).

Using

$$\cosh x = \prod_{l=1}^{\infty} \left(1 + \left(x / \left(\pi \left(l - \frac{1}{2} \right) \right) \right)^2 \right)$$

we have

$$\Lambda_M^1 = 2e^{h/T} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{\mathrm{h}\,(2\eta - x_l)\,\mathrm{h}\,(2\eta + \bar{x}_l)}{\mathrm{h}\,(x_l)\,h\,(\bar{x}_l)\,\mathrm{h}^2(2\eta)} \left(\frac{J_s}{T\pi \left(l - \frac{1}{2} \right)} \right)^2 \tag{16.43}$$

In the same way we obtain

$$\Lambda_{M-1}^1 = 2e^{h/T} \frac{J}{4} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{\mathrm{h}\,(2\eta - y_l)\,\mathrm{h}\,(2\eta + \bar{y}_l)}{\mathrm{h}\,(y_l)\,\mathrm{h}\,(\bar{y}_l)\,\mathrm{h}^2(2\eta)} \left(\frac{J_s}{T\pi l} \right)^2 \tag{16.44}$$

$$\Lambda_M^2 = 2e^{h/T} \frac{J\Delta}{4} \frac{\mathrm{h}\,(z_0 - 2\eta)}{\mathrm{h}\,(z_0)\,\mathrm{h}'(2\eta)} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{\mathrm{h}\,(2\eta - z_l)\,\mathrm{h}\,(2\eta - z_{-l})}{\mathrm{h}\,(z_l)\,\mathrm{h}\,(z_{-l})\,\mathrm{h}^2(2\eta)} \left(\frac{J_s}{T\pi l} \right)^2 \tag{16.45}$$

Equations (16.30)-(16.31) and (16.43)-(16.45) do not contain the Trotter number M and are simpler than (16.23)-(16.28) and (16.17). We should note that $z_l = -\bar{z}_l$ does not necessarily hold.

If we set

$$\begin{aligned}
&p_l = \tanh\theta/\tan x_l, \quad q_l = \tanh\theta/\tan y_l, \quad r_l = \tanh\theta/\tan z_l \\
&\quad \text{for} \quad |\Delta| > 1 \\
&p_l = 1/x_l, \quad q_l = 1/y_l, \quad r_l = 1/z_l \quad \text{for} \quad |\Delta| = 1 \\
&p_l = \tan\theta/\tanh x_l, \quad q_l = \tan\theta/\tanh y_l, \quad r_l = \tan\theta/\tanh z_l \\
&\quad \text{for } |\Delta| < 1
\end{aligned} \tag{16.46}$$

equations (16.29)-(16.31) become

$$\frac{J}{2T}G\left(p_l\right) = \frac{2hi}{T} + 2\pi\left(l - \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{i}\sum_{j=1}^{\infty}\ln\left[L\left(p_l, p_j\right)L\left(p_l, -\bar{p}_j\right)\right]$$

$$\frac{J}{2T}G\left(q_l\right) = \frac{2hi}{T} + 2\pi l + \frac{1}{i}\left[\ln\left(\frac{1+iq_l}{1-iq_l}\right)\right. \tag{16.47}$$

$$\left. + \sum_{j=1}^{\infty}\ln\left(L\left(q_l, q_j\right)L\left(q_l, -\bar{q}_j\right)\right)\right] \tag{16.48}$$

$$\frac{J}{2T}G\left(r_l\right) = \frac{2hi}{T} + 2\pi l + \frac{1}{i}\left[\ln\left(-L\left(r_l, r_0\right)\right)\right.$$

$$\left. + \sum_{j=1}^{\infty}\ln\left(L\left(r_l, r_j\right)L\left(r_l, r_{-j}\right)\right)\right] \tag{16.49}$$

where

$$G(x) = \Delta\frac{x\left(x^2 + 1 - \Delta^{-2}\right)}{x^2+1}, \quad L(x,y) \equiv \frac{iy + \left(1 - \Delta^{-2}/(1-ix)\right)}{-iy + \left(1 - \Delta^{-2}/(1+ix)\right)} \tag{16.50}$$

Equations (16.43)-(16.45) become

$$\Lambda_M^1 = 2e^{h/T}\prod_{l=1}^{\infty}\left(\frac{J\Delta}{4\pi T(l-1/2)}\right)^2\left(1+ip_l\right)\left(1-i\bar{p}_l\right) \tag{16.51}$$

$$\Lambda_{M-1}^1 = 2e^{h/T}\left(\frac{J}{4T}\right)\prod_{l=1}^{\infty}\left(\frac{J\Delta}{4\pi Tl}\right)^2\left(1+iq_l\right)\left(1-i\bar{q}_l\right) \tag{16.52}$$

$$\Lambda_M^2 = 2e^{h/T}\left(\frac{J\Delta}{4T}\right)\left(1+iq_0\right)\prod_{l=1}^{\infty}\left(\frac{J\Delta}{4\pi Tl}\right)^2\left(1+iq_l\right)\left(1+iq_{-l}\right) \tag{16.53}$$

These equations are convenient for numerical calculation because they do not contain complex functions.

24.11.3 16.3 Analytical solutions for special cases

16.3.1 The Ising limit

In this limit we have

$$\Delta \to \infty, \quad J = J_z/\Delta, \quad \tanh\theta = 1 \tag{16.54}$$

Then equation (16.47) becomes

$$p_l = \frac{4\pi T(l-1/2)}{|J_z|} - \frac{(4h+2TD)i}{J_z} \tag{16.55}$$

$$D \equiv \ln\left[\prod_{j=1}^{\infty} \frac{(p_j - i)\,(\bar{p}_j + i)}{(p_j + i)\,(\bar{p}_j - i)}\right] \tag{16.56}$$

Substituting (16.55) into (16.56), we find that

$$e^D = \frac{\cosh\left(\left(J_z + 4h + 2TD\right)/(4T)\right)}{\cosh\left(\left(J_z - 4h - 2TD\right)/(4T)\right)} \tag{16.57}$$

Solving this equation with respect to e^D, we have

$$e^D = \exp\left(\frac{J_z - 2h}{2T}\right)\left(\sqrt{\sinh^2\frac{h}{T} + e^{-J_z/T}} + \sinh\frac{h}{T}\right) \tag{16.58}$$

Using this and equations (16.51) and (16.54), we have

$$\Lambda_M^1 = \exp\left(\frac{J_z}{4T}\right)\left(\cosh\frac{h}{T} + \sqrt{\sinh^2\frac{h}{T} + e^{-J_z/T}}\right) \tag{16.59}$$

So the free energy per site is

$$f = -T\ln\left[\exp\left(\frac{J_z}{4T}\right)\left(\cosh\frac{h}{T} + \sqrt{\sinh^2\frac{h}{T} + e^{-J_z/T}}\right)\right] \tag{16.60}$$

Equation (16.48) gives

$$r_l = \frac{4\pi T l}{|J_z|} - \frac{(4h+2TD')\,i}{J_z}$$

$$D' \equiv \ln\left[\left(\frac{1+ir_0}{1-ir_0}\right)\prod_{j=1}^{\infty}\frac{(r_j - i)\,(r_{-j} - i)}{(r_j + i)\,(r_{-j} + i)}\right] \tag{16.61}$$

Then we have

$$e^{D'} = \frac{\sinh\left(\left(J_z + 4h + 2TD'\right)/4T\right)}{\sinh\left(\left(J_z - 4h - 2TD'\right)/4T\right)} \tag{16.62}$$

and therefore

$$e^{D'} = \exp\left(\frac{J_z - 2h}{2T}\right)\left(\sqrt{\sinh^2\frac{h}{T} + e^{-J_z/T}} - \sinh\frac{h}{T}\right) \tag{16.63}$$

Equation (16.52) gives

$$\Lambda_M^2 = \exp\left(\frac{J_z}{4T}\right)\left(\cosh\frac{h}{T} - \sqrt{\sinh^2\frac{h}{T} + e^{-J_z/T}}\right) \tag{16.64}$$

Using (16.22), (16.59) and (16.64) we find that the correlation length is

$$\xi_{zz}^{-1} = \ln\left[\frac{\cosh h/T + \sqrt{\sinh^2 h/T + e^{-J_z/T}}}{\cosh h/T - \sqrt{\sinh^2 h/T + e^{-J_z/T}}}\right] \tag{16.65}$$

Equations (16.60) and (16.65) match the results for the Ising chain, (15.4) and (15.6).

16.3.2 The XY limit

From (16.16) we have $\theta = \pi/2, \quad h(x) = \sinh x$. Then all logarithms in equations (16.29)-(16.31) vanish. Equation (16.29) gives

$$\frac{1}{\tanh x_l} - \tanh x_l = \frac{4\pi T\left(l - \frac{1}{2}\right)}{J} + \frac{4hi}{J}$$

and

$$\frac{1}{\tanh x_l} = \left(\frac{2\pi T\left(l - \frac{1}{2}\right) + 2hi}{J}\right) + \sqrt{\left(\frac{2\pi T\left(l - \frac{1}{2}\right) + 2hi}{J}\right)^2 + 1}$$

Substituting this into equation (16.43) we have

$$\begin{aligned}\Lambda_M^1 &= 2\exp\left(\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}x\ln\left[1 + \frac{(J\cos x + 2h)^2}{\left(2\pi T\left(l - \frac{1}{2}\right)\right)^2}\right]\right) \\ &= \exp\left[\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}x\ln\left(2\cosh\left(\frac{J\cos x + 2h}{2T}\right)\right)\right]\end{aligned} \tag{16.66}$$

Here we used the identity

$$\ln\left(a + \sqrt{a^2 - b^2}\right) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}x\ln(2a + 2b\cos x) \tag{16.67}$$

Thus

$$f = -T\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}x\ln\left(2\cosh\left(\frac{J\cos x + 2h}{2T}\right)\right) \tag{16.68}$$

This is equivalent to (1.19). In the same way,

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tanh y_l} &= \left(\frac{2\pi Tl + 2hi}{J}\right) + \sqrt{\left(\frac{2\pi Tl + 2hi}{J}\right)^2 + 1} \\ \Lambda_{M-1}^1 &= \frac{J}{2T}\exp\left(\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}x\ln\left(\frac{\sinh[(J\cos x + 2h)/2T]}{(J\cos x + 2h)/2T}\right)\right)\end{aligned}$$

The inverse of the correlation length is

$$\xi_{xx}^{-1} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}x\ln(\coth|(J\cos x + 2h)/2T|) \tag{16.69}$$

for $2|h| \le J$ and

$$\xi_{xx}^{-1} = \ln\left(\left|\frac{2h}{J}\right| + \sqrt{\left(\frac{2h}{J}\right)^2 - 1}\right) + \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}x\ln\left(\coth\left|\frac{J\cos x + 2h}{2T}\right|\right) \tag{16.70}$$

for $2|h| > J$. Results (16.68)-(16.70) are consistent with known results.

16.3.3 The $T = h = 0$ case

For very small T, the distribution of $x_l s$ becomes dense. The mean distance is of the order of T/J_s. At $h = 0$ all the $x_l S$ are on the real axis. Denote the distribution function of the x_l S as $\rho(x).\rho(x)$ obeys the equation

$$\frac{\pi T}{J_s}\int_x^K \rho(t)\mathrm{d}t + \frac{T}{J_s}\int_0^K \frac{1}{2i}\ln[f(x,y)f(x,-y)]\rho(y)\mathrm{d}y = g(x) \tag{16.71}$$

We define the function $F(x)$,

$$F(x) \equiv \begin{cases} \frac{\pi T}{J_s}\int_x^K \rho(t)\mathrm{d}t, & \text{at } x > 0 \\ -F(-x), & \text{at } x < 0 \end{cases} \tag{16.72}$$

By partial differentiation of equation (16.71), one has

$$F(x) - \int_{-K}^{K} q(x-y)F(y)\mathrm{d}y = g(x) \tag{16.73}$$

$$q(x) \equiv \frac{1}{2\pi i}\left(\frac{\mathrm{h}'(x-2\eta)}{\mathrm{h}(x-2\eta)} - \frac{\mathrm{h}'(x+2\eta)}{\mathrm{h}(x+2\eta)}\right)$$
$$\begin{cases} \frac{1}{\pi}\frac{\sinh 2\theta}{\cosh 2\theta - \cos 2x}, & \text{for } |\Delta| > 1 \\ \frac{1}{\pi}\frac{\mathrm{sign}(\Delta)}{x^2+1}, \text{ for } |\Delta| = 1 & \\ \frac{1}{\pi}\frac{\sin 2\theta}{\cosh 2x - \cos 2\theta}, & \text{for } |\Delta| < 1 \end{cases} \tag{16.74}$$

The Fourier transform of $g(x)$ and $q(x)$ is

$$\begin{cases} \tilde{g}(n) = -\pi i\,\mathrm{sign}(n)\left(1 - e^{-|2n\theta|}\right), & \text{for } |\Delta| > 1, \\ \tilde{g}(\omega) = -\pi i\,\mathrm{sign}(\omega)\left(1 - e^{-|\omega|}\right), & \text{for } |\Delta| = 1, \\ \tilde{g}(\omega) = -\pi i\left(\coth\frac{\pi\omega}{2} - \frac{\cosh(\pi - 2\theta)\omega/2}{\sinh \pi\omega/2}\right), & \text{for } |\Delta| < 1, \end{cases}$$
$$\begin{cases} \tilde{q}(n) = \mathrm{sign}(\Delta)e^{-|2n\theta|}, \text{ for } |\Delta| > 1, \\ \tilde{q}(\omega) = \mathrm{sign}(\Delta)e^{-|\omega|}, \text{ for } |\Delta| = 1, \\ \tilde{q}(\omega) = \frac{\sinh[(\pi - 2\theta)\omega/2]}{\sinh(\pi\omega/2)}, \text{ for } |\Delta| < 1. \end{cases} \tag{16.75}$$

The function $g(x)$ has a pole at $x = 0$, but we can define the Fourier integral by the principal integral. One should note that the Fourier transform becomes discrete at $|\Delta| > 1$ because the interval of integration is finite. Thus
we have

$$\tilde{F}(n) = -\pi i \,\mathrm{sign}(n), \quad F(x) = \cot x$$
$$\text{for } \Delta > 1,$$
$$\tilde{F}(\omega) = -\pi i \,\mathrm{sign}(\omega), \quad F(x) = \frac{1}{x}$$
$$\text{for } \Delta = 1,$$
$$\tilde{F}(\omega) = -\pi i \tanh\left(\frac{(\pi-\theta)\omega}{2}\right), F(x) = \frac{\pi/(\pi-\theta)}{\sinh(\pi x/(\pi-\theta))}$$
$$\text{for } |\Delta| < 1,$$
$$\tilde{F}(\omega) = -\pi i \tanh(\omega/2), \quad F(x) = \frac{\pi}{\sinh \pi x}$$
$$\text{for } \Delta = -1,$$
$$\tilde{F}(n) = -\pi i \tanh n\theta, \quad F(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\pi\theta}{\sinh[\pi\theta(x-n\pi)]}$$
$$\text{for } \Delta < -1 \tag{16.77}$$

From equation (16.43) the ground state energy per site e is

$$e = -\lim_{T\to 0} T \ln \Lambda_M^1 = \frac{J_s}{\pi} \int_0^K \ln\left\{\frac{\mathrm{h}(2\eta - x)\mathrm{h}(x+2\eta)}{F^2(x)\mathrm{h}^2(x)\mathrm{h}^2(2\eta)}\right\} F'(x)\mathrm{d}x$$
$$= \frac{J_s}{\pi} \int_{-K}^{K} F'(x) + g(x)F(x)\mathrm{d}x \tag{16.78}$$

Thus
These results coincide with the known exact ground state energy per site of the XXZ model in a zero field, as expected.

24.11.4 16.4 Numerical calculations of the XXZ model

In equations (16.47)-(16.49) it is possible to calculate each term of the sum, but in each term one must calculate a logarithmic function. So
we would like to take the product of each term and after that take the logarithm of it. The logarithm is, however, a multi-valued function. In actual numerical calculation the imaginary part of $\ln x$ is fixed at $[\pi, -\pi]$, but there is no guarantee that this choice of branch is appropriate. So we transform equations (16.47)-(16.49) as follows:

$$p_l = V\left(\frac{4hi}{J\Delta}+\frac{4T}{J\Delta}\left\{\pi\left(l-\frac{1}{2}\right)\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{1}{2i}\ln\left[\exp\left(\frac{Ji}{2T}\left(\Delta V^{-1}\left(p_l\right)-G\left(p_l\right)\right)\right)\prod_{j=1}^{\infty}L\left(p_l,p_j\right)L\left(p_l,-\bar{p}_j\right)\right]\right\}\right)$$

$$q_l = V\left(\frac{4hi}{J\Delta}+\frac{4T}{J\Delta}\left\{\pi l+\frac{1}{2i}\ln\left[\exp\left(\frac{Ji}{2T}\left(\Delta V^{-1}\left(q_l\right)-G\left(q_l\right)\right)\right)\right.\right.\right. \tag{16.80}$$
$$\left.\left.\left.\times\left(\frac{1+iq_l}{1-iq_l}\right)\prod_{j=1}^{\infty}L\left(q_l,q_j\right)L\left(q_l,-\bar{q}_j\right)\right]\right\}\right),\quad l\geq 1 \tag{16.81}$$

$$r_l = V\left(\frac{4hi}{J\Delta}+\frac{4T}{J\Delta}\left\{\pi l+\frac{1}{2i}\ln\left[\exp\left(\frac{Ji}{2T}\left(\Delta V^{-1}\left(r_l\right)-G\left(r_l\right)\right)\right)\right.\right.\right.$$
$$\left.\left.\left.\times\left(-L\left(r_l,r_0\right)\right)\prod_{j=1}^{\infty}L\left(r_l,r_j\right)L\left(r_l,r_{-j}\right)\right]\right\}\right) \tag{16.82}$$

The function $V(x)$ is chosen as follows:

$$\begin{cases} V(x)=V^{-1}(x)=x & \text{at } \Delta\geq 1 \\ V(x)=\tan\theta/\tanh\left(\frac{\pi-\theta}{\pi}\sinh^{-1}\frac{\pi}{(\pi-\theta)x}\right), & \text{at } |\Delta|<1 \\ V^{-1}(x)=\frac{\pi/(\pi-\theta)}{\sinh\left(\frac{\pi}{\pi-\theta}\tanh^{-1}\frac{\tan\theta}{x}\right)}, & \text{at } \Delta=-1 \\ V(x)=\pi/\sinh^{-1}(\pi/x),\quad V^{-1}(x)=\pi/\sinh(\pi/x) & \text{at } \quad \Delta<-1 \\ V(x)=\tanh\theta/\tanh\left(\frac{2K(u)}{\pi}\operatorname{tn}^{-1}\left(\frac{\pi}{2K(u)x},u\right)\right), & \\ V^{-1}(x)=\frac{\pi/2K}{\operatorname{tn}\left((\pi/2K)\tanh^{-1}(\tanh\theta/x),u\right)}, & \\ K\left(u'\right)/K(u)=\theta/\pi, & \\ V & \end{cases} \tag{16.83}$$

Here $\operatorname{tn}(x,u)\equiv \operatorname{sn}(x,u)/\operatorname{cn}(x,u)$ is an elliptic function. $K(u)$ is a complete elliptic integral of the first kind with modulus $u.u'$ is $\sqrt{1-u^2}$. In these equations the imaginary part of the logarithms is fixed at $[\pi,-\pi]$. These functions are obtained from the distribution of roots (16.77) at zero temperature. In actual numerical calculation we determine the first several hundred p_l s. The higher p_l s are approximated by

$$p_l = 4T\pi(l-1/2)/J\Delta+\text{ const. }\times i$$

and the sum is estimated accurately.

Iterative calculations of equations (16.80) and (16.81) converges very rapidly for arbitrary h,Δ and T. This yields Λ_M^1 and Λ_{M-1}^1. In contrast, equation (16.82) for Λ_M^2 is sometimes unstable for $h\neq 0$. It stands $|\Lambda_M^2|>\left|\Lambda_{M-1}^1\right|$ at $|\Delta|>1$ and $h_{\text{critical}}>|h|$.h_{critical} is dependent on Δ and temperature. It seems that equation (16.82) gives a stable solution at least in this region.

We give the susceptibility and specific heat as functions of temperature for $\Delta=1$ and $\Delta=-1$ in a zero field in Tables (16.2) and (16.3).

Table 16.2. Susceptibility and specific heat of the $S=1/2$ ferromagnetic XXX chain

T/J	$J\chi$	specific heat
0.025	441.5	0.0847726
0.050	132.56	0.103884
0.075	67.218	0.1144228
0.100	42.028	0.1210856
0.1250	29.41	0.1255503
0.1500	22.08	0.1285785
0.1750	17.39	0.1305907
0.2000	14.180	0.1319037
0.2250	11.867	0.1327730
0.2500	10.137	0.1333757
0.2750	8.802	0.1338067
0.3000	7.746	0.1340965
0.3250	6.894	0.1342357
0.3500	6.1935	0.1341973
0.3750	5.6094	0.1339523
0.4000	5.1160	0.1334778
0.4250	4.69470	0.1327611
0.4500	4.33125	0.1317999
0.4750	4.01505	0.1306011
0.5000	3.7378	0.1291786
0.5250	3.4930	0.1275514
0.5500	3.2756	0.1257419
0.5750	3.0813	0.123738
0.6000	2.90686	0.1216711
0.6250	2.74945	0.1194573
0.6500	2.6068	0.1171547
0.6750	2.4770	0.1147838
0.7000	2.35856	0.1123635
0.7250	2.25000	0.1099107
0.7500	2.15023	0.1074901
0.7750	2.05825	0.1049650
0.8000	1.97323	0.1024966
0.8250	1.89445	0.1000445
0.8500	1.82126	0.09761703
0.8750	1.75312	0.09522095
0.9000	1.68953	0.09286195
0.9250	1.63009	0.09054464
0.9500	1.57440	0.08827272

Table 16.3. Susceptibility and specific heat of the $S = 1/2$ antiferromagnetic XXX chain

T/J	$J\chi$	specific heat
0.0250	0.4419	0.0167
0.0500	0.4484	0.03386
0.0750	0.45393	0.05148
0.1000	0.45925	0.06998
0.1250	0.4647	0.0898
0.1500	0.4705	0.1117
0.1750	0.4770	0.1359
0.2000	0.48412	0.16234
0.2250	0.4920	0.18999
0.2500	0.5004	0.21776
0.2750	0.5093	0.244473
0.3000	0.51839	0.269086
0.3250	0.52746	0.290837
0.3500	0.53630	0.309245
0.3750	0.54472	0.324084
0.4000	0.55256	0.335345
0.4250	0.55970	0.343176
0.4500	0.566066	0.347838
0.4750	0.571606	0.34958
0.5000	0.57629	0.3489939
0.5250	0.580142	0.3462115
0.5500	0.583156	0.341629
0.5750	0.585372	0.3356767
0.6000	0.586830	0.3285502
0.6250	0.587577	0.3205466
0.6500	0.587663	0.3118945
0.6750	0.587142	0.3027889
0.7000	0.586066	0.2933943
0.7250	0.584487	0.2838467
0.7500	0.582454	0.2742577
0.7750	0.580016	0.2647172
0.8000	0.5772157	0.2552966
0.8250	0.5740957	0.2460515
0.8500	0.5706945	0.2370242
0.8750	0.5670477	0.2282464
0.9000	0.5631878	0.2197403
0.9250	0.5591444	0.2115209
0.9500	0.5549446	0.2035972

24.12 The XYZ model with no magnetic field

24.12.1 17.1 The transfer matrix for the XYZ model

The partition function of (16.2) at temperature T is approximated by that of the eight-vertex model on a $2M \times N$ checker board lattice, as shown in Fig. (16.1). The transfer matrix in the real direction is a $2^{2M} \times 2^{2M}$ matrix. It is defined by:

$$
\begin{aligned}
&\mathbf{T}\left(\sigma_1,\sigma_2,...,\sigma_{2M};\sigma_1',\sigma_2',...,\sigma_{2M}'\right)\\
&=A\left(\sigma_1\sigma_2;\sigma_{2M}'\sigma_1'\right)A\left(\sigma_3\sigma_4;\sigma_2'\sigma_3'\right)...A\left(\sigma_{2M-1}\sigma_{2M};\sigma_{2M-2}'\sigma_{2M-1}'\right)\\
&A(++++)=A(----)=a,\quad A(++--)=A(--++)=d\\
&A(+-+-)=A(-+-+)=c,\quad A(+--+)=A(-++-)=b\\
&a=e^{-J_z/4MT}\sinh\left(\frac{J_x+J_y}{4MT}\right),\quad b=e^{J_z/4MT}\cosh\left(\frac{J_y-J_x}{4MT}\right)\\
&c=e^{-J_z/4MT}\cosh\left(\frac{J_x+J_y}{4MT}\right),\quad d=-e^{J_z/4MT}\sinh\left(\frac{J_y-J_x}{4MT}\right)
\end{aligned}
\tag{17.1}
$$

The other elements of A are zero. The free energy per site and the correlation length are given by:

$$
f=-T\ln\Lambda_0,\quad \xi=1/\ln\left(\left|\Lambda_0/\Lambda_1\right|\right) \tag{17.2}
$$

where Λ_0 and Λ_1 are the largest and the second largest eigenvalues of $\mathbf{T}$. This transfer matrix is that of an inhomogeneous eight-vertex model on a square lattice with $2M$ columns,

$$
\begin{aligned}
&\mathbf{T}=\mathrm{Tr}\,\mathbf{R}_1\left(\sigma_1,\sigma_1'\right)\mathbf{R}_2\left(\sigma_2,\sigma_2'\right)...\mathbf{R}_{2M}\left(\sigma_{2M},\sigma_{2M}'\right),\\
&\mathbf{R}_l(++)=\begin{pmatrix}a_l & 0\\ 0 & b_l\end{pmatrix},\quad \mathbf{R}_l(+-)=\begin{pmatrix}0 & d_l\\ c_l & 0\end{pmatrix},\\
&\mathbf{R}_l(-+)=\begin{pmatrix}0 & c_l\\ d_l & 0\end{pmatrix},\quad \mathbf{R}_l(--)=\begin{pmatrix}b_l & 0\\ 0 & a_l\end{pmatrix},
\end{aligned}
\tag{17.3}
$$

$$
\begin{aligned}
&a_{2l}=c_{2l}=1,\quad b_{2l}=d_{2l}=0\quad \text{and}\\
&a_{2l-1}=a,\quad b_{2l-1}=b,\quad c_{2l-1}=c,\quad d_{2l-1}=d
\end{aligned}
\tag{17.4}
$$

The weights of this square lattice are given in Table (16.1).

17.1.1 Baxter's theory for the inhomogeneous eight-vertex model

According to Baxter [8] the inhomogeneous eight-vertex model is soluble if the Boltzmann weights on the l-th column are given by

$$
\begin{aligned}
a_l&=\rho_l\Theta(2\eta)\Theta\left(v_l-\eta\right)H\left(v_l+\eta\right)\\
b_l&=\rho_l\Theta(2\eta)H\left(v_l-\eta\right)\Theta\left(v_l+\eta\right)\\
c_l&=\rho_l H(2\eta)\Theta\left(v_l-\eta\right)\Theta\left(v_l+\eta\right)\\
d_l&=\rho_l H(2\eta)H\left(v_l-\eta\right)H\left(v_l+\eta\right)
\end{aligned}
\tag{17.5}
$$

Here H and Θ are Jacobian elliptic theta functions. ρ_l and v_l are dependent on l but η and the modulus k should be common for all columns. In his theory, the matrix $\mathbf{T}(v)$ with the parameter v is defined by changing $v_l\to v_l+v$ in equation (17.5). Matrices $\mathbf{T}(v)$ and $\mathbf{T}\left(v'\right)$ commute with each other for any v and v'. Define the function

$$
\phi(v)=\prod_{l=1}^{2M}\rho_l\Theta(0)H\left(v-v_l\right)\Theta\left(v-v_l\right) \tag{17.6}
$$

One can construct a matrix $\mathbf{Q}(v)$ with parameter v which satisfies

$$
\begin{aligned}
&\left[\mathbf{T}(v),\mathbf{Q}(v)\right]=0,\quad \left[\mathbf{Q}(v),\mathbf{Q}\left(v'\right)\right]=0\\
&\mathbf{T}(v)\mathbf{Q}(v)=\phi(v+\eta)\mathbf{Q}(v-2\eta)+\phi(v-\eta)\mathbf{Q}(v+2\eta)
\end{aligned}
\tag{17.7}
$$

$\mathbf{T}(v)$ and $\mathbf{Q}(v)$ are simultaneously diagonalized. An eigenvalue of $\mathbf{Q}(v)$ is factorized as follows:

$$Q(v) = \exp\left(-\frac{1}{2}iv\pi v/K\right)\prod_{j=1}^{M}\mathrm{h}\left(v-w_j\right), \quad \mathrm{h}(x) \equiv H(x)\Theta(x) \tag{17.8}$$

The sum of the $w_j s$ should satisfy

$$\left\{2\sum_{j=1}^{M}w_j - \sum_{l=1}^{2M}v_l\right\} = 2K\left(v'' + M + \text{ even integer }\right) + ivK' \tag{17.9}$$

v and v'' are integers. v'' is 0 or 1 in the symmetric or antisymmetric subspace, respectively, with respect to reversing all arrows. K and K' are
the complete elliptic integrals of the first kind with modulus k and $\sqrt{1-k^2}$, respectively. The corresponding eigenvalue of $\mathbf{T}(v)$ is given by

$$\begin{aligned} T(v) = {} & \phi(v+\eta)e^{iv\pi\eta/K}\prod_{l=1}^{M}\frac{\mathrm{h}\left(v-w_l-2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(v-w_l\right)} \\ & + \phi(v-\eta)e^{-iv\pi\eta/K}\prod_{l=1}^{M}\frac{\mathrm{h}\left(v-w_l+2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(v-w_l\right)} \end{aligned} \tag{17.10}$$

17.1.2 Transcendental equations

We apply the above theory to the eigenvalue problem of the quantum transfer matrix given in equation (17.4). For even columns we have

$$v_{2l} = \eta, \quad \rho_{2l} = \left(\Theta(0)H(2\eta)\Theta(2\eta)\right)^{-1} \tag{17.11}$$

For the odd columns we have

$$\begin{aligned} & v_{2l-1} = v_1, \quad \rho_{2l-1} = b\left(\Theta(2\eta)H\left(v_1-\eta\right)\Theta\left(v_1+\eta\right)\right)^{-1} \\ & a/c = \mathrm{sn}\left(v_1+\eta\right)/\mathrm{sn}(2\eta), \quad b/c = \mathrm{sn}\left(v_1-\eta\right)/\mathrm{sn}(2\eta) \\ & d/b = k\,\mathrm{sn}(2\eta)\,\mathrm{sn}\left(v_1+\eta\right) \end{aligned} \tag{17.12}$$

The modulus k, η and v_1 are determined by

$$\begin{aligned} & k = \frac{\sqrt{A_z^2-A_x^2}-\sqrt{A_z^2-A_y^2}}{\sqrt{A_z^2-A_x^2}+\sqrt{A_z^2-A_y^2}} \\ & \mathrm{sn}^2(2\eta) = cd/(kab) \\ & \mathrm{sn}\left(\eta+v_1\right) = \mathrm{sn}(2\eta)a/c \end{aligned} \tag{17.13}$$

Here we put

$$\begin{aligned} A_z &\equiv a^2+b^2-c^2-d^2 = 2\sinh\left(\frac{J_z}{2MT}\right) \\ A_y &\equiv 2(ab-cd) = 2\sinh\left(\frac{J_y}{2MT}\right) \\ A_x &\equiv 2(ab+cd) = 2\sinh\left(\frac{J_x}{2MT}\right) \end{aligned} \tag{17.14}$$

From equation (17.2) we find that d is negative and therefore $\mathrm{sn}(2\eta)$ and $\mathrm{sn}\,(\eta+v_1)$ are pure imaginary,

$$\mathrm{sn}(2\eta) = i\frac{\sqrt{A_z^2-A_x^2}+\sqrt{A_z^2-A_y^2}}{A_x+A_y}, \quad 0 \le 2\eta/i \le K'$$

By this parametrization equation (17.5) is satisfied. The function ϕ in equation (17.6) becomes

$$\phi(v) = \left\{ \frac{b\Theta(0)\mathrm{h}(v-\eta)\mathrm{h}\,(v-v_1)}{\Theta(2\eta)H\,(v_1-\eta)\,\Theta\,(v_1+\eta)\,\mathrm{h}(2\eta)} \right\}^M \tag{17.15}$$

Putting $v=0$ in equation (17.10), we have the eigenvalue of $\mathbf{T}$,

$$\Lambda = T(0) = e^{-iv\pi\eta/K}\phi(-\eta)\prod_{l=1}^{M}\frac{\mathrm{h}\,(-w_l+2\eta)}{\mathrm{h}\,(-w_l)} = e^{-iv\pi\eta/K}$$
$$\times\left[\frac{b\Theta(0)\Theta\,(2\eta-(\eta+v_1))\,\mathrm{h}\,(v_1+\eta)}{\Theta\,(\eta+v_1)\,\Theta(2\eta)\mathrm{h}\,(v_1-\eta)}\right]^M\prod_{l=1}^{M}\frac{\mathrm{h}\,(-w_l+2\eta)}{\mathrm{h}\,(-w_l)} \tag{17.16}$$

The $w_l s$ are solutions of the following equation:

$$\left(\frac{\mathrm{h}\,(w_l)\,\mathrm{h}\,(w_l+\eta-v_1)}{\mathrm{h}\,(w_l-2\eta)\,\mathrm{h}\,(w_l-\eta-v_1)}\right)^M = -e^{-2iv\pi\eta/K}\prod_{j=1}^{M}\frac{\mathrm{h}\,(w_l-w_j+2\eta)}{\mathrm{h}\,(w_l-w_j-2\eta)} \tag{17.17}$$

If we put $\alpha \equiv -\frac{1}{2}\,(\eta+v_1)$ and $x_l \equiv w_l+\alpha$, equations (17.16) and (17.17) become

$$\left(\frac{\mathrm{h}\,(x_l-\alpha)\,\mathrm{h}\,(x_l+\alpha+2\eta)}{\mathrm{h}\,(x_l+\alpha)\,\mathrm{h}\,(x_l-\alpha-2\eta)}\right)^M = -e^{-2iv\pi\eta/K}\prod_{j=1}^{M}\frac{\mathrm{h}\,(x_l-x_j+2\eta)}{\mathrm{h}\,(x_l-x_j-2\eta)} \tag{17.18}$$

$$\Lambda = \left[\frac{b\Theta(0)\Theta(2\eta+2\alpha)\mathrm{h}(2\alpha)}{\Theta(2\alpha)\Theta(2\eta)\mathrm{h}(2\alpha+2\eta)}\right]^M e^{-iv\pi\eta/K}\prod_{l=1}^{M}\frac{\mathrm{h}\,(x_l-\alpha-2\eta)}{\mathrm{h}\,(x_l-\alpha)} \tag{17.19}$$

In the case $J_x=0, A_x$ is zero and we have

$$k = \frac{1-\sqrt{1-(A_y/A_z)^2}}{1+\sqrt{1-(A_y/A_z)^2}}, \quad \mathrm{sn}(2\eta) = \frac{i}{\sqrt{k}}, \quad 2\eta = iK'/2 \tag{17.20}$$

Using the quasi-periodicity of $h(x)$,

$$\mathrm{h}\,(x+iK') = -\exp\left(-\pi\left(K'+2ix\right)/2K\right)\mathrm{h}(x)$$

and equation (17.9), we write equation (16.36) as follows:

$$\left(\frac{\mathrm{h}\,(x_l-\alpha)\,\mathrm{h}\,(x_l+\alpha+2\eta)}{\mathrm{h}\,(x_l+\alpha)\,\mathrm{h}\,(x_l-\alpha-2\eta)}\right)^M = -(-1)^{v''+M} \tag{17.21}$$

The largest eigenvalue belongs to $v''+M=$ even, and the second largest eigenvalue belongs to $v''+M=$ odd. So we have

$$\frac{\mathrm{h}\,(x_l-\alpha)\,\mathrm{h}\,(x_l+\alpha+2\eta)}{\mathrm{h}\,(x_l+\alpha)\,\mathrm{h}\,(x_l-\alpha-2\eta)} = \exp[2\pi(l-1/2)i/M] \tag{17.22}$$

$$\frac{\mathrm{h}\,(y_l-\alpha)\,\mathrm{h}\,(y_l+\alpha+2\eta)}{\mathrm{h}\,(y_l+\alpha)\,\mathrm{h}\,(y_l-\alpha-2\eta)} = \exp[2\pi(l-1)i/M] \tag{17.23}$$

Hereafter we write the $y_l s$ as solutions of (17.18) for the second eigenvalue. The $x_l s$ and $y_l s$ are all real and satisfy the following conditions:

$$\begin{aligned} & x_l = -x_{M+1-l}, \quad l = 1, 2, ..., M \\ & y_1 = K, \quad y_l = -y_{M+2-l}, \quad l = 2, 3, ..., M \end{aligned} \tag{17.24}$$

We can set $v = 0$ for these eigenvalues. These properties hold in the region $|J_x| \leq J_y$. So one can determine the $x_l s$ and y_l s for fixed M and T. In the case of even M, equation (17.18) is written as follows,

$$\begin{aligned} \frac{2J_S}{T} g_M(x_l) &= 2\pi(l - 1/2) - i \sum_{j=1}^{M/2} \ln\left[f(x_l, x_j) f(x_l, -x_j)\right] \\ \frac{2J_S}{T} g_M(y_l) &= 2\pi(l-1) + \frac{1}{i}\left[\ln(-f(y_l, K)) \right. \\ &\left. + \sum_{j=2}^{M/2-1} \ln(f(y_l, y_j) f(y_l, -y_j))\right] \end{aligned} \tag{17.25}$$

where

$$\begin{aligned} g_M(x) &\equiv \frac{1}{2\alpha} \ln\left\{\frac{\mathrm{h}(x_l + \alpha)\,\mathrm{h}(x_l - \alpha - 2\eta)\,\mathrm{h}(x_l + 2\eta)}{\mathrm{h}(x_l - \alpha)\,\mathrm{h}(x_l + \alpha + 2\eta)\,\mathrm{h}(x_l - 2\eta)}\right\} \\ f(x, y) &\equiv \frac{\mathrm{h}(x - y - 2\eta)\mathrm{h}(x + 2\eta)}{\mathrm{h}(x - y + 2\eta)\mathrm{h}(x - 2\eta)} \\ J_s &\equiv -2i\alpha M \end{aligned} \tag{17.26}$$

Using the Liouville theorem one can show

$$f(x, y) f(x, -y) = \frac{1 - \mathrm{tdn}^2(y)/\,\mathrm{tdn}^2(x - 2\eta)}{1 - \mathrm{tdn}^2(y)/\,\mathrm{tdn}^2(x + 2\eta)} \tag{17.27}$$

$$f(x, K) = -\frac{\mathrm{tdn}(2\eta + x)}{\mathrm{tdn}(2\eta - x)} \tag{17.28}$$

$$\frac{\mathrm{h}'^2(0)\mathrm{h}(x - y)\mathrm{h}(x + y)}{\mathrm{h}^2(x)\mathrm{h}^2(y)} = \frac{1}{\mathrm{tdn}^2(y)} - \frac{1}{\mathrm{tdn}^2(x)} \tag{17.29}$$

$$\mathrm{tdn}(x) \equiv \mathrm{sn}(x)/(\mathrm{cn}(x)\,\mathrm{dn}(x)) \tag{17.30}$$

17.1.3 The limit of $M \to \infty$

The exact free energy per site is given by the limiting value of Λ as $M \to \infty$. The correlation length is given by the ratio of the largest and the second eigenvalues. We take the limit $M \to \infty$ in equations (17.25)-(17.26) and (17.19) analytically. In this limit we have

$$\begin{aligned} k &\to \frac{\sqrt{J_z^2 - J_x^2} - \sqrt{J_z^2 - J_y^2}}{\sqrt{J_z^2 - J_x^2} + \sqrt{J_z^2 - J_y^2}} \\ \mathrm{sn}(2\eta) &\to i\frac{\sqrt{J_z^2 - J_x^2} + \sqrt{J_z^2 - J_y^2}}{J_x + J_y} \\ J_s &\to \frac{\sqrt{J_z^2 - J_x^2} + \sqrt{J_z^2 - J_y^2}}{8} = \frac{J_z\,\mathrm{tdn}(2\eta)}{4i}. \end{aligned} \tag{17.31}$$

As α is $O\left(M^{-1}\right)$, the function $g_M(x)$ in equations (17.25)-(17.26) becomes

$$\begin{aligned}\lim_{M\to\infty} g_M(x) = g(x) &\equiv \frac{\mathrm{h}'(x)}{\mathrm{h}(x)} - \frac{1}{2}\frac{\mathrm{h}'(x+2\eta)}{\mathrm{h}(x+2\eta)} - \frac{1}{2}\frac{\mathrm{h}'(x-2\eta)}{\mathrm{h}(x-2\eta)} \\ &= \frac{2}{\mathrm{sn}\left(2x_l\right)}\frac{\mathrm{tdn}^2(2\eta)}{\mathrm{tdn}^2(2\eta) - \mathrm{tdn}^2\left(x_l\right)}\end{aligned} \tag{17.32}$$

Then equations (17.25)-(17.26) are written as follows:

$$\begin{aligned}\frac{2J_s}{T}\,\mathrm{g}\left(x_l\right) &= 2\pi\left(l-\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{i}\sum_{j=1}^{\infty}\ln\left[\frac{1-\mathrm{tdn}^2\left(x_j\right)/\mathrm{tdn}^2\left(x_l-2\eta\right)}{1-\mathrm{tdn}^2\left(x_j\right)/\mathrm{tdn}^2\left(x_l+2\eta\right)}\right] \\ \frac{2J_s}{T}\,\mathrm{g}\left(y_l\right) &= 2\pi(l-1) + \frac{1}{i}\left[\ln\left(\frac{\mathrm{tdn}\left(2\eta+y_l\right)}{\mathrm{tdn}\left(2\eta-y_l\right)}\right)\right. \\ &\quad \left. + \sum_{j=2}^{\infty}\ln\left(\frac{1-\mathrm{tdn}^2\left(y_j\right)/\mathrm{tdn}^2\left(y_l-2\eta\right)}{1-\mathrm{tdn}^2\left(y_j\right)/\mathrm{tdn}^2\left(y_l+2\eta\right)}\right)\right]\end{aligned} \tag{17.33}$$

From these equations we can calculate the limiting value of x_l and y_l of equations (17.25)-(17.26) as $M\to\infty$.

The form of equation (17.19) is not appropriate to take the limit $M\to\infty$. For this purpose the following identities are useful:

$$\begin{aligned}&\prod_{l=1}^{M}\left(\,\mathrm{h}'(-2\eta) + \frac{\mathrm{h}(-2\eta)}{\delta_l^+ - \alpha}\right) = \left(\frac{\mathrm{h}(2\eta) + 2\alpha\;\mathrm{h}'(2\eta)}{2\alpha}\right)^M + \left(\frac{\mathrm{h}(2\eta)}{2\alpha}\right)^M \\ &\mathrm{h}'(-2\eta)\prod_{l=2}^{M}\left(\,\mathrm{h}'(-2\eta) + \frac{\mathrm{h}(-2\eta)}{\delta_l^- - \alpha}\right)\end{aligned}$$

$$= \left(\frac{\mathrm{h}(2\eta) + 2\alpha\;\mathrm{h}'(2\eta)}{2\alpha}\right)^M - \left(\frac{\mathrm{h}(2\eta)}{2\alpha}\right)^M \tag{17.34}$$

$$\delta_l^+ \equiv -i\alpha\cot\left(\frac{\pi\left(l-\frac{1}{2}\right)}{M}\right), \quad \delta_l^- \equiv -i\alpha\cot\left(\frac{\pi(l-1)}{M}\right) \tag{17.35}$$

Using these we rewrite equation (17.19) as follows:

$$\begin{aligned}\Lambda_0 =& C\left[1 + \left(\frac{\mathrm{h}(2\eta)}{\mathrm{h}(2\eta) + 2\alpha\;\mathrm{h}'(2\eta)}\right)^M\right] \\ &\times\prod_{l=1}^{M}\frac{\mathrm{h}'(0)\mathrm{h}\left(x_l-\alpha-2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(x_l-\alpha\right)\left\{\mathrm{h}'(-2\eta) + \mathrm{h}(-2\eta)/\left(\delta_l^+ - \alpha\right)\right\}}\end{aligned} \tag{17.36}$$

$$\begin{aligned}\Lambda_1 =& C\left[1 - \left(\frac{\mathrm{h}(2\eta)}{\mathrm{h}(2\eta) + 2\alpha\;\mathrm{h}'(2\eta)}\right)^M\right]\frac{\mathrm{h}'(0)\mathrm{h}\left(y_1-\alpha-2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(y_1-\alpha\right)\mathrm{h}'(-2\eta)} \\ &\times\prod_{l=2}^{M}\frac{\mathrm{h}'(0)\mathrm{h}\left(y_l-\alpha-2\eta\right)}{\mathrm{h}\left(y_l-\alpha\right)\left\{\mathrm{h}'(-2\eta) + \mathrm{h}(-2\eta)/\left(\delta_l^- - \alpha\right)\right\}}\end{aligned} \tag{17.37}$$

where

$$C \equiv \left[\frac{b\Theta(0)\Theta(2\eta+2\alpha)\mathrm{h}(2\alpha)\left(\mathrm{h}(2\eta)+2\alpha\ \mathrm{h}'(2\eta)\right)}{\Theta(2\alpha)\Theta(2\eta)\mathrm{h}'(0)2\alpha\ \mathrm{h}(2\eta+2\alpha)}\right]^M$$

From equations (17.25)-(17.26) we have
$x_l = \delta_l^+ + O\left(l^{-3}\right) + O\left((M-l)^{-3}\right), \quad \text{and} \quad y_l \simeq \delta_l^- + O\left(l^{-3}\right) + O\left((M-l)^{-3}\right).$
Then terms in the product of (17.36) and (17.37) approach unity if $l \gg 1$, $M-l \gg 1$ and $M \gg 1$. In the limit of infinite M, the equations (17.36) become

$$\Lambda_0 = 2\exp\left(\frac{J_z}{4T} + \frac{J_s i}{T}\left(2\frac{\Theta'(2\eta)}{\Theta(2\eta)} - \frac{\mathrm{h}'(2\eta)}{\mathrm{h}(2\eta)}\right)\right)\cosh\left(\frac{J_s i}{T}\frac{\mathrm{h}'(2\eta)}{\mathrm{h}(2\eta)}\right)$$
$$\times\prod_{l=1}^{\infty}\left(\frac{\mathrm{h}'^2(0)\mathrm{h}\left(2\eta-x_l\right)\mathrm{h}\left(2\eta+x_l\right)J_s^2}{\mathrm{h}^2\left(x_l\right)\mathrm{h}^2(2\eta)\left(T^2\pi^2\left(l-\frac{1}{2}\right)^2+\left(J_s i\ \mathrm{h}'(2\eta)/\mathrm{h}(2\eta)\right)^2\right)}\right)$$

Using

$$H'(2\eta)/H(2\eta) - \Theta'(2\eta)/\Theta(2\eta) = 1/\operatorname{tdn}(2\eta)$$
$$\cosh x = \prod_{l=1}^{\infty}\left(1 + x^2/\left(\pi\left(l-\frac{1}{2}\right)\right)^2\right)$$

and equation (17.29) we have

$$\Lambda_0 = 2\prod_{l=1}^{\infty}\left(\frac{\mathrm{h}'^2(0)\mathrm{h}\left(2\eta-x_l\right)\mathrm{h}\left(2\eta+x_l\right)J_s^2}{\mathrm{h}^2\left(x_l\right)\mathrm{h}^2(2\eta)T^2\pi^2\left(l-\frac{1}{2}\right)^2}\right)$$
$$= 2\prod_{l=1}^{\infty}\left(\frac{J_z}{4\pi T(l-1/2)}\right)^2\left(1-\frac{\operatorname{tdn}^2 2\eta}{\operatorname{tdn}^2 x_l}\right) \tag{17.38}$$

Using

$$\sinh x = x\prod_{l=1}^{\infty}\left(1 + x^2/(\pi l)^2\right)$$

we find in a similar way that

$$\Lambda_1 = 2\left(\frac{J_z}{4T}\right)\prod_{l=2}^{\infty}\left(\frac{\mathrm{h}'^2(0)\mathrm{h}\left(2\eta-y_l\right)\mathrm{h}\left(2\eta+y_l\right)J_s^2}{\mathrm{h}^2\left(y_l\right)\mathrm{h}^2(2\eta)T^2\pi^2(l-1)^2}\right)$$
$$= 2\left(\frac{J_z}{4T}\right)\prod_{l=2}^{\infty}\left(\frac{J_z}{4\pi T(l-1)}\right)^2\left(1-\frac{\operatorname{tdn}^2 2\eta}{\operatorname{tdn}^2 y_l}\right) \tag{17.39}$$

The free energy and the correlation length are given by

$$f = -T\ln\Lambda_0$$
$$= -T\ln 2 - T\sum_{l=1}^{\infty}\ln\left[\left(\frac{J_z}{4\pi T(l-1/2)}\right)^2\left(1-\frac{\operatorname{tdn}^2 2\eta}{\operatorname{tdn}^2 x_l}\right)\right] \tag{17.40}$$
$$\xi^{-1} = \ln\left|\frac{\Lambda_0}{\Lambda_1}\right| = \sum_{l=1}^{\infty}\ln\left[\left(\frac{J_z}{4\pi T(l-1/2)}\right)^2\left(1-\frac{\operatorname{tdn}^2 2\eta}{\operatorname{tdn}^2 x_l}\right)\right]$$
$$-\ln\left(\frac{J_z}{4T}\right) - \sum_{l=2}^{\infty}\ln\left[\left(\frac{J_z}{4\pi T(l-1)}\right)^2\left(1-\frac{\operatorname{tdn}^2 2\eta}{\operatorname{tdn}^2 y_l}\right)\right] \tag{17.41}$$

If we put $p_l = -i \operatorname{tdn} 2\eta / \operatorname{tdn} x_l, \quad q_l = -i \operatorname{tdn} 2\eta / \operatorname{tdn} y_l$, equations (17.33) become as follows:

$$\begin{aligned}
&\frac{J_z}{2T} G\left(p_l\right) = 2\pi(l-1/2) + \frac{1}{i} \sum_{j=1}^{\infty} \ln\left[L\left(p_l, p_j\right) L\left(p_l, -p_j\right)\right] \\
&\frac{J_z}{2T} G\left(q_l\right) = 2\pi(l-1) + \frac{1}{i} \left(\ln\left(L\left(q_l, 0\right)\right)\right. \\
&\quad \left. + \sum_{j=2}^{\infty} \ln\left[L\left(q_l, q_j\right) L\left(q_l, -q_j\right)\right]\right) \\
&G(x) \equiv x \frac{\sqrt{\left(x^2 + D_x^2\right)\left(x^2 + D_y^2\right)}}{x^2+1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&L(x,y) \equiv \frac{\sqrt{\left(x^2 + D_x^2\right)\left(x^2 + D_y^2\right)} - ix\Delta_x\Delta_y - iy\left(1+x^2\right)}{\sqrt{\left(x^2 + D_x^2\right)\left(x^2 + D_y^2\right)} + ix\Delta_x\Delta_y + iy\left(1+x^2\right)} \\
&\Delta_x = J_x/J_z, \quad \Delta_y = J_y/J_z \\
&D_x = \sqrt{1-\Delta_x^2}, \quad D_y = \sqrt{1-\Delta_y^2}
\end{aligned} \tag{17.42}$$

We find that the solution of (17.42) by iteration converges very rapidly. For $j \gg J_z/(4\pi T), p_j$ is about $4\pi T(j-1/2)/J_z$. So one can replace the sum for large j by an integral. Λ_0 and Λ_1 are

$$\begin{aligned}
\Lambda_0 &= 2 \prod_{j=1}^{\infty} \left(\frac{J_z}{4\pi T\left(j - \frac{1}{2}\right)}\right)^2 \left(1 + p_j^2\right) \\
\Lambda_1 &= 2 \frac{J_z}{4T} \prod_{j=2}^{\infty} \left(\frac{J_z}{4\pi T(j-1)}\right)^2 \left(1 + q_j^2\right)
\end{aligned} \tag{17.43}$$

Equations (17.42)-(17.43) are very convenient for numerical calculations because they do not contain complicated functions such as elliptic functions.

24.12.2 17.2 Special cases and numerical methods

17.2.1 The $T \to 0$ limit

At very small T, the distribution of x_l s becomes dense. The mean distance is of the order of T/J_s. Put the distribution function of $x_l s$ as $\rho(x)$. Equation (17.33) becomes:

$$\frac{\pi T}{J_s} \int_x^K \rho(t)\mathrm{d}t + \frac{T}{J_s} \int_0^K \frac{1}{2i} \ln[f(x,y) f(x,-y)] \rho(y)\mathrm{d}y = g(x) \tag{17.44}$$

The function $g(x)$ has a pole at $x = 0$, so the inhomogeneous term of the integral equation for $\rho(x)$ has a second order pole. It is difficult to apply the Fourier transform technique for $\rho(x)$, so we define the function $F(x)$,

$$F(x) \equiv \begin{cases} \frac{\pi T}{J_s} \int_x^K \rho(t)\mathrm{d}t, & \text{at } x > 0 \\ -F(-x), & \text{at } x < 0 \end{cases} \tag{17.45}$$

By partial differentiation, equation (17.44) becomes

$$F(x) - \int_{-K}^{K} q(x-y)F(y)\mathrm{d}y = g(x)$$
$$q(x) \equiv \frac{1}{2\pi i}\left(\frac{\mathrm{h}'(x-2\eta)}{\mathrm{h}(x-2\eta)} - \frac{\mathrm{h}'(x+2\eta)}{\mathrm{h}(x+2\eta)}\right) + \frac{2i\eta}{KK'}$$

Using the imaginary transformation and the infinite product representation of the elliptic theta functions, we have

$$\mathrm{h}(x) = \sqrt{k}\Theta^2(0)\exp\left(-\frac{\pi x^2}{2KK'}\right)$$
$$\times \sinh\frac{\pi x}{K'}\prod_{j=1}^{\infty}\frac{\sinh\left(\pi(2jK-x)/K'\right)\sinh\left(\pi(2jK+x)/K'\right)}{\sinh^2\left((2\pi jK)/K'\right)}$$

Thus the functions $q(x)$ and $g(x)$ in equation (17.32) become

$$q(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty}\bar{q}(x-2mK), \quad \bar{q}(x) = \frac{1}{K'}\frac{\sin(2\theta)}{\cosh\left(2\pi x/K'\right)+\cos 2\theta},$$
$$g(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty}\bar{g}(x-2mK),$$
$$\bar{g}(x) = \frac{\pi}{K'}\left\{\coth\left(\pi x/K'\right) - \frac{\sinh\left(2\pi x/K'\right)}{\cosh\left(2\pi x/K'\right)+\cos 2\theta}\right\}.$$

Here we put $\theta \equiv \pi\left(1+2i\eta/K'\right)$. The Fourier transform of these equations is

$$\tilde{q}_n = \int_{-K}^{K} q(x)e^{in\pi x/K}\,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty}\bar{q}(x)e^{in\pi x/K}\,\mathrm{d}x$$
$$= -\frac{\sinh(n(\tau-2\lambda))}{\sinh(n\tau)}$$
$$\tilde{g}_n = \int_{-K}^{K} g(x)e^{in\pi x/K}\,\mathrm{d}x = -\pi i\left(\coth(n\tau) - \frac{\cosh(n(\tau-2\lambda))}{\sinh(n\tau)}\right),$$
$$\tau \equiv \frac{\pi K'}{2K}, \quad \lambda \equiv \frac{K'\theta}{2K} \tag{17.46}$$

The function $g(x)$ has a pole at $x = 0$. We define its Fourier transform by a principal integral. Then we have the Fourier transform of $F(x)$,

$$\tilde{F}_n = \tilde{g}_n/\left(1-\tilde{q}_n\right) = -\pi i\tanh(n\lambda). \tag{17.47}$$

Thus,

$$F(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty}\bar{F}(x-2mK), \quad \bar{F}(x) = \frac{\pi^2}{K'\theta}\operatorname{cosech}\frac{\pi^2 x}{K'\theta}.$$

Introducing a new modulus u,

$$\frac{\theta K_k'}{2\pi K_k} = \frac{K_u'}{K_u} \tag{17.48}$$

we write $F(x)$ and its derivative in terms of elliptic functions,

$$F(x) = \frac{K_u}{K_k}\,\mathrm{ctn}\left(\frac{K_u x}{K_k}, u\right), \quad \mathrm{ctn}(x) \equiv \frac{\mathrm{cn}(x)}{\mathrm{sn}(x)}$$
$$\rho(x) = \frac{J_s}{\pi T}\left(\frac{K_u}{K_k}\right)^2 \mathrm{dn}\left(\frac{K_u x}{K_k}, u\right)\left(\mathrm{sn}\left(\frac{K_u x}{K_k}, u\right)\right)^{-2} \tag{17.49}$$

From equation (17.38) we get the energy per site:

$$e = -\lim_{T\to 0} T \ln \Lambda_0 = \frac{J_s}{\pi}\int_0^K \ln\left\{\frac{\mathrm{h}'^2(0)\mathrm{h}(2\eta - x)\mathrm{h}(2\eta + x)}{F^2(x)\mathrm{h}^2(x)\mathrm{h}^2(2\eta)}\right\} F'(x)\mathrm{d}x$$

By partial integration we have

$$e = \frac{2J_s}{\pi}\int_0^K F'(x) + g(x)F(x)\mathrm{d}x$$

Here we used $F(x)\mathbf{h}(x) = \mathrm{h}'(0) + O\left(x^2\right)$ and $\mathrm{h}(2\eta - x)\mathbf{h}(2\eta + x) = \mathrm{h}^2(2\eta) + O\left(x^2\right)$ near $x = 0$. As F and g have a pole at $x = 0$ we put

$$u(x) \equiv F(x) - w(x), \quad v(x) \equiv g(x) - w(x), \quad w(x) \equiv \frac{\pi}{2K}\cot\frac{\pi x}{2K}$$

We find $\tilde{w}_n = -\pi i\,\mathrm{sign}(n)$ and that $u(x)$ and $v(x)$ have no singularity. Thus

$$e = \frac{J_s}{\pi}\int_{-K}^K u(x)v(x) + u'(x) + w(x)(u(x) + w(x)) + w^2(x) + w'(x)\mathrm{d}x$$

As $w^2(x) + w'(x) = -(\pi/2K)^2$ we have

$$\begin{aligned} e &= -\frac{J_s\pi}{2K} + \frac{J_s}{K\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\left[\tilde{u}_n\tilde{v}_{-n} + \tilde{w}_n\left(\tilde{u}_{-n} + \tilde{v}_{-n}\right)\right] \\ &= -\frac{J_s\pi}{2K}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} -\frac{\sinh(n(\tau - 2\lambda))}{\sinh(n\tau)} + 2\frac{\sinh(n(\tau - \lambda))}{\sinh(n\tau)\cosh(n\lambda)}\right] \end{aligned} \tag{17.50}$$

This coincides with the exact ground state energy per site of the XYZ chain obtained in (5.80).

17.2.2 The $J_x = 0$ case (anisotropic XY chain)

In equation (17.42) all interaction terms vanish and it becomes:

$$p_l\sqrt{\frac{p_l^2 + 1 - \Delta_y^2}{p_l^2 + 1}} = \alpha_l, \quad \alpha_l \equiv 4\pi T(l - 1/2)/J_z$$

So we have

$$p_l^2 = \left(\Delta_y^2 + \alpha_l^2 - 1 + \sqrt{\left(\Delta_y^2 + \alpha_l^2 - 1\right)^2 + 4\alpha_l^2}\right)/2$$

and equations (17.43) yield:

$$\Lambda_0 = 2\prod_{l=1}^{\infty}\left\{\frac{1+\left(1+\Delta_y^2\right)\alpha_l^{-2}+\sqrt{\left(1+\left(1+\Delta_y^2\right)\alpha_l^{-2}\right)^2-4\alpha_l^{-4}\Delta_y^2}}{2}\right\} \tag{17.51}$$

Using the formula

$$\ln\left(a+\sqrt{a^2-b^2}\right)=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}x\ln(2a+2b\cos x)$$

we have

$$\ln\Lambda_0 = \ln 2+\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}x\sum_{l=1}^{\infty}\ln\left[1+\left(1+\Delta_y^2+2\Delta_y\cos x\right)\alpha_l^{-2}\right]$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\ln\left\{2\cosh\left(\frac{1}{4T}\sqrt{J_z^2+J_y^2+2J_zJ_y\cos x}\right)\right\}\mathrm{d}x$$

In the same way we obtain Λ_1,

$$\ln\Lambda_1=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\ln\left\{2\sinh\left(\frac{1}{4T}\sqrt{J_z^2+J_y^2+2J_zJ_y\cos x}\right)\right\}\mathrm{d}x$$

The free energy per site and correlation length are

$$\begin{aligned} f &= -\tfrac{T}{2\pi}\int_0^{2\pi}\ln\left\{2\cosh\left(\tfrac{1}{4T}\sqrt{J_z^2+J_y^2+2J_zJ_y\cos x}\right)\right\}\mathrm{d}x \\ \xi^{-1} &= \tfrac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\ln\left\{\coth\left(\tfrac{1}{4T}\sqrt{J_z^2+J_y^2+2J_zJ_y\cos x}\right)\right\}\mathrm{d}x \end{aligned} \tag{17.53}$$

Equation (17.52) coincides with equation (1.47) at $h=0$.

24.12.3 17.3 Numerical calculations

Using equations (17.42) and (17.43) we calculate the free energy and correlation length for arbitrary $(J_x/J_z, J_y/J_z)$. In Table (17.1) we give these quantities for $(J_x/J_z, J_y/J_z)$ values of $(0.8, 0.8), (0.5, 0.5), (0.5, 1.0)$ in tables A, B, C, respectively. We take p_l and q_l up to $l = 1024$. The sums for larger l in equations are approximated by integrals.

It seems that the correlation length ξ becomes longer as the temperature goes down,

$$\xi \sim T^c \exp\left(\Delta_\xi/T\right) \tag{17.54}$$

Table 17.1. Free energy and correlation length according to equations (17.42)-(17.43) for different anisotropy parameters $(J_x/J_z, J_y/J_z)$
(A) $(0.8, 0.8)$
(B) $(0.5, 0.5)$

T/J_z	$(e-f)/J_z$	ξ	
0.03	4.35	E − 6	11019.5
0.04	4.688	E − 5	906.813
0.05	2.1972	E − 4	203.643
0.07	1.4456	E − 3	37.7358
0.10	6.37579E − 3	11.1653	
0.20	4.07554E − 2	2.87522	
0.40	0.139038	1.32996	

T/J_z	$(e-f)/J_z$		ξ	
0.03	2	E − 8	9.28	E 5
0.04	8.2	E − 7	2.514	E 4
0.05	8.96	E − 6	2884.67	
0.07	1.522	E − 4	243.033	
0.10	1.4141	E − 3	38.1380	
0.20	2.28744E − 2	4.52924		
0.40	0.115028	1.537295		

(C) $(0.5, 1.0)$
(D) $(-0.5, 0.6)$

T/J_z	$-f/J_z$	ξ
0.03	0.2752456	20.61248
0.04	0.2758122	15.42187
0.05	0.2765430	12.29748
0.07	0.2785067	8.700840
0.10	0.2827654	5.954982
0.20	0.3085682	2.738899
0.40	0.3964288	1.352457

T/J_z	$-f/J_z$	ξ
0.03	0.3201312	139.6721
0.04	0.3203167	63.6121
0.05	0.3206097	37.96712
0.07	0.3215180	19.46736
0.10	0.3236850	10.59361
0.20	0.3383583	3.831694
0.40	0.4041916	1.609889

(E) $(1.0, 1.0)$
(F) $(-1.0, 1.0)$

T/J_z	$-f/J_z$	ξ
0.03	0.2546415	10.04573
0.04	0.2569907	7.741370
0.05	0.2595858	6.341317
0.07	0.2653749	4.717322
0.10	0.2752379	3.473658
0.20	0.3149567	1.971316
0.40	0.4126261	1.175348

T/J_z	$-f/J_z$	ξ
0.03	0.4434480	18.3789
0.04	0.4436825	13.8750
0.05	0.4439843	11.16418
0.07	0.4447916	8.054780
0.10	0.4465170	5.71082
0.20	0.456958	2.94813
0.40	0.5028667	1.535774

It is expected that spin-wave excitation will not affect the long range correlation. But spinon excitation drastically destroys the long range order. Then it is expected that $\Delta_\xi = \Delta_{\text{spinon}}$. On the contrary, the energy is determined by the short range order. So we can expect that

$$\Delta_f = \min\left(\Delta_{\text{spinon}}\,, \Delta_{\text{spin-wave}}\right) \tag{17.55}$$

On the line AF-F of Fig. (11.2) the system is gapless and the correlation length behaves as $\xi \sim 1/T$.

24.13 Recent developments and related topics

24.13.1 18.1 Numerical analysis of the $S = 1$ chain

From analogy with the $S = 1/2$ Heisenberg antiferromagnet, people expected the general S antiferromagnet to have gapless excitations. But Haldane predicted that for integer S the system has an energy gap, and is gapless for half-odd integer S, based on field theoretical considerations [33,34]. Several numerical calculations were performed on the Hamiltonian,

$$\mathscr{H} = J \sum_{i=1}^{N} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}, \quad \mathbf{S}_{N+1} \equiv \mathbf{S}_1 \tag{18.1}$$

The diagonalization method up to $N = 14$[17] for $S = 1$ could not give a decisive answer regarding the existence of the gap. Nightingale and Blte [75] calculated the energy gap of the $N = 32$ chain using the diffusion Monte Carlo method. They estimated the gap as $0.41J$ in the limit $N = \infty$. The author calculated the correlation functions using the world line Monte Carlo method [104]. He showed that it decays algebraically for the $S = 1/2$ chain and exponentially for the $S = 1$ chain. The estimation of the correlation length is $\xi = 4.5 \pm 2$. Nomura [76] did a more elaborate calculation and estimated as $\xi = 6.1$. Monte Carlo calculation of the elementary excitation was done for the $N = 32$ chain [105]. The asymmetry of this spectrum with respect to $Q = \pi/2$ axis was found. This excitation spectrum is justified by the neutron scattering experiments [64]. Recent diagonalization calculations [53] support the existence of a gap. The actual $S = 1$ Heisenberg chain is modified by an anisotropy effect.
Thus the general Hamiltonian is

$$\mathscr{H} = \sum_{i=1}^{N} J \left(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + \lambda S_i^z S_{i+1}^z \right) + D \left(S_i^z \right)^2, \quad J > 0 \tag{18.2}$$

For $\lambda = 1$ and $D = 0$, the existence of a gap was established by the quantum Monte Carlo method. The next problem to solve is how the gap is destroyed by the anisotropy. On the line $D = 0$, the gap vanishes at $\lambda = 1.17$. The inter-chain coupling also destroys the gap and induces long range order. The critical value is estimated by a simple mean field theory. It must be emphasized that the $S = 1/2$ quasi one-dimensional system always has three-dimensional order at low temperatures.

In the analysis of the $S = 1$ case described by the Hamiltonian (18.2), the Monte Carlo method and the diagonalization method are both very useful. The estimation of physical quantities as $N = \infty$ can be done through Shank's transformation. The determination of λ_2, where the system becomes gapless, is very difficult because the gap becomes small very slowly near the critical point. This transition is of the Kosterlitz and Thouless type.

In the $S = 1/2$ case the two-point function $\left\langle S_i^z S_{i+r}^z \right\rangle$ decays algebraically. But for the $S = 1$ case the two-point function decays exponentially. This state is far from the ordered state. Thus a weak perturbation of interchain coupling cannot make the ordered state. There should be a critical interchain coupling which separates the ordered and disordered ground state. $\mathrm{Ni}\left(\mathrm{C_2H_8\ N_2}\right)_2 \mathrm{NO_2ClO_4}$, abbreviated NENP, is expected in the disordered phase because of small interchain coupling. On the other hand $\mathrm{CsNiCl_3}$ has a bigger interchain coupling and thus is ordered at low temperatures. This critical interchain coupling is estimated by Sakai and Takahashi [80].

At zero temperature the magnetization is zero in a weak magnetic field. Magnetization appears suddenly at the critical field. The magnetization curve and differential magnetic susceptibility were calculated by the exact diagonalization method [107]. These results coincide very well with those of experiments [111].

In the magnetized state the system should be described by the conformal field theory or Luttinger liquid theory because the system is gapless. In this region, spin correlation functions decay algebraically. It is shown that the central charge is unity and the correlation exponents are functions of the magnetization. Numerical calculation of exponents was done at $\lambda = 1$ and $D = 0$[107].

The $S = 1$ Heisenberg model is not soluble. But if a biquadratic term is added the system becomes mathematically tractable in some cases,

$$\mathscr{H} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} - \beta \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1}\right)^2 \tag{18.3}$$

The point $\beta = -1$ was solved by Sutherland [85] using the Bethe-ansatz method. The point $\beta = 1$ was solved by Takhtajan and Babujian [112]. In both cases the system is gapless. The point $\beta = -1/3$ was investigated by Affleck, Kennedy, Lieb and Tasaki [1]. The ground state is known at this point and the system has a gap. The excited states are not soluble. This point is different from the Bethe-ansatz soluble point. It is expected that the state has a gap in the region $-1 < \beta < 1$.

The elementary excitations of the $S = 1$ Heisenberg chain were calculated by the quantum Monte Carlo method and the diagonalization method. The lowest excitation energy is at momentum π. This spectrum is not doubly periodic nor symmetric with respect to the axis $Q = \pi/2$. These points are different from the $S = 1/2$ chain. The scattering intensity of these lowest energy states is calculated. In the region $0.3\pi < Q \leq \pi$, there is a strong delta function peak in the dynamical structure factor. On the other hand for $0 < Q < 0.3\pi$ the lowest energy state is the lower edge of the continuum. It is expected that in this region the lowest energy state is a scattering state of two elementary excitations near $Q = \pi$. Then it is expected that the gap at $Q = 0$ is twice the gap at $Q = \pi$. In the actual NENP system there is anisotropy and the situation becomes more complicated. Details are discussed in Ref. 106 .

24.14 Other useful methods of 1D models

24.14.1 Appendix A: The Young tableau and the theorem of Lieb and Mattis

In this section we consider a system of one dimensional particles which interact via a many-body potential. Consider

$$\mathscr{H} = -\sum \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V\left(x_1, x_2, ..., x_N\right) \tag{A.1}$$

The potential is a symmetric function with respect to the exchange of particles. There are N !permutation operators X_P of variables. It is evident that these operators commute with the Hamiltonian and form a group. Generally speaking, if a Hamiltonian commutes with each element of a group one can choose a complete set of eigenfunctions, each of which transforms like an irreducible representation of that group. A group formed by all N-order permutations is called a symmetry group of order N and abbreviated as S_N. The irreducible representation of S_N is represented by a Young tableau. Consider a function of N variables,

$$\begin{gathered}\phi\left(x_1, x_2, ..., x_{n_1} \left| x_{n_1+1}, ..., x_{n_1+n_2} \right| x_{n_1+n_2+1}, ..., x_N\right) \\ n_1 \geq n_2 \geq ...\end{gathered} \tag{A.2}$$

where we mean that ϕ is separately antisymmetric in the variables $x_1, x_2, ..., x_n$, in the variables $x_{n_1+1}, ..., x_{n_1+n_2}$ and so on. If the bars cannot be moved to the right, i.e.

$$\begin{gathered}\left\{1 - \sum_{k=1}^{n_j} P\left(n_1 + n_2 + ... + n_{j-1} + k, n_1 + n_2 + ... + n_{l-1} + 1\right)\right\} \phi \\ = 0\end{gathered} \tag{A.3}$$

for arbitrary $l > j$, we say that the function ϕ transforms like an irreducible representation which corresponds to the Young tableau

$$\left[1^{n_1 - n_2} 2^{n_2 - n_3} ...\right]$$

For example if $\phi(x_1, x_2|x_3)$ satisfies (A.3), two functions $\phi_1(x_1, x_2, x_3) = \phi(x_1, x_2|x_3)$ and $\phi_2(x_1, x_2, x_3) = \phi(x_1, x_3|x_2)$ form a base of an irreducible representation [1,2] of S_3. In fact we show

$$I\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}, P_{12}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-1 & 0\\ -1 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}$$
$$P_{13}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & -1\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}, P_{23}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}$$
$$P\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\ 3 & 1 & 2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0 & -1\\ 1 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}$$
$$P\begin{pmatrix}1 & 2 & 3\\ 2 & 3 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1 & -1\\ -1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}$$

This is an irreducible representation by 2×2 matrices. The many-body wave function of N particles with spin value s is a function of spatial coordinates $x_1, ..., x_N$ and spin coordinates $s_1, s_2, ..., s_N$. Spin coordinates take the discrete values $s, s-1, ..., -s$. We put the number of particles with the same spin value as n_i with $n_1 \geq n_2 \geq ... \geq n_{2s+1}$. The eigenfunctions of (A.1) can be written as

$$\psi(x_1 s_1, x_2 s_2, ..., x_N s_N) = \sum_{j=1}^{\frac{N!}{n_1! n_2! n n_{2s+1}!}} \phi_j(x_1, x_2, ..., x_N) G_j \tag{A.4}$$

A typical spin function for particles with spin value s is

$$G_1 = (s, s, ..., s|s-1, s-1, ..., s-1|... \mid -s, -s, ..., -s) \tag{A.5}$$

The spatial wave function ϕ_1 is separately symmetric (antisymmetric) for bosons (fermions) for variables $x_1, x_2, ..., x_{n_1}$ and $x_{n_1+1}, ..., x_{n_1+n_2}$ and so on. The other ϕ_j s are obtained if we require that (A.4) is totally symmetric or antisymmetric.

Theorem: Let us define the lowest eigenvalue of (A.1) as $E(Y)$ when the wave function transform like an irreducible representation defined by a Young tableau Y. If two Young tableaux $Y = (1^{n_1-n_2}, 2^{n_2-n_3}, ...)$ and $Y = \left(1^{n'_1-n'_2}, 2^{n'_2-n'_3}, ...\right)$ have relations:

$$n_1 \geq n'_1, n_1 + n_2 \geq n'_1 + n'_2, n_1 + n_2 + n_3 \geq n'_1 + n'_2 + n'_3, ...$$

then $E(Y) \geq E(Y')$.

This is a famous theorem due to Lieb and Mattis. From this theorem one can show that the one-dimensional fermions with 1/2 spin described by (A.1) cannot be ferromagnetic. This theorem also holds for Hamiltonian (2.1)

24.14.2 Appendix B: The number of string solutions

Here we prove the number of sets $\{I^n_\alpha\}$ which satisfy (8.13) is $C^N_M - C^N_{M-1}$. It is clear that the number of sets is

$$\sum_{\alpha_1+2\alpha_2+...+M\alpha_M=M} \prod_{i=1}^{M} \binom{N - \sum_{j=1}^{M} t_{ij}\alpha_j}{\alpha_j} \tag{B.1}$$

from the condition (8.13), where

$$C^N_M = \binom{N}{M} \equiv \frac{N(N-1)(N-2)...(N-M+1)}{M!}$$

The summation (B.1) is rewritten as follows:
(B.1)

$$= \sum_{\alpha_M=0}^{\infty} \binom{N-2M+\alpha_M}{\alpha_M} \sum_{\alpha_{M-1}=0}^{\infty} \binom{N-2M+2\alpha_M+\alpha_{M-1}}{\alpha_{M-1}} \cdots$$
$$\times \sum_{\alpha_2=0}^{\infty} \binom{N-2M+2\left(\alpha_3+2\alpha_4+\ldots\right)+\alpha_2}{\alpha_2}$$
$$\binom{N-M+\alpha_3+2\alpha_4+\ldots}{M-2\alpha_2-3\alpha_3-\ldots} \tag{B.2}$$

The last sum on the r.h.s. is the coefficient of $x^{M-3x_3-4x_4-5\alpha_5-\cdots}$ of the Taylor expansion of

$$\left(1-x^2\right)^{-(N+1-2M+2(\alpha_3+2\alpha_4+3\alpha_5+\ldots)} (1+x)^{N-M+\alpha_3+2\alpha_4+3\alpha_5+\ldots}$$

This is the M-th order coefficient of

$$\left[\left(1-x^2\right)(1+x)\right]^{M-1} (1-x)^{-N+1} \prod_{n=3}^{M} \left(\frac{x^n}{(1-x)^{2(n-2)}(1+x)^{(n-2)}}\right)^{\alpha_n}$$

Using the relation

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} \binom{B+\alpha}{\alpha} X^{\alpha} = (1-X)^{-B-1}$$

we have

$$(\text{ B. 2}) = \text{ the } M\text{-th order coefficient of}$$

$$(1+x)^{N-M} \left\{\prod_{j=2}^{M} \left(1-u_j^{-1}(x)\right)\right\}^{-N+2M-1} \tag{B.3}$$

where $u_j(x)$ are functions determined by:

$$\left(u_{j+1}-1\right)^2 = u_j u_{j+2} \tag{B.4}$$

and

$$u_2 = \frac{1}{x^2}, \quad u_3 = \frac{(1-x)^2(1+x)}{x^3} \tag{B.5}$$

The general solution of the difference equation (B.4) is

$$u_j = f_j^2, \quad f_j \equiv \frac{ba^j - b^{-1}a^{-j}}{a-a^{-1}} \tag{B.6}$$

Parameters a and b are determined from the initial conditions (B.5) and we have

$$a = b = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{1-3x}{x}} + \sqrt{\frac{1+x}{x}}\right) \tag{B.7}$$

As $u_j^{-1}(x) = O\left(x^j\right)$, we have

$$\prod_{j=M+1}^{\infty} \left(1-u_j^{-1}(x)\right) = 1 + O\left(x^{M+1}\right)$$

and therefore

$$(\text{B.3}) = \text{ the } M\text{-th order coefficient of}$$
$$(1+x)^{N-M}\left\{\prod_{j=2}^{\infty}\left(1-u_j^{-1}(x)\right)\right\}^{-N+2M-1} \tag{B.8}$$

Substituting $1-u_j^{-1} = f_{j-1}f_{j+1}/f_j^2$ we have:

$$\prod_{j=2}^{\infty}\left(1-u_j^{-1}(x)\right) = \left(1-u_2^{-1}\right)\prod_{j=3}^{\infty}\left(\frac{f_{j-1}f_{j+1}}{f_j^2}\right) = \left(1-x^2\right)\frac{f_2}{f_3}\lim_{n\to\infty}\frac{f_{n+1}}{f_n}$$
$$= \left(1-x^2\right)a\sqrt{\frac{u_2(x)}{u_3(x)}} = \frac{2x}{1-\sqrt{1-4x/(1+x)}}$$

Thus we have

$$(\text{B.8}) = N-M+1\text{-th order coefficient of}$$
$$(1+x)^{N-M}\left[\frac{1}{2}\left(1-\sqrt{1-\frac{4x}{1+x}}\right)\right]^{N-2M+1} \tag{B.9}$$

Using the binomial theorem, the function on the r.h.s. is

$$2^{-N+2M-1}\sum_{s=0}^{\infty}\sum_{r=0}^{\infty}(-1)^{s+r}\binom{N-2M+1}{s}\binom{s/2}{r}(4x)^r(1+x)^{N-M-r}$$

As the coefficient of x^{N-M+1} for $(4x)^r(1+x)^{N-M-r}$ is zero for $r \neq N-M+1$, we have

$$(\text{B.9}) = 2^{N+1}\sum_{s=0}^{\infty}(-1)^{N-M+1+s}\binom{N-2M+1}{s}\binom{s/2}{N-M+1}$$
$$= \frac{1}{2^{N-2M}}\frac{N!(N-2M+1)!}{(N-M+1)!(N-M)!}$$
$$\times\sum_{r=0}^{\infty}(-1)^r\binom{N-M}{r}\binom{2N-2M-2r}{N} \tag{B.10}$$

The last sum becomes

$$\sum_{r=0}^{\infty}(-1)^r\binom{N-M}{r}\binom{2N-2M-2r}{N}$$
$$= N-2M\text{-th order coefficient of } \left(1-x^2\right)^{N-M}(1-x)^{-N-1}$$
$$= N-2M\text{-th order coefficient of } (1+x)^{N-M}(1-x)^{-M-1}$$
$$= \sum_{r=0}^{N-2M}\frac{(N-M)!}{r!(N-2M-r)!M!} = (1+1)^{N-2M}\frac{(N-M)!}{M!(N-2M)!}$$

Then we have finally

$$(\text{ B. 1}) = (\text{ B. 10}) = \frac{N!(N-2M+1)}{(N-M+1)!M!} = \binom{N}{M} - \binom{N}{M-1} \tag{B.11}$$

24.14.3 Appendix C: The commuting transfer matrix and spectral parameter

For the transfer matrices defined by (5.3) and (5.24), we consider the condition that two matrices $\mathbf{T}(a,b,c,d)$ and $\mathbf{T}\left(a',b',c',d'\right)$ commute. The transfer matrix is defined by the trace of a $2\otimes 2$ matrix,

$$\begin{aligned}
&\mathbf{T}=\mathrm{Tr}_{\tau}\,\mathbf{R}_1\cdot\mathbf{R}_2\cdot\ldots\mathbf{R}_N\\
&\mathbf{R}_l=w_1\sigma_l^1\otimes\tau^1+w_2\sigma_l^2\otimes\tau^2+w_3\sigma_l^3\otimes\tau^3+w_4\sigma_l^4\otimes\tau^4\\
&w_1=\frac{c+d}{2},w_2=\frac{c-d}{2},w_3=\frac{a-b}{2},w_4=\frac{a+b}{2}
\end{aligned}\tag{C.1}$$

Here $N+1$ spin spaces are defined. The matrix $\mathbf{T}(a,b,c,d)\mathbf{T}\left(a',b',c',d'\right)$ is given by $\mathrm{Tr}\prod_l U_l$, where U_l is a 4×4 matrix,

$$\begin{aligned}
U_l\equiv&\sigma_l^1\left\{w_1w_4'\Phi^{14}+w_4w_1'\Phi^{41}+iw_2w_3'\Phi^{23}-iw_3w_2'\Phi^{32}\right\}\\
&+\sigma_l^2\left\{w_2w_4'\Phi^{24}+w_4w_2'\Phi^{42}+iw_3w_1'\Phi^{31}-iw_1w_3'\Phi^{13}\right\}\\
&+\sigma_l^3\left\{w_3w_4'\Phi^{34}+w_4w_3'\Phi^{43}+iw_1w_2'\Phi^{12}-iw_2w_1'\Phi^{21}\right\}\\
&+\sigma_l^4\left\{w_1w_1'\Phi^{11}+w_2w_2'\Phi^{22}+w_3w_3'\Phi^{33}+w_4w_4'\Phi^{44}\right\}
\end{aligned}\tag{C.2}$$

Here we put $\Phi^{\alpha\beta}\equiv\tau^{\alpha}\otimes\tau'\beta$. The matrix $\mathbf{T}\left(a',b',c',d'\right)\mathbf{T}(a,b,c,d)$ is given by $\mathrm{Tr}\prod_l V_l$ with

$$\begin{aligned}
V_l\equiv&\sigma_l^1\left\{w_1'w_4\Phi^{14}+w_4'w_1\Phi^{41}+iw_2'w_3\Phi^{23}-iw_3'w_2\Phi^{32}\right\}\\
&+\sigma_l^2\left\{w_2'w_4\Phi^{24}+w_4'w_2\Phi^{42}+iw_3'w_1\Phi^{31}-iw_1'w_3\Phi^{13}\right\}\\
&+\sigma_l^3\left\{w_3'w_4\Phi^{34}+w_4'w_3\Phi^{43}+iw_1'w_2\Phi^{12}-iw_2'w_1\Phi^{21}\right\}\\
&+\sigma_l^4\left\{w_1'w_1\Phi^{11}+w_2'w_2\Phi^{22}+w_3'w_3\Phi^{33}+w_4'w_4\Phi^{44}\right\}
\end{aligned}\tag{C.3}$$

If we can find a non-singular 4×4 matrix S which satisfies

$$SU_l=V_lS$$

we can show

$$\mathbf{T}(a,b,c,d)\mathbf{T}\left(a',b',c',d'\right)=\mathbf{T}\left(a',b',c',d'\right)\mathbf{T}(a,b,c,d)$$

If we put

$$S=x_1\tau^1\otimes\tau^{1'}+x_2\tau^2\otimes\tau^{2'}+x_3\tau^3\otimes\tau^{3'}+x_4\tau^4\otimes\tau^{4'}$$

we have

$$\begin{aligned}
&SU_l-V_lS=\\
&2i\sigma_l^1\left\{\tau^2\otimes\tau^{3'}\left(-w_3w_2'x_1-w_4w_1'x_2+w_1w_4'x_3+w_2w_3'x_4\right)\right.\\
&\left.-\tau^3\otimes\tau^{2'}\left(-w_2w_3'x_1+w_4w_1'x_2-w_1w_4'x_3+w_3w_2'x_4\right)\right\}\\
&+2i\sigma_l^2\left\{\tau^3\otimes\tau^{1'}\left(w_2w_4'x_1-w_1w_3'x_2-w_4w_2'x_3+w_3w_1'x_4\right)\right.\\
&\left.-\tau^1\otimes\tau^{3'}\left(-w_2w_4'x_1-w_3w_1'x_2+w_4w_2'x_3+w_1w_3'x_4\right)\right\}\\
&+2i\sigma_l^3\left\{\tau^1\otimes\tau^{2'}\left(-w_4w_3'x_1+w_3w_4'x_2-w_2w_1'x_3+w_1w_2'x_4\right)\right.\\
&\left.-\tau^2\otimes\tau^{1'}\left(w_4w_3'x_1-w_3w_4'x_2-w_1w_2'x_3+w_2w_1'x_4\right)\right\}
\end{aligned}\tag{C.4}$$

Then the following six equations should be satisfied:

$$\begin{aligned}
&-w_3w'_2x_1 - w_4w'_1x_2 + w_1w'_4x_3 + w_2w'_3x_4 = 0\\
&-w_2w'_3x_1 + w_4w'_1x_2 - w_1w'_4x_3 + w_3w'_2x_4 = 0\\
&w_2w'_4x_1 - w_1w'_3x_2 - w_4w'_2x_3 + w_3w'_1x_4 = 0\\
&-w_2w'_4x_1 - w_3w'_1x_2 + w_4w'_2x_3 + w_1w'_3x_4 = 0\\
&-w_4w'_3x_1 + w_3w'_4x_2 - w_2w'_1x_3 + w_1w'_2x_4 = 0\\
&w_4w'_3x_1 - w_3w'_4x_2 - w_1w'_2x_3 + w_2w'_1x_4 = 0
\end{aligned} \tag{C.5}$$

From the first three equations we can determine the ratio of $x_1 : x_2 : x_3 : x_4$. Substituting this into the last three equations, following three determinants must be zero:

$$\det\begin{bmatrix} -w_3w'_2 & -w_4w'_1 & w_1w'_4 & w_2w'_3\\ -w_2w'_3 & w_1w'_4 & -w_4w'_1 & w_3w'_2\\ w_2w'_4 & -w_1w'_3 & -w_4w'_2 & w_3w'_1\\ -w_2w'_4 & -w_3w'_1 & w_4w'_2 & w_1w'_3 \end{bmatrix},$$

$$\det\begin{bmatrix} -w_3w'_2 & -w_4w'_1 & w_1w'_4 & w_2w'_3\\ -w_2w'_3 & w_1w'_4 & -w_4w'_1 & w_3w'_2\\ w_2w'_4 & -w_1w'_3 & -w_4w'_2 & w_3w'_1\\ -w_4w'_3 & +w_3w'_4 & -w_2w'_1 & w_1w'_2 \end{bmatrix},$$

$$\det\begin{bmatrix} -w_3w'_2 & -w_4w'_1 & w_1w'_4 & w_2w'_3\\ -w_2w'_3 & w_1w'_4 & -w_4w'_1 & w_3w'_2\\ w_2w'_4 & -w_1w'_3 & -w_4w'_2 & w_3w'_1\\ w_4w'_3 & -w_3w'_4 & -w_1w'_2 & w_2w'_1 \end{bmatrix}$$

The first determinant is factorized as follows:

$$\begin{aligned}
&-\left(w_3w_4w'_1w'_2 + w_1w_2w'_3w'_4\right)\left(w_3^2w_1'^2 - w_4^2w_1'^2 - w_3^2w_2'^2 + w_4^2w_2'^2\right.\\
&\left.-w_1^2w_3'^2 + w_2^2w_3'^2 + w_1^2w_4'^2 - w_2^2w_4'^2\right)
\end{aligned} \tag{C.6}$$

Assume that the second term is zero. $w_4'^2$ is given by

$$w_4'^2 = w_3'^2 + \left(w_4^2 - w_3^2\right)\left(w_1'^2 - w_2'^2\right) / \left(w_1^2 - w_2^2\right) \tag{C.7}$$

The third determinant is factorized as follows:

$$\begin{aligned}
&\left(w'_2w'_3 + w'_1w'_4\right)\left(w_2^2w_4^2w_1'^2 - w_3^2w_4^2w_1'^2 - w_1^2w_3^2w_1'^2 + w_3^2w_4^2w_2'^2\right.\\
&\left.+x_1^2w_2^2w_3'^2 - w_2^2w_4^2w_3'^2 - w_1^2w_2^2w_4'^2 + w_1^2w_3^2w_4'^2\right)
\end{aligned} \tag{C.8}$$

If one substitutes (C.7) into the second term, we have

$$\left(\frac{w_1^2w_3^2 - w_2^2w_4^2}{w_1^2 - w_2^2}\right)\left(w_1'^2\left(x_2^2 - w_3^2\right) + w_2'^2\left(x_3^2 - w_1^2\right) + w_3'^2\left(x_1^2 - w_2^2\right)\right) \tag{C.9}$$

Then we assume that the last parenthesis is zero and therefore $w_3'^2$ is given by

$$w_3'^2 = \frac{w_1'^2\left(w_3^2 - w_2^2\right) + w_2'^2\left(w_1^2 - w_3^2\right)}{w_1^2 - w_2^2} \tag{C.10}$$

Substituting this into (C.7) we have

$$w_4'^2 = \frac{w_1'^2\left(w_4^2 - w_2^2\right) + w_2'^2\left(w_1^2 - w_4^2\right)}{w_1^2 - w_2^2} \tag{C.11}$$

The second determinant is

$$
\begin{aligned}
&w_3w_4w_1'w_3'\left[w_1'^2\left(w_4^2-w_2^2\right)+w_2'^2\left(w_1^2-w_4^2\right)+w_4'^2\left(w_2^2-w_1^2\right)\right]\\
&+w_1w_2w_1'w_3'\left[w_2'^2\left(w_4^2-w_3^2\right)+w_3'^2\left(w_2^2-w_4^2\right)+w_4'^2\left(w_3^2-w_1^2\right)\right]\\
&+w_1w_2w_2'w_4'\left[w_1'^2\left(w_4^2-w_3^2\right)+w_3'^2\left(w_1^2-w_4^2\right)+w_4'^2\left(w_3^2-w_1^2\right)\right]\\
&+w_3w_4w_2'w_4'\left[w_1'^2\left(w_3^2-w_2^2\right)+w_2'^2\left(w_1^2-w_3^2\right)+w_3'^2\left(w_2^2-w_1^2\right)\right].
\end{aligned}
\tag{C.12}
$$

Substituting (C.10) and (C.11) into the above formula we find four brackets vanish. Then three equations are satisfied by only two relations (C.10) and (C.11). This means that we can generate a transfer matrix with one arbitrary
parameter except for the trivial scale factor. Conditions (C.10) and (C.11) are equivalent to

$$
\frac{w_1^2-w_2^2}{w_3^2-w_4^2}=\frac{w_1'^2-w_2'^2}{w_3'^2-w_4'^2},\quad \frac{w_1^2-w_3^2}{w_2^2-w_4^2}=\frac{w_1'^2-w_3'^2}{w_2'^2-w_4'^2}
\tag{C.13}
$$

Using (C.1) we obtain (5.25) and (5.26).

24.14.4 Appendix D: The matrix $Q(v)$

Assume that $2L\eta=2m_1K+im_2K'$. Here L,m_1 and m_2 are arbitrary integers. We define $2^N\times 2^N$ matrices $\mathbf{Q}_R(v)$ and $\mathbf{Q}_L(v)$ as follows:

$$
\begin{aligned}
\mathbf{Q}_R(v)|_{\alpha|\beta}&=\mathrm{Tr}\left\{\prod_{j=1}^{N}\mathbf{S}\left(\alpha_j,\beta_j|v\right)\right\}\\
\mathbf{Q}_L(v)|_{\alpha|\beta}&=\mathrm{Tr}\left\{\prod_{j=1}^{N}\mathbf{S}'\left(\alpha_j,\beta_j|v\right)\right\}
\end{aligned}
\tag{D.1}
$$

Here $\mathbf{S}\left(\alpha_j,\beta_j|v\right)$ and $\mathbf{S}'\left(\alpha_j,\beta_j|v\right)$ are $L\times L$ matrices with $2L$ non zero elements as follows:

$$
\begin{pmatrix}
z_0 & z_{-1} & 0 & 0 & . & 0\\
z_1 & 0 & z_{-2} & 0 & \cdot & \cdot\\
0 & z_2 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot\\
0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0\\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & z_{1-L}\\
0 & \cdot & \cdot & 0 & z_{L-1} & z_L
\end{pmatrix}
\tag{D.2}
$$

$$
\begin{aligned}
&\mathbf{S}(+,\beta|v):z_m=H(v+K+2m\eta)\tau_{\beta m}\\
&\mathbf{S}(-,\beta|v):z_m=\Theta(v+K+2m\eta)\tau_{\beta m}\\
&\mathbf{S}'(\alpha,+|v):z_m=\Theta(v-K-2m\eta)\tau'_{\alpha m}\\
&\mathbf{S}'(\alpha,-|v):z_m=H(v-K-2m\eta)\tau'_{\alpha m}
\end{aligned}
\tag{D.3}
$$

$\tau_{\beta m}$ and $\tau'_{\alpha m}$ are arbitrary parameters. One can show that

$$
\mathbf{T}(v)\mathbf{Q}_R(v)=\phi(v-\eta)\mathbf{Q}_R(v+2\eta)+\phi(v+\eta)\mathbf{Q}_R(v-2\eta)
\tag{D.4}
$$

$$
\mathbf{Q}_L(v)\mathbf{T}(v)=\phi(v-\eta)\mathbf{Q}_L(v+2\eta)+\phi(v+\eta)\mathbf{Q}_L(v-2\eta)
\tag{D.5}
$$

$$
\phi(v)=\left\{\rho\Theta(0)H(v)\Theta(v)\right\}^N
\tag{D.6}
$$

$$
\mathbf{Q}_L(u)\mathbf{Q}_R(v)=\mathbf{Q}_L(v)\mathbf{Q}_R(u)
\tag{D.7}
$$

Assuming $\mathbf{Q}_R(v)$ and $\mathbf{Q}_L(v)$ are non singular we put

$$
\mathbf{Q}(v)=\mathbf{Q}_R(v)\mathbf{Q}_R^{-1}\left(v_0\right)=\mathbf{Q}_L^{-1}\left(v_0\right)\mathbf{Q}_L(v)
$$

Using (D.7) we obtain (5.31). The transfer matrix is given by

$$[\mathbf{T}(v)]_{\alpha|\beta} = \mathrm{Tr}\left\{\prod_{j=1}^{N} \mathbf{R}\left(\alpha_j, \beta_j | v\right)\right\} \tag{D.8}$$

$\mathbf{T}(v)\mathbf{Q}_R(v)$ is given by

$$[\mathbf{T}\mathbf{Q}_R]_{\alpha|\beta} = \mathrm{Tr}\left\{\prod_{j=1}^{N} \mathbf{U}\left(\alpha_j, \beta_j\right)\right\}$$

where $\mathbf{U}$ are $2L$ by $2L$ matrices,

$$\begin{aligned}
\mathbf{U}(+,\beta) &= \begin{pmatrix} a\mathbf{S}(+,\beta), & d\mathbf{S}(-,\beta) \\ c\mathbf{S}(-,\beta), & b\mathbf{S}(+,\beta) \end{pmatrix} \\
\mathbf{U}(-,\beta) &= \begin{pmatrix} b\mathbf{S}(-,\beta), & c\mathbf{S}(+,\beta) \\ d\mathbf{S}(+,\beta), & a\mathbf{S}(-,\beta) \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{D.9}$$

We should look for a $2L \times 2L$ matrix M such that

$$M^{-1}\mathbf{U}(\alpha,\beta)M = \begin{pmatrix} \mathbf{A}(\alpha,\beta), & 0 \\ \mathbf{C}(\alpha,\beta), & \mathbf{B}(\alpha,\beta) \end{pmatrix}$$

where $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ are $L \times L$ matrices. If this is satisfied we can decompose $\mathbf{T}\mathbf{Q}_R$ as follows:

$$\mathbf{T}(v)\mathbf{Q}_R(v) = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 \tag{D.10}$$

where

$$[\mathbf{H}_1]_{\alpha|\beta} = \mathrm{Tr}\left\{\prod_{j=1}^{N} \mathbf{A}\left(\alpha_j, \beta_j\right)\right\} \tag{D.11}$$

$$[\mathbf{H}_2]_{\alpha|\beta} = \mathrm{Tr}\left\{\prod_{j=1}^{N} \mathbf{B}\left(\alpha_j, \beta_j\right)\right\} \tag{D.12}$$

If we set M to be the block triangular matrix,

$$M = \begin{pmatrix} E & P \\ 0 & E \end{pmatrix}$$

M^{-1} should be

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} E & -P \\ 0 & E \end{pmatrix}$$

where E is the $L \times L$ identity matrix and P is the diagonal matrix,

$$P = \begin{pmatrix} p_1 & 0 & 0 & . & 0 \\ 0 & p_2 & 0 & . & . \\ 0 & 0 & p_3 & . & . \\ 0 & 0 & . & . & . \\ . & . & . & p_{L-1} & 0 \\ 0 & . & . & 0 & p_L \end{pmatrix}, p_j = k^{1/2}\,\mathrm{sn}[K + (2j-1)\eta] \tag{D.13}$$

We find $\mathbf{A}(\alpha,\beta)$ and $\mathbf{B}(\alpha,\beta)$ are matrices of the type (D.2),

$$\mathbf{A}(\alpha,\beta) : z_m = \rho\Theta(0)H(v-\eta)\Theta(v-\eta)\left(\frac{x_m}{x_{m+1}}\right)q(\alpha,\beta,m|v+2\eta)$$
$$\mathbf{B}(\alpha,\beta) : z_m = \rho\Theta(0)H(v+\eta)\Theta(v+\eta)\left(\frac{x_{m+1}}{x_m}\right)q(\alpha,\beta,m|v-2\eta) \tag{D.14}$$

where

$$x_m = \Theta(K+(2m-1)\eta)$$
$$q(+,\beta,m|v) = H(v+\eta+K+2m\eta)\tau_{\beta m}$$
$$q(-,\beta,m|v) = \Theta(v+\eta+K+2m\eta)\tau_{\beta m}$$

Then we can write

$$\mathbf{A}(\alpha,\beta) = \rho\Theta(0)H(v-\eta)\Theta(v-\eta)X^{-1}\mathbf{S}(\alpha,\beta|v+2\eta)X$$
$$\mathbf{B}(\alpha,\beta) = \rho\Theta(0)H(v-\eta)\Theta(v-\eta)X\mathbf{S}(\alpha,\beta|v-2\eta)X^{-1} \tag{D.15}$$

where X is the $L\times L$ diagonal matrix with elements $x_m\delta_{m,n}$. We should note that X and P are independent of v. So we have equation (D.4).

In the same way we can show equation (D.5).

Finally we should prove (D.7). The matrix elements of $Q_L(u)Q_R(v)$ are given by

$$\left[Q_L(u)Q_R(v)\right]_{\alpha|\beta} = \mathrm{Tr}\left\{\prod_{j=1}^{N}\mathbf{W}\left(\alpha_j,\beta_j|u,v\right)\right\} \tag{D.16}$$

where the $\mathbf{W}$ are $L^2\times L^2$ matrices,

$$\left[\mathbf{W}(\alpha,\beta|u,v)\right]_{mm'|nn'} = \sum_{\gamma=\pm}\left[\mathbf{S}'(\alpha,\gamma|u)\right]_{mn}\left[\mathbf{S}(\gamma,\beta|v)\right]_{mm'} \tag{D.17}$$

The number of non-zero matrix elements is $4L^2$ and has the form as follows:

$$\left(H\left(u-K-2j'\eta\right)\Theta(v+K+2j\eta)+\Theta\left(u-K-2j'\eta\right)H(v+K+2j\eta)\right)\tau'_{\alpha j'}\tau_{\beta j}$$

The function $H(A)\Theta(B)+\Theta(A)H(B)$ is decomposed as $f(A+B)g(A-B)$. The function $g(x)$ satisfies

$$g(x) = g(-x) = -g(x+4K)$$

Then the ratio of the non-zero elements of $\mathbf{W}(u,v)$ and $\mathbf{W}(v,u)$ is

$$\frac{g\left(u-v-2K-2\eta\left(j+j'\right)\right)}{g\left(v-u-2K-2\eta\left(j+j'\right)\right)}$$

Thus we find that

$$\left[\mathbf{W}(\alpha,\beta|u,v)\right]_{mm'|nn'} = y_{m,m'}\left[\mathbf{W}(\alpha,\beta|v,u)\right]_{mm'|nn'}/y_{n,n'} \tag{D.18}$$

where

$$y_{m,m'} = t_{m+m'}t_{m-m'+1} \tag{D.19}$$

and the t_m are defined by the recurrence relation

$$t_m/t_{m+2} = g(u-v+2K+2m\eta)/g(v-u+2K+2m\eta) \tag{D.20}$$

Equation (D.18) is written in matrix form as

$$\mathbf{W}(\alpha,\beta|u,v) = Y\mathbf{W}(\alpha,\beta|v,u)Y^{-1} \tag{D.21}$$

Thus we can show (D.7).

25 Some Models in Applications

25.1 Some Gas and Thermodynamic Models in Applications

(просто это такие задачи, которые нигде вне своей области вообще не нужны, так что в 1й 1й части нет смысла их иметь.)

25.1.1 Solutions of Liquids 1

(ЛЛ5, скорее всего что-то умное написал)

85. Системы с различными частицами

Overview of physics of solutions

(??? yes, it is nice to have sections about it, but it is too far away from theoretical physics and anyway there are experts in it who don't need to know the SF at all, just special methods for solutions. so I am not sure what will be with this section? will I expand it or make as a little overview?)

86. Правило фаз

87. Слабые растворы

88. Осмотическое давление

25.1.2 Solutions of Liquids 2

89. Соприкосновение фаз растворителя

90. Равновесие по отношению к растворенному веществу

91. Выделение тепла и изменение объема при растворении

92. Растворы сильных электролитов

93. Смесь идеальных газов

94. Смесь изотопов

25.1.3 Solutions of Liquids 3

95. Давление пара над концентрированным раствором

96. Термодинамические неравенства в растворах

97. Кривые равновесия

98. Примеры диаграмм состояния

99. Пересечение особых кривых поверхности равновесия 100. Газ и жидкость

25.1.4 Chemical Reactions 1

(лл5 пока)

101. Условие химического равновесия

102. Закон действующих масс

Overview of chemistry from SF point of view

25.1.5 Chemical Reactions 2

(лл5 пока)

103. Теплота реакции

104. Ионизационное равновесие

105. Равновесие по отношению к образованию пар

25.2 Cosmos and Universe

(в кинетике тоже про это будет)

25.2.1 To what extent are the methods of statistical physics applicable on the scale of the universe?

(обсуждение этого важного вопроса)

25.2.2 Statistics of the magnitude of the gravitational field (Holzmark distribution)

1. Марковское приближение

Запишем положение частицы $\mathbf{R}$ после N перемещений: $\mathbf{R} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i$. Здесь $\mathbf{r}_i$ обозначают различные перемещения. Обозначим через $w(\mathbf{r}_i)\, d\mathbf{r}_i$ вероятность того, что перемещение этой i-й частицы находится в интервале $[\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i + d\mathbf{r}_i]$. Далее введем силу $\mathbf{F}(\mathbf{r}_i)$, действующую со стороны i-й частицы на фиксированную частицу, которую мы помещаем для определенности в начале координат. Суммарная сила, действующая на эту частицу со стороны всех остальных частиц, равна $\mathbf{F} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}(\mathbf{r}_i)$. Задача заключается в следующем: какова вероятность, что эта сила находится в интервале

$$\mathbf{F}_0 - \delta\mathbf{F}_0/2 < \mathbf{F} < \mathbf{F}_0 + \delta\mathbf{F}_0/2 \tag{1}$$

Здесь $\mathbf{F}_0$ - некоторое наперед заданное значение силы $\mathbf{F}$.
Эта задача впервые решалась русским математиком А. А. Марковым [1]. Указанная вероятность, очевидно, имеет вид

$$W_N(\mathbf{F}_0)\, d\mathbf{F}_0 = \iint \ldots \prod_{i=1}^{N} w(\mathbf{r}_i)\, d\mathbf{r}_i \tag{2}$$

При этом область интегрирования ограничена условием (1).
Введем множитель Δ, обладающий свойствами:

$$\Delta(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_N) = \begin{cases} 1, & \text{выполняется условие (1)} \\ 0, & \text{не выполняется условие (1)} \end{cases} \tag{3}$$

Тогда вместо (2) можно написать:

$$W_N(\mathbf{F}_0)\, d\mathbf{F}_0 = \iint \ldots \Delta(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 \ldots \mathbf{r}_N) \prod_{i=1}^{N} w(\mathbf{r}_i)\, d\mathbf{r}_i \tag{4}$$

В формуле (4), в отличие от формулы (2), интегрирование проводится по всему конфигурационном пространству переменных.

Для множителя Δ может быть дано простое аналитическое выражение:

$$\Delta = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin(\alpha\rho)}{\rho}\exp(i\gamma\rho)d\rho = \begin{cases} 1, & -\alpha < \gamma < \alpha; \\ 0, & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \tag{5}$$

В данном случае для декартовых проекций векторов имеем

$$\alpha_k = dF_{0k}/2, \quad \gamma_k = F_k - F_{k0} = \sum_{i=1}^{N} F_k(\mathbf{r}_i) - F_{0k}; \quad k = x, y, z \tag{6}$$

Подставляя (5) в (4) и разлагая синус малого аргумента в ряд Тейлора, находим

$$W_N(\mathbf{F}_0)\,d\mathbf{F}_0 = \\ = \frac{d\mathbf{F}_0}{8\pi^3}\iint \ldots \exp\left\{i\boldsymbol{\rho}\left(\sum_{i=1}^{N}\mathbf{F}(\mathbf{r}_i) - \mathbf{F}_0\right)\right\} d\boldsymbol{\rho}\prod_{i=1}^{N} w(\mathbf{r}_i)\,d\mathbf{r}_i. \tag{7}$$

Определим величину

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \iint \ldots \prod_{i=1}^{N} w(\mathbf{r}_i)\,d\mathbf{r}_i \exp\left(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}(\mathbf{r}_i)\right) \tag{8}$$

Тогда (7) записывается в более компактном виде:

$$W_N(\mathbf{F}_0)\,d\mathbf{F}_0 = \frac{d\mathbf{F}_0}{8\pi^3}\int \exp\left\{-i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}_0\right\} A_N(\boldsymbol{\rho})d\rho \tag{9}$$

Выражение (8) можно записать в простом виде, если все $w(\mathbf{r}_i)$ одинаковы:

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \left\{\int w(\mathbf{r})\exp(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}(\mathbf{r}))d\mathbf{r}\right\}^N \tag{10}$$

Согласно (9) функция $A_N(\rho)$ является преобразованием Фурье от функции $W_N(\mathbf{F}_0)$. Явный вид функции распределения $W_N(\mathbf{F}_0)$ зависит от конкретного вида вероятности $w(\mathbf{r})$.

Если вместо произвольного вектора $\mathbf{F}$ в (8), (9) выбрать координату $\mathbf{R}$, то получим распределение вероятности по $\mathbf{R}$:

$$W_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{8\pi^3}\int \exp\{-i\boldsymbol{\rho}\mathbf{R}\}A_N(\rho)d\rho \tag{11}$$

Здесь

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \iint \ldots \prod_{i=1}^{N} w(\mathbf{r}_i)\,d\mathbf{r}_i \exp\left(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{r}_i\right). \tag{12}$$

Марковское приближение называют также факторизационным приближением [2]. Марковские процессы - это процессы, для которых в каждый момент времени t вероятности событий в будущем, рассматриваемые в этот момент, зависят только от t и от случайной функции $X(t)$ в этот момент времени. Процессы, для которых эта вероятность зависит также и от прошедших времен (т.е. от значений $X(\tau)$ для $\tau < t$), называются процессами с памятью. В случае марковского процесса, если $t_0 < t < t_1$, а $X(t)$ неизвестна, то между $X(t_0)$ и $X(t_1)$ могут быть корреляции. Напротив, если известна $X(t)$ и нет никаких сведений о $X(t_0)$ и $X(t_1)$, то по определению марковского процесса $X(t_1)$ независима от $X(t_0)$, и, наоборот, $X(t_0)$ независима от $X(t_1)$. Иными словами, знание настоящего делает прошедшее и будущее стохастически независимыми

друг от друга. Можно также сказать: в марковском процессе прошедшее влияет на будущее только через настоящее.

Аналитическое определение марковского процесса состоит в следующем. Распределение вероятностей значений случайной функции $X(t)$ при $t > t$ ' в условиях, когда $X(\tau)$ известна для $\tau < t$, определяется формулой

$$W(X(t)) = F\left(t', x', t, x\right); \quad X\left(t'\right) = x'.$$

Здесь F как функция x определяет вероятность перехода. Именно она равна вероятности перейти в течение интервала времени $[t', t]$ от x' к другому значению, меньшему, чем x. Обозначим через dF ее малое приращение, когда x изменяется на dx, а величины t', x ', t остаются постоянными. Тогда величина dF есть вероятность перехода от x 'к значению в интервале $[x, x + dx]$.

Простейший пример - диффузия малой примеси тяжелого газа в легком. Здесь критерий марковского приближения - это отношение масс. Следующее столкновение тяжелой молекулы с легкой молекулой не знает о ее предыдущем столкновении, так как у тяжелой молекулы нет никакой отдачи. А в случае самодиффузии, например, малой примеси изотопа в основном газе это не так. При предыдущем столкновении молекула изотопа получает отдачу, и это влияет на ее следующее столкновение. Таким образом, в случае самодиффузии марковское приближение не выполняется.

Математически можно выразить высказанное выше утверждение о марковском приближении в форме уравнения Колмогорова - Чепмена для плотности вероятности $f\left(t', x'; t, x\right) = dF\left(t', x'; t, x\right)/dx$:

$$f\left(t', x'; t, x\right) = \int_{-\infty}^{\infty} f\left(t', x'; t_1, \xi\right) f\left(t_1, \xi; t, x\right) d\xi$$
$$t' < t_1 < t$$

2. Распределение Гаусса

Рассмотрим нормированную на единицу вероятность в гауссовой форме:

$$w\left(\mathbf{r}_i\right) = \frac{1}{\left(2\pi l_i^2/3\right)} \exp\left\{-\frac{3\mathbf{r}_i^2}{2l_i^2}\right\} \tag{13}$$

Здесь l_i^2 - средний квадрат перемещения i-й частицы. Каждое из этих перемещений может быть произведено в любом направлении. Подставляя (13) в (12), вычисляем гауссовы интегралы:

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \iint \ldots \prod_{i=1}^{N} \frac{1}{\left(2\pi l_i^2/3\right)} \exp\left\{-\frac{3\mathbf{r}_i^2}{2l_i^2} + i\boldsymbol{\rho}\mathbf{r}_i\right\} d\mathbf{r}_i. \tag{14}$$

Получаем

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \prod_{i=1}^{N} \exp\left\{-\frac{\boldsymbol{\rho}^2 l_i^2}{6}\right\} = \exp\left\{-\boldsymbol{\rho}^2 \sum_{i=1}^{N} \frac{l_i^2}{6}\right\}. \tag{15}$$

Введем среднее значение квадрата смещения:

$$\left\langle l^2 \right\rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} l_i^2 \tag{16}$$

Тогда из (15) имеем

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \exp\left\{-N\frac{\boldsymbol{\rho}^2 \left\langle l^2 \right\rangle}{6}\right\} \tag{17}$$

Подставляя (17) в (11), снова вычисляем интеграл Пуассона:

$$W_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{\left(2\pi N \left\langle l^2 \right\rangle /3\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2N\left\langle l^2 \right\rangle}\right) \tag{18}$$

Оно справедливо при любом N.

3. Перемещения частиц на одинаковую длину, но со случайным направлением

Пусть каждая частица перемещается на одинаковую величину l, но со случайным направлением. Нормированная функция распределения может быть записана в виде

$$w\left(\mathbf{r}_i\right) = \frac{1}{4\pi l^3}\delta\left\{\mathbf{r}_i^2 - l^2\right\}. \tag{19}$$

Подставляя (19) в (12), находим

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \frac{1}{4\pi l^3}\iint \ldots \prod_{i=1}^{N} \delta\left\{\mathbf{r}_i^2 - l^2\right\} d\mathbf{r}_i \exp\left(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{r}_i\right). \tag{20}$$

Интегралы вычисляем, переходя к сферическим координатам вдоль вектора $\boldsymbol{\rho}$:

$$A_N(\rho) = \left(\frac{\sin(|\boldsymbol{\rho}|l)}{|\boldsymbol{\rho}|l}\right)^N \tag{21}$$

Подставляя (21) в (11), находим

$$W_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{8\pi^3}\int \exp\{-i\boldsymbol{\rho}\mathbf{R}\}\left(\frac{\sin(|\boldsymbol{\rho}|l)}{|\boldsymbol{\rho}|l}\right)^N d\rho \tag{22}$$

Интеграл в (22) вычисляем в сферических координатах с осью вдоль вектора $\mathbf{R}$:

$$W_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi^2|\mathbf{R}|}\int_0^\infty \sin\{|\mathbf{p}|\cdot|\mathbf{R}|\}\left(\frac{\sin(|\mathbf{p}|l)}{|\mathbf{p}|l}\right)^N |\mathbf{p}|d|\mathbf{p}|. \tag{23}$$

Наибольший интерес представляет случай, когда $N \gg 1$. Используем соотношение при разложении синуса в ряд Тейлора:

$$\lim\left(\frac{\sin(|\mathbf{p}|l)}{|\rho|l}\right)^{N\gg 1} = \lim\left(1 - \frac{|\rho|^2 l^2}{6} + \ldots\right)^{N\gg 1} = \exp\left(-\frac{N|\rho|^2 l^2}{6}\right)$$

Подставляя его в (23), приходим к интегралу

$$W_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi^2|\mathbf{R}|}\int_0^\infty \sin\{|\boldsymbol{p}|\cdot|\mathbf{R}|\}\exp\left(-\frac{N|\rho|^2 I^2}{6}\right)|\mathbf{p}|d|\mathbf{p}| \tag{24}$$

Вычисляя его, получаем гауссово распределение, совпадающее с (18). Но в данном случае оно справедливо, в отличие от (18), только при $N \gg 1$.

4. Притяжение звезд друг к другу

Получим стационарное распределение $W(\mathbf{F})$ для силы $\mathbf{F}$, которая действует, например, на Солнце вследствие притяжения со стороны окружающих звезд различной массы [3]. Эта задача впервые была решена норвежским физиком Хольцмарком (Johan Peter Holtsmark) в 1919 году. Будем предполагать, что Солнце находится в начале координат. Опишем вокруг Солнца сферу радиуса R, которая содержит N звезд. Сила гравитационного притяжения, действующая на Солнце со стороны этих звезд, имеет вид

$$\mathbf{F} = \sum_{i=1}^{N}\mathbf{F}\left(\mathbf{r}_i\right) = Gm\sum_{i=1}^{N}\frac{M_i\mathbf{r}_i}{\left|\mathbf{r}_i\right|^3} \tag{25}$$

Здесь G - гравитационная постоянная, m - масса Солнца, M_i - масса i-й звезды с координатой $\mathbf{r}_i$. При этом $R \to \infty$, $N \to \infty$, но плотность звезд $n = N/\left(4\pi R^3/3\right)$ постоянна. Такой предельный переход справедлив, когда основная часть силы создается ближайшими к Солнцу звездами.

Рассмотрим распределение вероятностей $W_N(\mathbf{F})$ того, что

$$\mathbf{F}_0 - \delta\mathbf{F}_0/2 < \mathbf{F} < \mathbf{F}_0 + \delta\mathbf{F}_0/2.$$

Согласно (9) получаем

$$W_N(\mathbf{F}) = \frac{1}{8\pi^3}\int \exp\{-i\rho\mathbf{F}\}A_N(\boldsymbol{\rho})d\rho \tag{26}$$

Здесь согласно (8) имеем

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \iint \ldots \prod_{i=1}^{N}\sum_{M_i-0}^{\infty} w\left(\mathbf{r}_i, M_i\right) d\mathbf{r}_i \exp\left(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}\left(\mathbf{r}_i\right)\right) \tag{27}$$

Мы учли в (27), что звезды имеют различные массы, так что величина $w\left(\mathbf{r}_i, M_i\right)$ определяет вероятность, что i-я звезда находится в точке $\mathbf{r}_i$ и имеет массу M_i. Выше предполагалось, что плотность звезд n постоянна. Поэтому вероятность $w\left(\mathbf{r}_i, M_i\right)$ можно считать не зависящей от ее положения $\mathbf{r}_i$ и обратно пропорциональной объему сферы радиуса R. Тогда запишем ее в виде $w\left(\mathbf{r}_i, M_i\right) = \left(4\pi R^3/3\right)^{-1} w\left(M_i\right)$. Здесь величина $W\left(M_i\right)$ определяет вероятность, с которой встречаются звезды различной массы. Из (27) находим

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \left\{\frac{3}{4\pi R^3}\int_{r=0}^{R} d\mathbf{r}\int_{M-0}^{\infty} dM\cdot w(M)\exp(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}(\mathbf{r}))_i\right\}^N;$$
$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -mMG\mathbf{r}/r^3.$$

Найдем предел $A_N(\mathbf{p})$ при $N \to \infty$. Перепишем (28) в виде

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \left\{\frac{3}{4\pi R^3}\int_{r=0}^{R} d\mathbf{r}\int_{M-0}^{\infty} dM\cdot w(M)\exp(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}(\mathbf{r}))\right\}^{4\pi R^3 n/3} \tag{29}$$

По определению вероятности распределения масс $w(M)$ имеем

$$\frac{3}{4\pi R^3}\int_{r=0}^{R} d\mathbf{r}\int_{M=0}^{\infty} dM\cdot w(M) = 1 \tag{30}$$

С учетом (30) выражение (29) можно переписать в тождественной форме (добавили и вычли единицу):

$$A_N(\boldsymbol{\rho}) = \left\{1 - \frac{3}{4\pi R^3}\int_{r=0}^{R} d\mathbf{r}\int_{M-0}^{\infty} dM\cdot w(M)\{1-\exp(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F}(\mathbf{r}))\}\right\}^{4\pi R^3 n/3}$$

Интеграл является сходящимся, поэтому верхний предел в этом соотношении можно заменить на $R \to \infty$:

$$A_N(\rho) = \left\{1 - \frac{3}{4\pi R^3}\int_{0}^{\infty} d\mathbf{r}\int_{M=0}^{\infty} dM\cdot w(M)\{1-\exp(i\rho\mathbf{F}(\mathbf{r}))\}\right\}^{4\pi R^3 n/3}$$

При $R \to \infty$ в это выражение можно упростить:

$$A(\rho) = \exp(-nC(\rho))$$
$$C(\rho) = \int_{0}^{\infty} d\mathbf{r}\int_{M=0}^{\infty} dM\cdot w(M)\left\{1-\exp\left(imMG\mathbf{p}/r^3\right)\right\} \tag{31}$$

Заменяем переменную интегрирования $\mathbf{r} = \sqrt{mMG}\mathbf{u}$. Из (31) находим

$$C(\rho) = (mG)^{3/2} \left\langle M^{3/2} \right\rangle \int_0^\infty d\mathbf{u} \left\{ 1 - \exp\left(i\boldsymbol{\rho}\mathbf{u}/u^3 \right) \right\} \tag{32}$$

Здесь величина $\left\langle M^{3/2} \right\rangle$ характеризует среднюю массу звезды. Интегрируем (32) по углу вектора $\boldsymbol{\rho}$:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty u^2 du \int_{-1}^1 2\pi dx \left\{ 1 - \exp\left(i\rho x/u^2 \right) \right\} = \\ &= 4\pi \int_0^\infty u^2 du \left\{ 1 - \frac{u^2}{\rho} \sin\left(\frac{\rho}{u^2} \right) \right\} \end{aligned} \tag{33}$$

Замена переменной $\rho/u^2 = y$ в (33) приводит интеграл к виду

$$I = 2\pi\rho^{3/2} \int_0^\infty \frac{dy}{y^{7/2}} \{ y - \sin y \} \tag{34}$$

Интегрирование по частям сводит интеграл (34) к виду

$$I = \frac{4\pi}{5} \rho^{3/2} \int_0^\infty \frac{dy}{y^{5/2}} \{ 1 - \cos y \} \tag{35}$$

Следующее интегрирование по частям приводит к интегралу

$$I = \frac{8\pi}{15} \rho^{3/2} \int_0^\infty \frac{dy}{y^{3/2}} \sin y \tag{36}$$

Третье интегрирование по частям позволяет вычислить интеграл аналитически:

$$I = \frac{16\pi}{15} \rho^{3/2} \int_0^\infty \frac{dy}{y^{1/2}} \cos y = \frac{32\pi}{15} \rho^{3/2} \int_0^\infty dz \cos\left(z^2 \right) = \frac{4}{15} (2\pi\rho)^{3/2}$$

Итак,

$$C(\rho) = \frac{4}{15} (2\pi\rho mG)^{3/2} \left\langle M^{3/2} \right\rangle \tag{37}$$

Подставляя (37) в (31), находим

$$A(\rho) = \exp\left(-a\rho^{3/2} \right); \quad a \equiv \frac{4n}{15} (2\pi mG)^{3/2} \left\langle M^{3/2} \right\rangle \tag{38}$$

Подставляя (38) в (26), находим вероятность данной величины силы, действующей на Солнце со стороны звезд:

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{8\pi^3} \int \exp\left\{ -i\boldsymbol{\rho}\mathbf{F} - a\rho^{3/2} \right\} d\boldsymbol{\rho} \tag{39}$$

Интегрируя по углу вектора $\mathbf{F}$, получаем

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{2\pi^2 F} \int_0^\infty \exp\left\{ -a\rho^{3/2} \right\} \sin(\rho F) \rho d\rho \tag{40}$$

Если теперь положить $\rho F = x$, то из (40) окончательно получаем

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{2\pi^2 F^3} \int_0^\infty \exp\left\{ -a(x/F)^{3/2} \right\} \sin(x) x dx. \tag{41}$$

Перепишем это выражение, выразив силу F в виде $F = \beta a^{2/3}$:

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{2\pi^2 a^2 \beta^3} \int_0^\infty \exp\left\{-(x/\beta)^{3/2}\right\} \sin(x) x dx \equiv \frac{H(\beta)}{4\pi a^2 \beta^2} \tag{42}$$
$$H(\beta) = \frac{2}{\pi\beta} \int_0^\infty \exp\left\{-(x/\beta)^{3/2}\right\} \sin(x) x dx.$$

Далее определим

$$W(F) \equiv 4\pi F^2 W(\mathbf{F}) \tag{43}$$

Подставляя (42) в (43), находим окончательно:

$$W(F) \equiv \frac{H(\beta)}{a^{2/3}}. \tag{44}$$

Функция $H(\beta)$ называется функцией Хольцмарка [3-5]. Она имеет следующее поведение при малых и больших аргументах:

$$H(\beta) = \frac{4\beta^2}{3\pi}; \quad \beta \ll 1$$
$$H(\beta) = \frac{15}{8}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{\beta^{5/2}}; \quad \beta \gg 1 \tag{45}$$

Подставляя второе соотношение (45) в (44) и используя (38), находим

$$w(F \to \infty) = \frac{2\pi (mMG)^{3/2} n}{F^{5/2}} \tag{46}$$

Таким образом, только для полей средней интенсивности функция Хольцмарка имеет заметную величину порядка единицы. Она мала как для слабых, так и для сильных полей. Выражение (42) имеет максимум при $\beta = 1.6$, равный 0.367. Функция Хольцмарка справедлива в предположении случайного распределения звезд в соответствии с марковским приближением.

На рис. 1 представлена эта функция при различных значениях величины β.

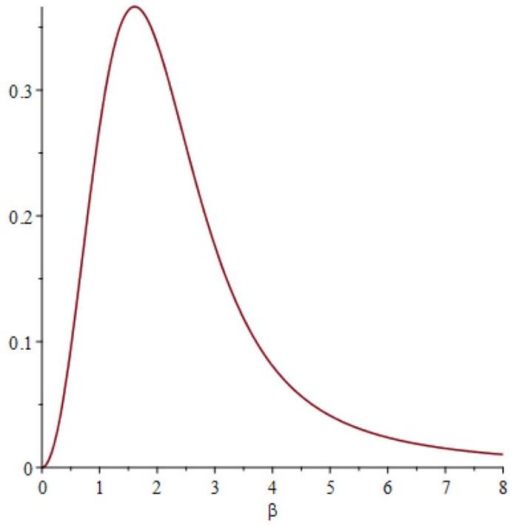


Рис. 1. Функция Хольцмарка (42)

Отметим определенный недостаток модели Хольцмарка, Если вычислять с этим распределением средний квадрат силы $\langle F^2 \rangle$, то он получится бесконечно большим, так как распределение Хольцмарка слишком медленно убывает на бесконечности: как $F^{-5/2}$. Это является следствием о полном беспорядке в распределении звезд.

5. Приближение ближайшей звезды

Определим вероятность $w(r)dr$ того, что ближайшая к Солнцу звезда находится от него на расстоянии $[r, r+dr]$. Эта вероятность равна произведению вероятности, что внутри r нет ни одной звезды, на вероятность обнаружить одну звезду внутри шарового слоя $[r, r+dr]$. Итак, получаем уравнение

$$w(r)dr = \left\{1 - \int_0^r w\left(r'\right) dr'\right\} \cdot 4\pi r^2 n dr. \tag{47}$$

Здесь n - число звезд в единице объема. При дифференцировании из (47) следует дифференциальное уравнение:

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{w(r)}{4\pi r^2 n}\right) = -w(r) \tag{48}$$

Из (47) вытекает граничное условие к уравнению (48):

$$w(r \to 0) \to 4\pi r^2 n \tag{49}$$

Решение уравнения (48) с граничным условием (49) имеет вид

$$w(r) = 4\pi r^2 n \cdot \exp\left(-\frac{4\pi r^3 n}{3}\right) \tag{50}$$

Эта формула дает закон распределения в приближении одной ближайшей звезды. Сила, действующая на Солнце, в этом приближении равна

$$F(r) = \frac{GmM}{r^2} \tag{51}$$

Тогда распределение (50) можно выразить через F. Подставляя (51) в (50), находим

$$w(F) = \frac{2\pi (mMG)^{3/2} n}{F^{5/2}} \exp\left\{-\frac{4\pi (mMG)^{3/2} n}{3F^{3/2}}\right\} \tag{52}$$

При $F \to \infty$ выражение (52) совпадает с (46). Физический смысл этого совпадения состоит в том, что наиболее сильное поле создается ближайшим соседом.

Используя вероятность (50), можно найти среднее расстояние между частицами:

$$D = \int_0^\infty r w(r) dr$$

Подставляя (50) в это соотношение и вычисляя интеграл, находим

$$D = \frac{\Gamma(4/3)}{(4\pi n/3)^{1/3}}$$

6. Уширение линий водородной плазмы

В этом разделе мы рассмотрим частично ионизованную плазму, состоящую из атомов водорода, протонов и электронов. Если мы пренебрегаем тепловым движением протонов, то они создают статическое электрическое поле с напряженностью F. Это поле производит линейное штарковское расщепление уровней атомов водорода. Для состояний с главным квантовым числом n и параболическими квантовыми числами (n_1, n_2) сдвиг энергии уровня равен

$$\Delta E_{n,n_1,n_2} = \frac{3}{2} n \left(n_1 - n_2\right) e F a_B. \tag{53}$$

Напряженность суммарного поля протонов равна

$$\mathbf{F} = -e\sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{R}_i}{R_i^3}. \tag{5}$$

Мы предполагаем, что протоны расположены случайно в пространстве (идеальная плазма). Нас интересует функция распределения интенсивности линий водородного спектра, которая пропорциональна функции распределения Хольцмарка $W(F)$. Математически задача эквивалентна рассмотренной выше задаче гравитационного притяжения звезд с заменой в (25) $GmM \to e$. Таким образом, согласно (38) получаем

$$\begin{aligned} &W(F)dF = H(\beta)d\beta \\ &\beta = F/F_0; \quad F_0 = 2\pi e\left(\frac{4n}{15}\right)^{2/3} \end{aligned} \tag{55}$$

Здесь n - концентрация протонов. Как и ранее, наиболее сильные поля создаются ближайшим протоном. А слабые поля создаются большим числом сравнительно удаленных протонов.

Сдвиг спектральной линии радиационного перехода запишем в виде

$$\begin{aligned} &a \to b; \quad a = n, n_1, n_2, m; \quad b = n', n_1', n_2', m'; \\ &\kappa_{ab} = B_{ab}F. \end{aligned}$$

Используя функцию Хольцмарка, находим общее распределение интенсивности в спектральной линии с учетом относительной интенсивности данного перехода I_{ab}:

$$I(\omega) = \sum_{a,b}\frac{I_{ab}}{B_{ab}}W\left(\frac{\omega-\omega_0}{B_{ab}}\right)d\omega. \tag{56}$$

Каждая из штарковских компонент спектральной линии уширяется независимо от всех остальных.

Аналогично можно рассмотреть случайно расположенные водородоподобные примеси в полупроводнике. Рассмотрим, например, примесь фосфора в кремнии. По сравнению с кремнием, фосфор имеет один дополнительный положительный заряд, который уравновешивается дополнительным валентным электроном. Положительный заряд иона донорной примеси экранируется статической диэлектрической постоянной ε кремния. Избыточный валентный электрон фосфора слабо связан и легко ионизуется термически. Он становится свободным электроном в кристалле. Напряженность электрического поля, создаваемая ионом фосфора в фиксированной точке пространства, выбираемой за начало координат, равна

$$\mathbf{E}_i = -\frac{e\mathbf{R}_i}{\varepsilon R_i^3}.$$

Таким образом, мы получаем снова распределение Хольцмарка для напряженности электрического поля в кристалле, причем по сравнению с рассмотренным выше случаем плазмы добавляется только диэлектрическая проницаемость $\mathcal{E}$. Это поле приводит к диффузии свободных электронов донорной примеси.

7. Спиновое стекло

В спиновом стекле атомы магнитной примеси со спином 1/2 распределены редко и случайно среди немагнитного материала. Сначала в приближении молекулярного поля для модели Изинга найдем спонтанное магнитное поле как функцию температуры.

В соответствии с распределением Гиббса средний магнитный момент данного i-го примесного атома с магнитным моментом μ в модели Изинга при температуре T равен

$$M_i = \mu\tanh\left(\frac{\mu H_i}{T}\right) \tag{57}$$

Здесь введена напряженность H_i спонтанного магнитного поля в точке этого атома. Магнитный момент (57) создает магнитное поле в точке, где находится какой-то другой атом примеси j:

$$H_j \propto \tanh\left(\frac{\mu H_i}{T}\right) \tag{58}$$

Магнитное поле в точке атома примеси j создается в действительности не одним атомом i, а большим количеством таких атомов, находящихся в тонком сферическом слое на расстоянии ближайшего соседа. При этом в модели Изинга будет в среднем одинаковое количество спинов, параллельных и антипараллельных спину атома примеси j. Поэтому среднее значение напряженности магнитного поля H_j равно нулю. Однако среднее значение квадрата напряженности магнитного поля отлично от нуля и пропорционально числу ближайших соседей. Ввиду случайности расположения атомов примеси его заданная величина определяется нормальным (гауссовым) распределением. Итак, можно записать:

$$\left\langle H^2 \right\rangle = H_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dH}{\sqrt{2\pi \left\langle H^2 \right\rangle}} \exp\left(-\frac{H^2}{2\left\langle H^2 \right\rangle}\right) \tanh^2\left(\frac{\mu H}{T}\right) \tag{59}$$

Величина H_0 введена из соображений размерности. Она определяется концентрацией атомов примеси и значением магнитного момента μ. Далее

вводим безразмерные величины: среднеквадратичное магнитное поле $h = \sqrt{\left\langle H^2 \right\rangle / H_0}$, безразмерную температуру $t = \frac{T}{\mu H_0}$ и безразмерную переменную интегрирования $x = \frac{H}{\sqrt{\left\langle H^2 \right\rangle}}$. Получаем из (59) уравнение для безразмерных величин:

$$h^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \tanh^2\left(\frac{hx}{t}\right). \tag{60}$$

Это уравнение определяет неявно среднеквадратичное спонтанное магнитное поле как функцию температуры. Как нулевое, так и отличное от нуля решение имеют место при $t < 1$ (рис. 2). На эксперименте реализуется ненулевое решение, так как оно соответствует меньшей энергии системы спинов.

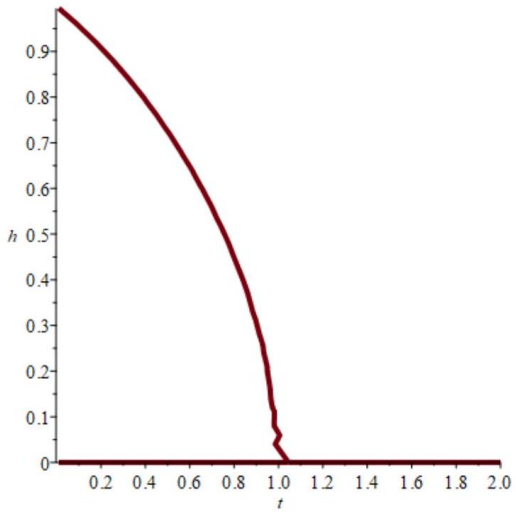


Рис. 2. Спонтанное магнитное поле как функция температуры

При $t > 1$ есть только нулевое решение уравнения (60). Это видно из рис. 2. Это видно и аналитически, если при малом h и $t = 1 + \delta$, $0 < \delta \ll 1$, разложить гиперболический тангенс в ряд Тейлора. Из (60) получим уравнение $h^2 = h^2/t^2$, которое имеет только нулевое решение. Если же $\delta < 0$, то появляется малое ненулевое решение за счет следующего члена разложения гиперболического тангенса в ряд Тейлора. На рис. 2 представлено численное решение неявного уравнения (60).

Недостаток полученного решения состоит в том, что мы постулировали гауссово распределение атомов примеси. Напряженность магнитного поля в данной точке пространства, выбираемой за начало координат, создаваемый случайно расположенными магнитными моментами атомов примеси (57), равна

$$\mathbf{H} \propto \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{\mu}_i}{R_i^3} \tanh\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_i \mathbf{H}_i}{T}\right). \tag{61}$$

В марковском приближении ближайших соседей используем формулу (50) (без экспоненциального фактора) $w(R) = 4\pi R^2 n$:

$$w(H) \propto n \left\{\frac{\mu \cdot \tanh(\mu H/T)}{H}\right\}^{3/2} \tag{62}$$

При низкой температуре (или в сильных полях) выражение (62) упрощается:

$$w(H) \propto n \left\{\frac{\mu}{H}\right\}^{3/2} \tag{63}$$

А при высокой температуре (или в слабых полях) выражение (62) выходит на константу.

25.2.3 High densities, stellar substances

(проработаю потом)

106. Уравнение состояния вещества при больших плотностях

107. Равновесие тел с большой массой

108. Энергия гравитирующего тела

109. Равновесие нейтронной сферы

White Dwarfs and the Chandrasekhar limit by Tong

$$E_{\text{grav}} = -\frac{3}{5}\frac{G_N M^2}{R}$$

In the problem set, you will minimise $E_{\text{grav}} + E_{\text{kinetic}}$,

$$R \sim M^{-1/3}$$

This is unusual. Normally if you throw some stuff on a pile, the pile gets bigger. Not so for stars supported by degeneracy pressure. The increased gravitational attraction wins and causes them to shrink.

$$g(E) = \frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3}\left(E^2 - \frac{m^2c^4}{2} + \ldots\right)$$

$$E_{\text{kinetic}} = \frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3}\left(\frac{1}{4}E_F^4 - \frac{m^2c^4}{4}E_F^2 + \ldots\right)$$

$$N = \frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3}\left(\frac{1}{3}E_F^3 - \frac{m^2c^4}{2}E_F + \ldots\right)$$

$$E_{\text{kinetic}} + E_{\text{grav}} = \left[\frac{3\hbar c}{4}\left(\frac{9\pi M^4}{4m_p^4}\right)^{1/3} - \frac{3}{5}G_N M^2\right]\frac{1}{R} + \mathcal{O}(R)$$

when the mass exceeds the Chandrasekhar limit, $M > M_C$. Neglecting factors of 2 and π, this limit is

$$M_C \sim \left(\frac{\hbar c}{G_N}\right)^{3/2} \frac{1}{m_p^2}$$

This is roughly 1.5 times the mass of the Sun. Stars that exceed this bound will not end their life as white dwarfs. Their collapse may ultimately be stopped by degeneracy pressure of neutrons so that they form a neutron star. Or it may not be stopped at all in which case they form a black hole.

(???????????)

Об атмосфере планет

Статистсумма для классического идеального газа, окружающего планету массы M с радиусом R. находится через потенциальную энергию $E_{\text{п}}$ отдельной молекулы в гравитационном поле:

$$E_{\text{п}} = -\gamma\frac{mM}{r}, \quad R \leqslant r < \infty$$

$$Z(T) = \int_R^\infty \exp\left(\gamma\frac{mM}{rkT}\right) 4\pi r^2 dr$$

$Z(T)$ расходится, что означает, что состояние термодинамического равновесия для рассматриваемой системы невозможно.

(??? и какой вывод? статфиз не применим вообще для планет?)

25.2.4 On Models of Galaxies and Universe

(см. пока запись по космологии)

25.2.5 View of Statistical Physics on Models of Galaxies and Universe

(см. пока запись по космологии)

25.3 Some Mechanical and Elastic Objects

25.3.1 Thermodynamics of rods

Теория

Перейдем теперь от рассмотрения термодинамических свойств однородных систем, описываемых параметрами P, V, к рассмотрению других термодинамических систем.

В качестве первого примера рассмотрим стержень длины l, растягиваемый продольной силой /. Работа, совершаемая при растяжении стержня па величину dl, выражается (в соответствии с выбранным правилом знаков) формулой

$$\delta A = -fd..$$

Сравнивая с формулой работы для газов $\delta A = PdV$, мы видим, что для перехода от соотношений термо,динамики газов к соотношениям термодинамики стержней нужно во всех формулах сделать замену

$$P \to -f, \quad V \to l$$

Такнм образом, роль обобщснноснин в тсрмопннаинке стержней выполняет величина $-f$, а роль обобщенной киордината - дліна стержня. Осповное термодинамичсскос тождество запишется в виде

$$dU(S, l) = TdS + fdl$$

или с пюмоцпю якобиана

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(f,l)} = -1$$

В термодшнамике стержней уравнение состоянгя, когорое дпя газов запнсывалось в виде $P = P(V,T)$, блдег, очевиядно, прсдставыять собой спотношение вица $f = -f(l,T)$. Чвный вид эюоо соотиошиния в области больших дефорпаций гі в широких температурных интервалтах достаточно сложен иı может быть найден только эмьирически. Однако в довольно широкіх интервалах тениератур, дыиющих or точки плавитния, и в области пнебльшнх (упругнх) деформаций мы можем воспользоваться формулами

$$l(T,0) = l(0,0)(1+\alpha T), \quad f = \text{co:1st} = 0,$$

где α - коэффициент линейного температурного расширения стержня, зависящий только от материала стержня, но не от его длины и температуры, и

$$\frac{l(T,f) - l(T,0)}{l(T,0)} = \frac{1}{E\sigma} f$$

(??? check this formula from English book)

Где E - модуль Юнга, завнсяищий от материала стержня и сласо стержня (закон Гука).

Объединяя соотнотнеиня (14.5) ии (11.6), по.7учнн уравнение состолния «идеального» стержня

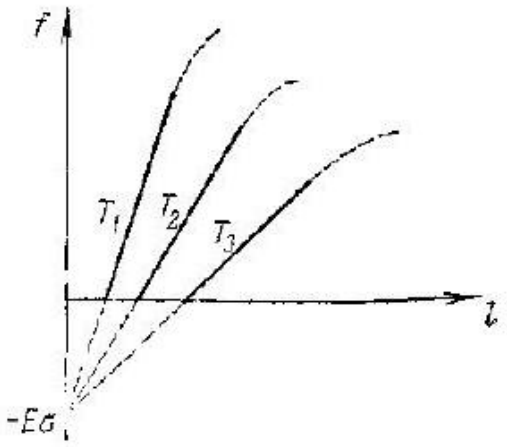
$$f = E\sigma\left[\frac{l}{l_0(1+\alpha T)} - 1\right]$$

где $l_0 = l\{0,0)$.

В дальнейшем мы будем считать для «идеального» стержня величины E и α постоянными, а также пренебрежем изменением при растяжении поперечного сечения σ (учет этого изменения дает эффекты ворого порядка запости по он носнтетьной пссормании $\Delta l/l$). Так как для большинства твердых тел коэффициент линейного расширения $\alpha \sim 10^{-5}$ град $^{-1}$, то пропзведение αT остаетсsи весьма малым лення, и мь оудем в дальнейінсм прснебрегать величинамп второго порядка майости по αT. В частіоостн, форму:ту (14.7) мы можем занисать в прелелах нашей точности II в вшде

$$f = E\sigma|\frac{l}{l_0}(1-\alpha T) - 1\Big].$$

В дауылейшем мы будем пользоваться уравнением состояния стсржня исгілючітельно в dормее (14.8).



Таким образом, на плоскоспи (f,l) изютерпы ндеального стержня имеют вид, изображенный на рис. 21. Пунктирныс чася крнвых - изотсряшд вне области упругих деформаций, г,де чодуль Юнга становится зависящим от деформации и уменынаеся по

сравнепию со своpм значением в унругой области. Найдем теперь важнейшие термодинамические функции идеального стержня и прсжде всего его энтропию. Ццяя этого воспользуемся форму:ний $(\partial S/\partial)_I = -(\partial f/\partial T)_l$, которая по.тучается из формулы (11.18) стандартной замсной (14.2), тогда

$$dS =: \frac{\partial S}{\partial T}dT + \cdot\frac{\partial S}{\partial l}i_T dl = \frac{\partial S}{\partial T}dT - \frac{\partial I}{\partial T}\Big)_l dl.$$

Ia основании jравнепня состоянiя (14.8) находим

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial T_{il} \\ \partial T_{il} \end{array} \right. \frac{a\Gamma\sigma l}{l_0}$$

откуда

$$dS = \frac{C_l dT}{T} + \frac{\alpha E\sigma l dl}{l_0}$$

Для того чтобы проинтегрировать последнее равенство, надо знать зависимость C_l or T и l. Несмотря на то, что мы рассmalриваем стержнн - термодинамический объект, совершенно отличный по своей природе от газов (идеалыных и реальных), имеется важное (хотя и формальное) сходство между уравнениями состояния в этих трех случаях (идеальные газы, реальные газы, идеальные стержни). Это сходство заключается в том, что во всех трех случаях обобщенная сила (P в случае газов, f в случае стержней) является лннейной функцией температуры (уравнение (14.8)). Отсюда следует, что для ндеального стержня C_l не зависит от l подобно тому, как для идеального и реальнго газов C_V не зависит от V.

Доказательство этого утверждения может быть получено путем замены $P \to -f, V \to l$ в формуле (11.9):

$$\left(\frac{\partial C_l}{\partial l}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_t = 0.$$

Интегрируя теперь равенство (14.10), найдем

$$S = \int \frac{C(T)dT}{T} + \frac{\alpha E\sigma l^2}{2l_0} + \text{ const.}$$

Зависимость C_l от температуры, как мы уже упоминали в связи с газами (относительно C_V), не может быть найдена в пределах термодинамики и находится в статнетической физнке. В § 38 мы убедимся, что для целого ряда тел при не слипком низких температурах C_l постоянна и состаялет около 6 кал/град моль (закон Дюлонга и Пти). Для таких (совершенных) стержней формула (14.11) приобретает вид

$$S - S^* = C_i \ln\frac{T}{T^*} + \frac{\alpha E\sigma\left(l^2 - (l^*)^2\right)}{2l_0},$$

где l^*, T^*, S^* - параметры некоторого произвольиого состояния.

Найдем выражение для внутренией энергии ндеального стержня. Нмеем согласно (14.10) и (14.8)

$$dU = TdS + fdl = C_l dT + \left(\alpha ET\sigma\frac{l}{l_0} + f\right)dl = C_l dT + E\sigma\frac{l - l_0}{l_0}dl$$

H

$$U = \int C_l(T)dT + \frac{E\sigma\left(l - l_0\right)^2}{2l_0} + \text{ const},$$

или для совершенных стержией

$$U - U^* = C_l (T - T^*) + \frac{\left[E\sigma (l - l_0)^2 - (l^* - l_0)^2\right]}{2l_0}.$$

В отличие от идеальных газов, энергия которых не зависит от объема, энергия идеальных стержней является квадратичной функцней деформацни.

Мы можем составить для термодинамики стержней табпину термодинамических коэффициентое, аналогичную таблице (11.5) для газов, которую удобно представить в виде

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial l}{\partial \bar{T}}\right)_f & \left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T & \left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_l \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_f & \left(\frac{\partial f}{\partial S}\right)_T & \left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_S \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_f & \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_T & \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_S \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{l}}\right)_f & \left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_l & \left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_S \end{pmatrix}.$$

(?? check english version for this formula)

Так же, как и в случае газов, только три из этих коэффициентов являются независимыми. В термодинамике стержней удобно в каЧестве основных трех коэффиниентов выбрать $(\partial l/\partial T)_f, (\partial f/\partial l)_T$ и $(\partial S/\partial T)_j = C_j/T$. Первые два из этих коэффнцнентов, с одной стороны, легко могут быть измерены и, с другой стороны, определяются уравнением состояния стержня.

В частности, для ндеальных стержней имеем

$$\left(\begin{array}{c} \partial l \\ \partial T \end{array}\right)_t = \alpha l_0,$$
$$\left(\begin{array}{c} \partial I \\ \partial ! \end{array}\right)_T = \frac{E\sigma}{l_0}(1 - \alpha T) \approx \frac{E\sigma}{l_4}.$$

Теплоемкость C_f для стержней измеряется легче, чем C_l. Найдем разность $C_f - C_l$ для идеальных стержней. Проводя стандартную замену $P \to -f, V \to l$ в формуле (11.11), получим

$$C_f - C_l = T \left(\begin{array}{c} \partial f \\ -\partial ! \end{array}\right)_T \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f{}^U.$$

Подставляя (14.16) и (14.17) в (14.18), находим

$$C_f - C_l = \alpha^2 T E \sigma l_0,$$

и так как правая часть является велнчиной второго порядка по αT, то разность $C_f - C_l$ очень мала и в выбранном нами приблнжении должна считаться равной нулю.

Выразим в качестве иллострации коэффициеит $(\partial T/\partial f)_s$, характеризующнй изменение тсмпературы при адиабатическом растяжении стержня, через легко измеримые величнны. Пользуясь форМулой (11.13) и проводя стандартную замену $P \to -f, V \to l$, полуЧим

$$\left(\begin{array}{c} \partial T \\ \partial \bar{f} \end{array}\right)_s = -\frac{T}{C_f} \left(\begin{array}{c} \partial l \\ \partial T \end{array}\right)_f \approx -\frac{\alpha l_0 T}{C_f}.$$

Так как для большинства твердых тел $\alpha > 0$, то $(\partial T/\partial f)_S < 0$, т. е. при увеличении нагрузки стержни охлаждаются. Опыты по адиабатическому растяжению проволок ставнлись Джоулем и Хага и привели весыла хорошему согласию с теорией. Отметим, что эти эксперименты наряду с опытами по адиабатическому сжатию жидкостей явились одной из первых опьттных проверов II начала термодинадики.

Для некоторых тел (резина, некоторые полимеры) $\alpha < 0$ (при нагревании стержень из такого материала сокраyцается). Тогда из формулы (14.20) слсдует $(\partial T/\partial f)_S > 0$, т. е. стержень из такого материала при растяжении нагревается. Это обстоятельство легко проверить на опыте с резнновым жгутом.

25.4 Noises

(подготовка к вычислению шумов в приложениях.)

25.4.1 On typical noises and typical computational tactics (???)

(см. как минимум вики про все это, мне 1 день на примерном уровне понять это уйдет сейчас.)

On Thermal noise (???)

О связи с теорией упругости (!??!?!?)

(!!!там модуль Юнга может возникнуть, так что важно понимать связку для применений!)

Seismic noise

How to reduce it?

On thermal noise

How to reduce it?

On Mechanical Dissipation

How to reduce it?

On quantum and shot noises

(?? не, я тут не разобрался, то ли это одно и то же, то ли нет???)

On gas noises

How to reduce it?

26 Special Theoretical Models

26.1 Special QFT, QM 1D Systems

(это специфика, there are a lot of big books about them. В отдельной записи I will write about it, в эту запись буду переносить их вообще только если модели окажутся полезными)

O(2)-модель и переход Костерлица-Таулеса

Вихри в O(2)-модели и кулоновский газ.
Запись через нелокальное поле и эквивалентность модели sin-Гордон.
Переход плазма-газ.
Масштабная размерность возмущающего оператора и точное значение точки перехода.

Бозонизация модели Тирринга

Представление фермионов через бозонные поля (бозонизация).
Сокращение расходящихся частей в лагранжиане и точная связь между константами связи.

Ренормгруппа для перехода Костерлица-Таулеса

Перенормировка констант связи в модели синус-Гордона во втором порядке по теории возмущений.
Ренормгруппа и ренормгрупповые потоки.

O(3)-модель: генерация массы инстантонами

Топологические свойства O(3)-модели, топологически нетривиальные решения в евклидовой плоскости.
Качественное описание генерации массы инстантонами.

O(N)-модель: 1/N-разложение

Теория возмущений по 1/N для O(N)-модели.
Генерация массы.
Кинематические условия рассеяния и вычисление S-матрицы по теории возмущений.

O(N)-модель: интегрируемость и точная S-матрица

Высшие интегралы движения и факторизация S-матриц.
Уравнение Янга-Бакстера.
Вычисление S-матрицы O(N)-модели из условий факторизации и пертурбативного результата.

Модель Тирринга: решение методом анзатца Бете

Псевдовакуум и волновые функции модели Тирринга в анзатце Бете.
Уравнения Бете и их термодинамический предел.
Спектр и S-матрица модели.

Спиновая цепочка Гайзенберга и ее скейлинговый предел

XYZ-модель.
Преобразование Йордана-Вигнера и XY-модель.
Скейлинговый предел и связь с моделью Тирринга/sin-Гордона.

Уравнение Янга-Бакстера и анзатц Бете

XXZ-модель и шестивершинная модель.
Уравнение Янга-Бакстера и коммутирующие трансфер-матрицы.
Координатный анзатц Бете

Алгебраический анзатц Бете. Решение уравнений Бете

Псевдовакуум и собственные состояния в рамках алгебраического анзатца Бете.
Уравнения Бете и их решение в термодинамическом пределе.
Вычисление свободной энергии шестивершинной модели.

Задача Кондо: вывод анзатца Бете

Эффект Кондо.
Приведение задачи к одномерной.
Первичный и вторичный анзатц Бете.
Система уравнений Бете для задачи Кондо.

Задача Кондо: решение уравнений Бете

Основное состояние в нулевом магнитном поле.
Обсуждение вывода формулы для намагниченности для системы во внешнем магнитном поле.
Краткое обсуждение случая конечной температуры.

26.2 Some Special Vertex Models

26.3 Vertex Models by Belavin–Kulakovsky

26.3.1 The Ising Model as a Vertex Model

Следующий способ представления трансфер-матрицы и, следовательно, вычисления статистической суммы будет основан на трактовке модели Изинга как вершинной модели. При этом подходе основной механизм вычисления статсуммы связан с существованием большого количества коммутирующих с трансфер-матрицей операторов, то есть интегралов движения. Метод нахождения этих интегралов движения, которым мы воспользуемся, был предложен Бакстером.

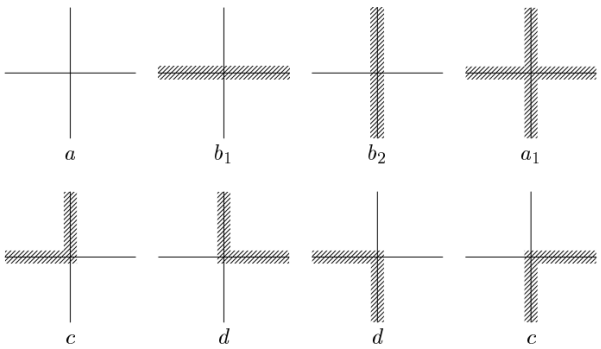


Рис. 3.18.

Рассмотрим модель Изинга на решетке $n \times m$ с тороидальными граничными условиями. Здесь n - число узлов в строке, а m - число узлов в столбце. Введем анизотропию, то есть будем считать, что горизонтальная и вертикальная константы взаимодействия различны: $K_{\text{hor}} = K_1, K_{\text{vert}} = K_2$.

Ранее было введено низкотемпературное разложение для изотропной модели Изинга. Абсолютно аналогично можно вывести формулу для низкотемпературного разложения статсуммы и в анизотропном случае. Она имеет следующий вид:

$$Z \sim \sum_C \exp\{-2K_1\Delta_1 - 2K_2\Delta_2\}$$

где суммирование выполняется по всевозможным замкнутым контурам на дуальной решетке, а Δ_1, Δ_2 - число горизонтальных и вертикальных линий соответственно.

Каждому контуру на дуальной решетке поставим в соответствие совокупность состояний ребер всей решетки: если контур не проходит по данному ребру, будем закрашивать его в белый цвет, если же проходит, то черным. Белым ребрам сопоставим знак «плюс», черным «минус».

Очевидно, что к каждому узлу подходит четное число плюсов и четное число минусов. Поэтому возможен не всякий вариант вершины, а только представленные на рис. 3.18. Сделаем теперь следующий шаг и для каждой конфигурации ребер ее вклад в статсумму представим в виде произведения некоторых чисел, расположенных в узлах решетки, называемых локальными вершинными весами и зависящих только от состояний четырех ребер, входящих в узел. Для этого заметим, что в зависимости от состояния ребра, его вклад в статсумму (локальный вес ребра) может быть одним из изображенных на рис. 3.19.

Локальный вес вершины равен, по определению, корню из произведения локальных весов ребер, входящих в нее. Тогда для вершин на рис. 3.18:

$$a = 1, \quad a_1 = e^{-2K_1-2K_2}, \quad b_1 = e^{-2K_1},$$
$$b_2 = e^{-2K_2}, \quad c = e^{-K_1-K_2}, \quad d = e^{-K_1-K_2}.$$

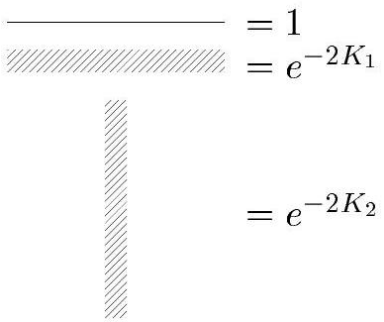


Рис. 3.19

Из локальных вершинных весов можно составить матрицу 4×4, элементы которой маркируются состояниями четырех ребер, входящих в вершину.

Легко видеть, что

$$R^{++}_{++} = a, \qquad R^{--}_{--} = a_1,$$
$$R^{+-}_{+-} = b_1, \qquad R^{-+}_{-+} = b_2,$$
$$R^{-+}_{+-} = R^{+-}_{-+} = c, \quad R^{--}_{++} = R^{++}_{--} = d.$$

При повороте вершины с входящими в нее ребрами как целого на 90 градусов, как легко видеть, вес изменяется. Поэтому удобно ввести ориентацию вершины. На рисунках она изображается уголком (рис. 3.20).

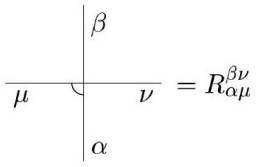


Рис. 3.20

Тогда статистический вес всей конфигурации можно представить в виде

$$\prod_x R_{\alpha_x\mu_x}, \beta_x\nu_x$$

откуда статсумма:

$$Z_{\text{Ising}} = \sum_{\alpha_x,\beta_x,\mu_x,\nu_x} \prod_x R^{\beta_x\nu_x}_{\alpha_x\mu_x},$$

где суммирование ведется по всевозможным конфигурациям ребер, а под знаком произведения стоят локальные вершинные веса.

Все это позволяет сформулировать понятие вершинной модели.

Определение. Рассмотрим решетку $n \times m$, где n - число узлов в строке, а m - число узлов в столбце (предполагаются тороидальные граничные условия). Будем приписывать состояния ± 1 не узлам, а ребрам решетки и обозначать эти переменные греческими буквами α, β, μ, ν. Это означает, что любое ребро окрашено либо в черный цвет)состояние -1), либо в белый)состояние $+1$). Для каждого узла решетки возможны, вообще говоря, 16 различных состояний четырех ребер, входящих в этот узел (см. рис. 3.21).



Рис. 3.21.

С каждым узлом x и состояниями α, β, μ, ν ее ребер связан вершинный вес $R_x(\alpha, \beta, \mu, \nu)$ (рис. 3.20).

Число ненулевых чисел среди $R_x(\alpha, \beta, \mu, \nu)$ обычно фигурирует в названиях: 8-ми вершинная модель или 6-ти вершинная модель. Статсумма вершинной модели определяется как

$$Z = \sum_{\{\alpha\}} \left(\prod_x R_x(\alpha, \beta, \mu, \nu) \right)$$

где суммирование производится по всем конфигурациям ребер $\{\alpha\}$, а произведение берется по всем узлам x.

Следующий шаг является решающим для судьбы вершинных моделей. Рассмотрим две соседние вершины x_1 и x_2, например, как на рис. 3.22. В сумме (3.40) им соответствуют слагаемые

$$Z = ... \sum_{\nu} \prod ... R_{x_1}\left(\alpha_1 \beta_1 \mu \nu\right) R_{x_2}\left(\alpha_2 \beta_2 \nu \lambda\right) ...$$

Такое произведение напоминает произведение матриц и позволяет надеяться на построение трансфер-матрицы.

Определим 4×4 матрицу R, элементы которой нумеруются состояниями ребер α, β, μ, ν и равны весу вершины при заданном состоянии

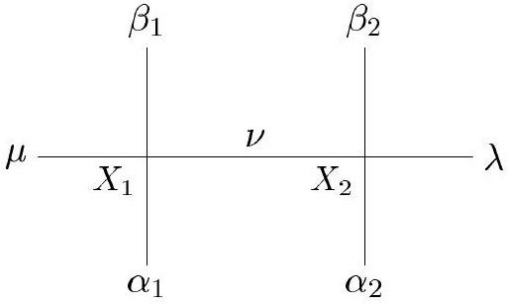


Рис. 3.22.

ребер, входящих в нее, то есть

$$R^{\beta\nu}_{\alpha\mu} = R^{\beta\nu}_{\alpha\mu}(x) = R_x(\alpha, \beta, \mu, \nu)$$

Матрицу R можно рассматривать как матрицу линейного преобразования R из тензорного произведения двух двумерных пространств в тензорное произведение двух таких же пространств:

$$R : H(\alpha) \otimes H(\mu) \to H(\beta) \otimes H(\nu),$$

где $H(...) = \mathbf{C}^2$ - конфигурационное пространство, отвечающее одному ребру. В скобках указаны переменные, значения которых задают стандартный базис в пространствах H.

Его мы будем обозначать, как и раньше, $\{\uparrow,\downarrow\}$ или $\{1,-1\}$ или $\{+,-\}$. Все вышесказанное можно изобразить графически (рис. 3.20).

Статсумма вершинной модели равна

$$Z=\sum_{\{\alpha\}} W(\{\alpha\})$$

где $W(\{\alpha\})=\prod_x R_{\alpha\mu}^{\beta\nu}$ - вес конфигурации ребер $\{\alpha\}$.

Теперь можно определить трансфер-матрицу $T=T_{\vec{\alpha}}^{\vec{\beta}}$ как матрицу оператора

$$T: H(\alpha_1)\otimes ...\otimes H(\alpha_n)\to H(\beta_1)\otimes ...\otimes H(\beta_n).$$

Элемент матрицы T равен (рис. 3.23)

$$T_{\vec{\alpha}}^{\vec{\beta}}=\sum_{\vec{\nu}}\prod R_{\alpha_1\nu_1}^{\beta_1\nu_2}R_{\alpha_2\nu_2}^{\beta_2\nu_3}...R_{\alpha_n\nu_n}^{\beta_n\nu_1}$$

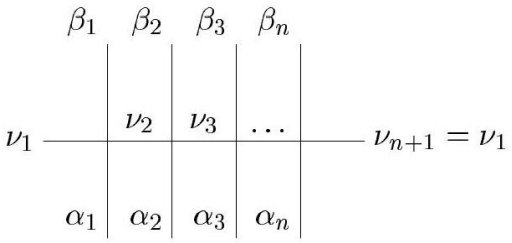


Рис. 3.23.

Тогда

$$Z=\operatorname{Tr} T^m$$

и вычисление статсуммы свелось к задаче на нахождение собственных значений оператора T:

$$T\psi_i=\Lambda_i\psi_i,\quad Z=\sum_{i=1}^{2^n}\Lambda_i^m$$

Выпишем матрицу оператора R в базисе $v_i\otimes v_j=\{+\otimes+,-\otimes+,+\otimes-,-\otimes-\}$:

$$R_{\alpha\mu}^{\beta\nu}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & e^{-K_1-K_2}\\ 0 & e^{-2K_1} & e^{-K_1-K_2} & 0\\ 0 & e^{-K_1-K_2} & e^{-2K_2} & 0\\ e^{-K_1-K_2} & 0 & 0 & e^{-2K_1-2K_2}\end{pmatrix}$$

Вес конфигурации равен произведению весов всех ребер:

$$\prod_x R(x)$$

Таким образом, модель Изинга является восьмивершинной моделью.

26.3.2 The Square of the Ising Model as a Vertex Model

Раскрасим поля решетки в шахматном порядке. Будем считать, что наша система распалась на две подрешетки - черную и белую. В центрах черных полей поместим частицы со спинами σ_i', а в центрах белых полей - частицы со спинами σ_i. При этом σ_i взаимодействуют между собой по диагонали, аналогично ведут себя и σ_i'.

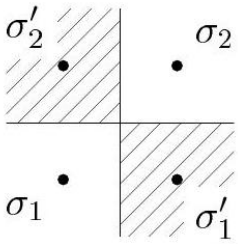


Рис. 3.24

Определим теперь вершинный вес. Каждый узел x окружен двумя черными и двумя белыми полями (рис. 3.24). Тогда

$$V_x = V\left(\sigma_1, \sigma_1', \sigma_2, \sigma_2'\right) = e^{K_1\sigma_1'\sigma_2' + K_2\sigma_1\sigma_2}$$

таК чТО

$$Z_{\text{Ising}}^2 = \sum_{\sigma}\sum_{\sigma'}\prod V_x$$

Вес вершины можно выразить через переменные на ребрах (рис. 3.25):

$$\mu = \sigma_1\sigma_2'; \quad \nu = \sigma_2\sigma_1'; \quad \alpha = \sigma_1\sigma_1'; \quad \beta = \sigma_2\sigma_2'$$

Откуда

$$\sigma_2 = (\mu\beta)\sigma_1; \quad \sigma_2 = (\nu\alpha)\sigma_1; \quad \sigma_2' = (\mu\alpha)\sigma_1'; \quad \sigma_2' = (\nu\beta)\sigma_1'.$$

Для совместности системы необходимо, чтобы было

$$\alpha\beta\mu\nu = 1$$

Наоборот, пусть переменные α, β, μ, ν удо-

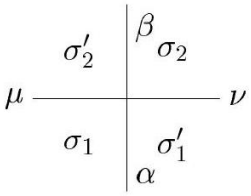


Рис. 3.25. влетворяют условию $\alpha\beta\mu\nu = 1$. Тогда если задать спин на какой-то одной (произвольной) грани и значения переменных на ребрах, то при помощи соотношений (3.42) все остальные спины определяются однозначно.

Таким образом, любому состоянию спинов на гранях соответствует одна конфигурация переменных на ребрах, в то время как каждой конфигурации $\{\alpha, \beta, \mu, \nu\}$ соответствуют два различных состояния граней, отличающиеся друг от друга переворотом всех спинов.

Локальные вершинные веса для такой модели приведены на рис. 3.26.

26.3.3 The Ice Model on a Square Lattice

Рассмотрим модель на квадратной решетке, в которой переменные на ребрах принимают два значения (+1 и -1), а ненулевыми являются

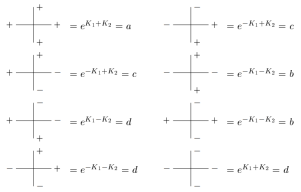
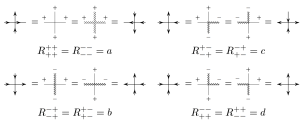


Рис. 3.26.

только шесть или восемь состояний вершин (вершинных весов). Значения вершинных весов обычно обозначаются a, b, c, d(см. рис. 3.27).



3.27

Мотивацией названия данной модели является представление модели как модели несуществующего в природе объекта - двумерного льда.

Рассмотрим квадратную решетку (см. рис. 3.28), в вершинах которой находятся атомы кислорода.

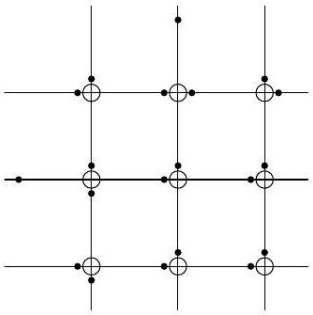


Рис. 3.28.

Водород находится на ребрах, но не в центре ребра, а вблизи одного из двух атомов кислорода. Стрелки на рис. 3.29 указывают направление смещения атомов водорода. На рис. 3.29 показано, кроме того, соответствие между расположениями атомов водорода и состояниями модели (одна из конфигураций). Состояния с $d \neq 0$ запрещены - валентность кислорода в них оказывается равной 0 или 4.

Так определенная модель называется шестивериинной моделью, или моделью льда. Если же вершинный вес $d \neq 0$, то модель носит название восьмивериинной.

В базисе $v_i \otimes v_j = \{+\otimes+, -\otimes+, +\otimes-, -\otimes-\}R$-матрица восьмивершинной модели имеет вид:

$$R^{\beta\nu}_{\alpha\mu} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & d \\ 0 & b & c & 0 \\ 0 & c & b & 0 \\ d & 0 & 0 & a \end{pmatrix}$$

Обобщением предыдущих рассмотрений являются вершинные модели, в которых α, β, μ, ν принимают n разных значений, а статсумма вычисляется аналогичным образом.

26.3.4 Yang–Baxter Equations

Рассмотрим вершинную модель общего вида. Введем для нее трансфер-матрицу T)рис. 3.23):

$$T^{\vec{\beta}}_{\vec{\alpha}} = T^{\beta_1 \dots \beta_n}_{\alpha_1 \dots \alpha_n} = R^{\beta_1\nu_2}_{\alpha_1\nu_1} R^{\beta_2\nu_3}_{\alpha_2\nu_2} \dots R^{\beta_n\nu_1}_{\alpha_n\nu_n}$$

Здесь по повторяющимся индексам (в данном случае это ν_i) производится суммирование. Как всегда, наша задача состоит в том, чтобы найти собственные векторы и собственные значения трансферматрицы.

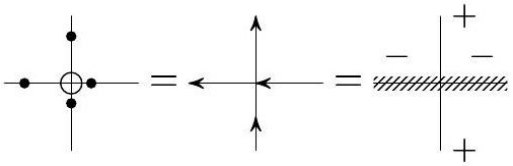


Рис. 3.29

	β_1	β_2	β_n
μ_1	μ_2		
α_1	α_2	α_n	

Рис. 3.30.

Попытаемся найти семейство матриц $\widetilde{T}$, коммутирующих с нашей трансфер-матрицей. Будем искать $\widetilde{T}$ в локальном виде, аналогичном виду T (рис. 3.30):

$$\widetilde{T}_{\vec{\alpha}}^{\vec{\beta}} = \widetilde{T}_{\alpha_1\ldots\alpha_n}^{\beta_1\ldots\beta_n} = \widetilde{R}_{\alpha_1\mu_1}^{\beta_1\mu_2}\widetilde{R}_{\alpha_2\mu_2}^{\beta_2\mu_3}\ldots\widetilde{R}_{\alpha_n\mu_n}^{\beta_n\mu_1}$$

Оператор $T\widetilde{T}$, как и оператор $\widetilde{T}T$, можно изобразить графически (рис. 3.31).

Удобно ввести матрицы S_α^β и $\widetilde{S}_\alpha^\beta$, определяемые через матричные элементы (рис. 3.32):

$$\left(S_\alpha^\beta\right)_{\mu_1\mu_2}^{\nu_1\nu_2} = \widetilde{R}_{\alpha\mu_1}^{\gamma\nu_1}R_{\gamma\mu_2}^{\beta\nu_2}, \quad \left(\widetilde{S}_\alpha^\beta\right)_{\mu_1\mu_2}^{\nu_1\nu_2} = R_{\alpha\mu_1}^{\gamma\nu_1}\widetilde{R}_{\gamma\mu_2}^{\beta\nu_2}$$

Тогда матрицы $T\widetilde{T}, \widetilde{T}T$ запишутся следующим образом:

$$T\widetilde{T} = \operatorname{Tr} S_{\alpha_1}^{\beta_1}S_{\alpha_2}^{\beta_2}\ldots S_{\alpha_n}^{\beta_n}, \quad \widetilde{T}T = \operatorname{Tr}\widetilde{S}_{\alpha_1}^{\beta_1}\widetilde{S}_{\alpha_2}^{\beta_2}\ldots\widetilde{S}_{\alpha_n}^{\beta_n}$$

Идея Бакстера состоит в том, что условие $T\widetilde{T} = \widetilde{T}T$ будет выполнено, если существует матрица M, такая что для любых α, β

$$S_\alpha^\beta = M\widetilde{S}_\alpha^\beta M^{-1}$$

или, что то же самое,

$$M\widetilde{S}_\alpha^\beta = S_\alpha^\beta M$$

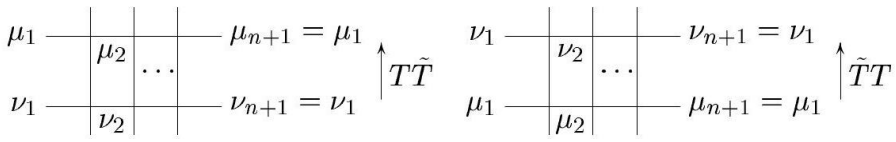


Рис. 3.31.

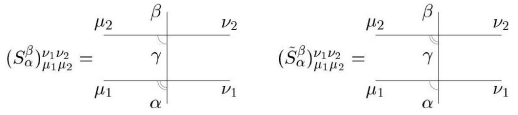


Рис. 3.32.

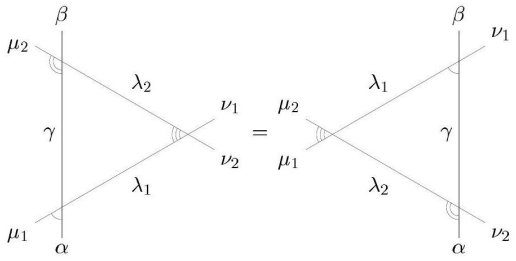


Рис. 3.33.

то равенство можно переписать в виде

$$\widetilde{R}_{\gamma\mu_2}^{\beta\lambda_2}R_{\alpha\mu_1}^{\gamma\lambda_1}M_{\lambda_1\lambda_2}^{\mu_1\mu_2} = M_{\mu_1\mu_2}^{\lambda_1\lambda_2}R_{\gamma\lambda_1}^{\beta\nu_1}\widetilde{R}_{\alpha\lambda_2}^{\gamma\nu_2}$$

Уравнения (3.45) называются уравнениями Янга-Бакстера (YB) или уравнениями треугольника. Графически их изображают как на рис. 3.33.

В системе (3.45) число уравнений определяется числом способов расстановки + и - на внешних концах. Получается система из 64 уравнений с 16 неизвестными. Неизвестными являются элементы матрицы M.

Замечание. Часто приходится рассматривать тензорное произведение вида $H_{j_1} \otimes H_{j_2} \otimes ... \otimes H_{j_n}$ нескольких копий пространства $H = (\mathbf{C})^2$, упорядоченных каким-то образом. В этом случае удобно обозначать через $R_{jk} (j \neq k)$ оператор, действующий на H_j и H_k как R, а на других пространствах - как тождественное отображение. Например, на произведении $H_1 \otimes H_2 \otimes H_3$ имеем

$$R^{12} = \sum_i a_i \otimes b_i \otimes \mathrm{id}, \quad R^{23} = \sum_i \mathrm{id} \otimes a_i \otimes b_i$$

если $R = \sum\limits_i a_i \otimes b_i$, где $a_i, b_i \in \mathrm{End}(V)$. Тогда уравнения ЯнгаБакстера можно переписать как

$$R^{23} \widetilde{R}^{13} M^{12} = M^{12} \widetilde{R}^{13} R^{23}$$

Действительно, отождествив, во-первых, пространства $H(\alpha), H(\beta), H(\gamma)$, во-вторых, пространства $H(\mu_1), H(\nu_1), H(\lambda_1)$, и, в-третьих, пространства $H(\mu_2), H(\nu_2), H(\lambda_2)$)то есть считая, что все пространства, отвечающие одной прямой, тождественны) мы получим (3.46).

26.3.5 Yang–Baxter Equations for the Ice Model

Большая часть дальнейшего материала так или иначе связана с уравнениями Янга-Бакстера. Поэтому разберем очень важный пример модель льда. Напомним, что в этой модели только шесть элементов R-матрицы отличны от нуля. Эти коэффициенты попарно равны и обозначаются a, b, c.

Предположим, что матрицы $R, \widetilde{R}$ и $M = \hat{R}$ имеют одинаковый вид, но соответствуют разным значениям параметров:

$$R \to a, b, c; \quad \widetilde{R} \to a', b', c'; \quad \hat{R} \to a'', b'', c''$$

Если числа a, b, c заданы, то a', b', c' и a'', b'', c'' находятся в нашем распоряжении. Поскольку уравнения однородны относительно $R, \widetilde{R}$ и $\hat{R}$, то остается только четыре параметра, подлежащих определению.

К счастью, возникает много упрощений. Во-первых, нетрудно заметить, что $R^{\beta\nu}_{\alpha\mu} \neq 0$, только если выполняется условие $\alpha + \mu = \beta + \nu$. То же самое справедливо по отношению к $\widetilde{R}$ и $\hat{R}$. Отсюда следует, что обе части уравнения Янга-Бакстера равны нулю, если не выполняется условие $\alpha + \mu_1 + \mu_2 = \beta + \nu_1 + \nu_2$. В результате остается только 20 уравнений. Кроме того, обращение знаков всех спинов не меняет $R, \widetilde{R}, \hat{R}$ и уравнения В. Поэтому эти 20 уравнений сводятся к 10 уравнениям.

Выписав эти десять уравнений, легко увидеть, что на самом деле четыре из них выполняются тождественно, а остальные образуют три пары эквивалентных уравнений.

Таким образом, в системе В останется только три уравнения. Первое из них имеет вид

$$ac'a'' = bc'b'' + ca'c''$$

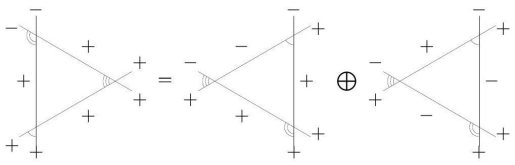


Рис. 3.34.

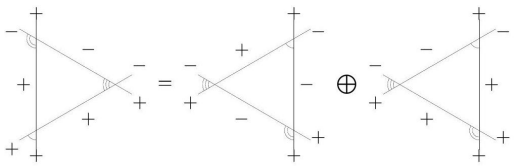


Рис. 3.35.

и соответствует расстановке + и -, показанной на рис. 3.34.

Второе уравнение YB имеет вид

$$ab'c'' = cc'b'' + ba'c''$$

и соответствует рис 3.35.

Третье уравнение имеет вид

$$cb'a'' = ca'b'' + bc'c''$$

и соответствует рис. 3.36.

Рассмотрим эти три уравнения как систему однородных линейных уравнений с неизвестными a'', b'', c''. Собственно говоря, нам не нужно находить матрицу оператора $\hat{R} = M$. Важно только знать, что такая существует.

Выпишем еще раз систему уравнений Янга-Бакстера:

$$\begin{cases} ac'a'' = bc'b'' + ca'c'' \\ ab'c'' = cc'b'' + ba'c'' \\ cb'a'' = ca'b'' + bc'c'' \end{cases}$$

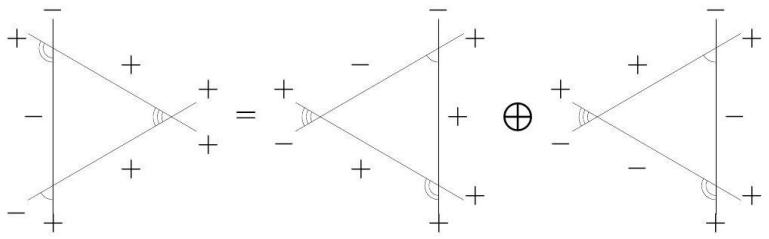


Рис. 3.36.

Ненулевое решение (3.47) существует, если определитель системы обращается в нуль. то условие эквивалентно равенству

$$\frac{a^2 + b^2 - c^2}{ab} = \frac{(a')^2 + (b')^2 - (c')^2}{a'b'}.$$

Рассматривая систему (3.47) как систему уравнений с неизвестными a', b', c', получаем аналогичное условие:

$$\frac{a^2 + b^2 - c^2}{ab} = \frac{(a'')^2 + (b'')^2 - (c'')^2}{a''b''}$$

Обозначим через $\Delta(a, b, c)$ величину $\frac{a^2+b^2-c^2}{ab}$. Тогда из (3.48) и (3.49) видно, что все наборы ненулевых троек a, b, c с фиксированным Δ, удовлетворяющих (3.47), лежат на конусе

$$x^2 + y^2 - z^2 = \Delta \cdot xy$$

Оказывается очень удобным выбрать на этом конусе такую параметризацию $\{\rho, u, \eta\}$, чтобы Δ не зависела от ρ и u:

$$\begin{cases} a = \rho \operatorname{sh}(\eta + u) \\ b = \rho \operatorname{sh} u, c = \rho \operatorname{sh} \eta \end{cases}$$

Тогда, как легко видеть, $\Delta = 2 \operatorname{ch} \eta$.

Параметр u называется спектральным параметром. Наличие нетривиального решения уравнений Янга-Бакстера означает коммутативность матриц T и $\widetilde{T}$. Отсюда мы делаем вывод, что эти две матрицы коммутируют тогда и только тогда, когда тройки $\{a, b, c\}$ и $\{a', b', c'\}$, соответствующие им, характеризуются одним и тем же значением параметра η (спектральный же параметр u и нормировочный ρ могут быть разными):

$$\begin{aligned} a &= \rho\,\mathrm{sh}(\eta+u), \qquad a' = \rho'\,\mathrm{sh}\,(\eta+u')\,,\\ b &= \rho\,\mathrm{sh}\,u, \qquad\quad\; b' = \rho'\,\mathrm{sh}\,u',\\ c &= \rho\,\mathrm{sh}\,\eta, \qquad\quad\; c' = \rho'\,\mathrm{sh}\,\eta. \end{aligned}$$

Кроме того, как видно из (3.49), тройку $\{a'', b'', c''\}$ можно запараметризовать аналогичным образом:

$$\begin{cases} a'' = \rho''\,\mathrm{sh}\,(\eta+u'') \\ b'' = \rho''\,\mathrm{sh}\,u'' \\ c'' = \rho''\,\mathrm{sh}\,\eta \end{cases}$$

Возникает вопрос: как связаны между собой спектральные параметры u, u', u'' матриц $R, \widetilde{R}, \hat{R}$?

Подставляя выражения (3.51) и (3.52) в первое из уравнений (3.47), приведем его к виду

$$\mathrm{sh}\,(u+u'+\eta) = \mathrm{sh}\,(u'+\eta)$$

Второе уравнение записывается в виде

$$\mathrm{sh}\,(u'-u) = \mathrm{sh}\,u''$$

а третье

$$\mathrm{sh}\,(u'-u'') = \mathrm{sh}\,u$$

Общее решение уравнений (3.53), (3.54) и (3.55) таково:

$$u' = u + u'' + 2\pi i k$$

где k - любое целое число. Но увеличение переменной u' на $2\pi i k$ не влияет на a, b, c; поэтому без потери общности можно принять

$$u' = u + u''$$

Таким образом, уравнения Янга-Бакстера принимают вид:

$$R^{12}(u)R^{13}\,(u')\,R^{23}\,(u'-u) = R^{23}\,(u'-u)\,R^{13}\,(u')\,R^{12}(u)$$

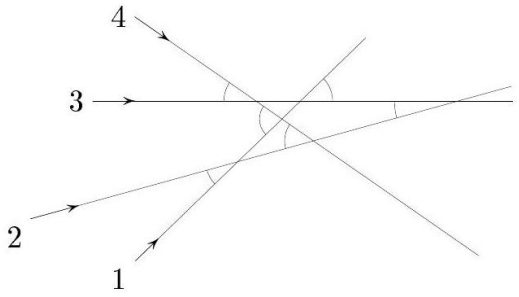


Рис. 3.37.

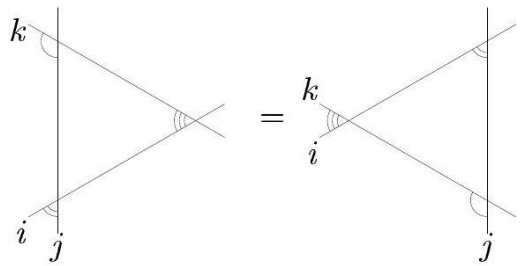


Рис. 3.38.

Если теперь рассмотреть нерегулярную решетку, образованную пересечением L прямых (рис. 3.37), то для такой решетки тоже можно определить вершинную модель. Пусть на ребрах решетки расположены спины $\alpha = 1, ..., N$. Занумеруем прямые и каждому пересечению сопоставим параметр u^{ij} и матрицу взаимодействия $R^{ij}\,(u^{ij})$. Будем считать, что матрицы R^{ij} удовлетворяют уравнениям Янга-Бакстера:

$$R^{ij}R^{kj}R^{ki} = R^{ki}R^{kj}R^{ij}$$

что также можно изобразить графически (рис. 3.38).

Оказывается, что статсумма такой модели Z-инвариантна, то есть не меняется при протаскивании прямых друг через друга (рис. 3.39).

Польза такой неоднородной модели была отмечена Бакстером, поскольку роль уравнения Янга-Бакстера становится особенно ясной в Z-инвариантной модели.

Подведем итог. Мы получили семейство коммутирующих между собой трансфер-матриц $T(u)$. У этого семейства имеется общая система собственных векторов. Остается найти собственные значения этих трансфер-матриц, то есть решить задачу на собственные значения

$$T(u)\psi = \Lambda(u)\psi$$

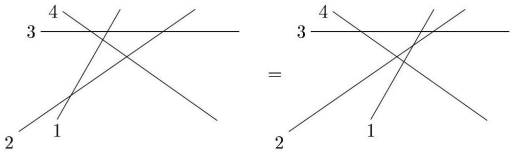


Рис. 3.39.

Можно действовать одним из следующих способов:

1. Координатный анзатц Бете;
2. Алгебраический анзатц Бете;
3. Подход Бакстера, основанный на аналитических свойствах собственных значений $T(u)$ и так называемом Q-операторе.

Далее будут продемонстрированы все эти методы нахождения собственных значений трансфер-матриц.

26.3.6 Connection of the Ice Model's Transfer Matrix with 1D Quantum XXZ Chain's Hamiltonian

Рассмотрим так называемую XXZ-модель. Она является частным случаем модели XYZ - простейшей модели, адекватно описывающей одномерный магнетик, то есть систему на одномерной решетке, в каждом узле которой расположен спин $\vec{\sigma}_k$, взаимодействующий с ближайшими соседями. XYZ-модель обладает гамильтонианом, который может быть записан следующим образом.

Пусть H - двумерное пространство, натянутое на векторы $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$. Пусть также на H действуют спиновые матрицы Паули, записанные в этом базисе:

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$
$$\sigma^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Конфигурационное пространство цепочки XXZ можно представить в виде тензорного произведения нескольких копий V_k пространства V, где пространство V_k соответствует k-ому спину. В этом случае мы будем обозначать через $\sigma_k^\alpha (\alpha = x, y, z)$ спиновые операторы в V_k. Будем также считать, что на остальных пространствах они действуют как тождественные операторы.

Гамильтониан XYZ-модели в терминах так введенных операторов имеет следующий вид:

$$H_{XYZ} = \sum_k \left(J_x \sigma_k^x \sigma_{k+1}^x + J_y \sigma_k^y \sigma_{k+1}^y + J_z \sigma_k^z \sigma_{k+1}^z \right)$$

Здесь k нумерует спины в цепочке. В случаях $J_x = J_y = J_z$ и $J_x = J_y \neq J_z$ ее называют XXX- и XXZ-моделью соответственно.

Очень часто для упрощения записи гамильтониан XXZ записывают в виде

$$H_{XXZ} = \sum_k \frac{1}{2\,\mathrm{sh}(\eta)} \left(\sigma_k^x \sigma_{k+1}^x + \sigma_k^y \sigma_{k+1}^y + \mathrm{ch}(\eta) \sigma_k^z \sigma_{k+1}^z . \right)$$

Параметр η описывает анизотропию взаимодействия в (x, y, z) пространстве.

Существует связь между моделями льда и XXZ. Именно, как мы сейчас покажем, логарифмическая производная трансфер-матрицы модели льда в нуле, $T^{-1}(0)\dot{T}(0)$, отличается от гамильтониана XXZцепочки, состоящей из N спинов с периодическими граничными условиями, лишь на слагаемое, кратное единичной матрице. Периодичность граничных условий означает, что первый спин отождествляется с $(N+1) - \mathrm{M}$.

Трансфер-матрицу модели льда можно записать следующим образом:

$$T(u) = \mathrm{Tr}_0 \, R_{01}(u) R_{02} ... R_{0N},$$

где R_{0k} действует на тензорном произведении $V_0 \otimes V_k$, где V_0 - вспомогательное пространство, а след берется по этому вспомогательному пространству (см. также рис. 3.40).

Нетрудно проверить, что в базисе $\{+\otimes+, -\otimes+, +\otimes-, -\otimes-\}$ R-матрицу можно выразить через матрицы Паули:

$$R_{\alpha\mu}^{\beta\nu}(u) = \begin{pmatrix} w_0 + w_1\sigma^z & c\sigma^- \\ c\sigma^+ & w_0 - w_1\sigma^z \end{pmatrix}$$

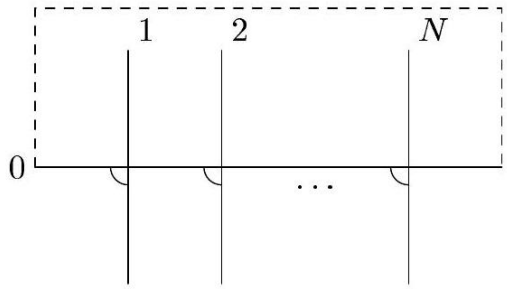


Рис. 3.40.

где $w_0 = \frac{a+b}{2}, w_1 = \frac{a-b}{2}$.

Учитывая параметризацию, введенную в прошлой лекции, легко получаем:

$$R_{\alpha\mu}^{\beta\nu}(0) = \mathrm{sh}\,\eta \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathrm{sh}\,\eta \delta_\alpha^\nu \delta_\mu^\beta$$

(нормировочный множитель ρ мы положили равным единице). Последний оператор базис $\{+\otimes+, +\otimes-, -\otimes+, -\otimes-\}$ переводит в базис $\{+\otimes+, -\otimes+, +\otimes-, -\otimes-\}$ и, следовательно, просто меняет местами векторы в тензорном произведении: $v \otimes w \to w \otimes v$.

Поэтому трансфер-матрица $T(u)$ в нуле есть просто оператор сдвига $T_{\alpha_1 ... \alpha_N}^{\beta_1 ... \beta_N}(0) = (\mathrm{sh}\,\eta)^N \delta_{\alpha_1}^{\beta_2} \delta_{\alpha_2}^{\beta_3} ... \delta_{\alpha_N}^{\beta_1}$. Этот оператор действует следущим образом:

$$T(0) : v_{\alpha_1} \otimes v_{\alpha_2} \otimes ... \otimes v_{\alpha_N} \to v_{\alpha_N} \otimes v_{\alpha_1} \otimes ... \otimes v_{\alpha_{N-1}}$$

Теперь нетрудно найти обратный оператор T^{-1}.

$$\left(T^{\beta_1\ldots\beta_N}_{\alpha_1\ldots\alpha_N}(0)\right)^{-1} = (\operatorname{sh}\eta)^{-N}\delta^{\beta_n}_{\alpha_1}\delta^{\beta_1}_{\alpha_2}\ldots\delta^{\beta_{N-1}}_{\alpha_N}$$

На следующем шаге продифференцируем трансфер-матрицу $T(u)$ по u и возьмем получившуюся производную в нуле. Как и раньше,

$$\frac{d}{du}T^{\beta_1,\ldots,\beta_N}_{\alpha_1,\ldots,\alpha_N}(0) = (\operatorname{sh}\eta)^N\sum_{i=1}^{N}\delta^{\beta_2}_{\alpha_1}\ldots\delta^{\beta_{i-1}}_{\alpha_{i-2}}\dot{R}^{\beta_i\beta_{i+1}}_{\alpha_{i-1}\alpha_i}\delta^{\beta_{i+2}}_{\alpha_{i+1}}\ldots\delta^{\beta_1}_{\alpha_N}$$

Производная от R-матрицы с учетом выражения для нее находится элементарно. Взяв же ее значение в нуле, получим

$$\dot{R}(0) = \begin{pmatrix} -\operatorname{ch}\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\operatorname{ch}\eta \end{pmatrix}$$

Суммируя все перечисленное, мы приходим к следующему выражению для логарифмической производной трансфер-матрицы модели льда, взятой в нуле:

$$\left(T^{-1}(0)\dot{T}(0)\right)^{\beta_1\ldots\beta_N}_{\alpha_1\ldots\alpha_N} = \sum_{i=1}^{N}\left(R^{-1}(0)\dot{R}(0)\right)^{\beta_i\beta_{i+1}}_{\alpha_i\alpha_{i+1}}$$

Нетрудно убедиться, что выражение под знаком суммы есть соответствующий матричный элемент оператора

$$\frac{1}{2\operatorname{sh}\eta}\left(\sigma^x_i\sigma^x_{i+1} + \sigma^y_i\sigma^y_{i+1} + \frac{\operatorname{ch}\eta}{2}\left(I_iI_{i+1} + \sigma^z_i\sigma^z_{i+1}\right)\right)$$

где I_k - тождественный оператор, действующий на V_k.

В результате мы видим, что с точностью до аддитивного слагаемого, пропорционального единичной матрице,

$$T^{-1}(0)\dot{T}(0) = H_{XXZ}$$

Замечание. Попутно мы получили, что для любого u трансферматрица $T(u)$ коммутирует с гамильтонианом H_{XXZ} (это очевидно, поскольку трансфер-матрицы образуют коммутирующее семейство). Следовательно, задача о нахождении собственных векторов гамильтониана H_{XXZ} эквивалентна задаче о нахождении собственных векторов семейства трансфер-матриц модели льда. В этом смысле имеется соответствие между классической двумерной задачей статистической физики и квантовой одномерной задачей. На самом деле имеется общий принцип, устанавливающий эквивалентность между d-мерными классическими решеточными моделями и $(d-1)$-мерными квантовыми решеточными моделями при нулевой температуре.

26.4 Bete-ansatz

26.4.1 Coordinate Bete-ansatz

Рассмотрим гамильтониан одномерной квантовой цепочки Гейзенберга XXZ со спином $s = \frac{1}{2}$ в каждом узле:

$$H_{xxz} = J\sum_{x=1}^{N-1}\left(\sigma^+_x\sigma^-_{x+1} + \sigma^-_x\sigma^+_{x+1} + \frac{\Delta}{2}\sigma^z_x\sigma^z_{x+1}\right).$$

Вместо параметра Δ иногда удобно использовать другой параметр η, связанный с Δ соотношением

$$\Delta = \cos 2\eta$$

Наложим цилиндрические граничные условия, то есть будем считать, что N-й и первый спины взаимодействуют друг с другом. В гамильтониане это можно учесть формально, вводя дополнительный $(N+1)$-ый спин и отождествляя его с первым.

Конфигурационное пространство цепочки можно представить в виде прямой суммы

$$V = V_1 \oplus V_2 \oplus ... \oplus V_N$$

где через V_i обозначено конфигурационное пространство изолированного i-го спина.

В каждом V_i рассмотрим базис, в котором σ^z диагональна. Обозначим символами $|\uparrow\rangle$ и $|\downarrow\rangle$ векторы, отвечающие собственным значениям $\sigma^z = +1$ и $\sigma^z = -1$:

$$\sigma^z|\uparrow\rangle = +|\uparrow\rangle, \quad \sigma^z|\downarrow\rangle = -|\downarrow\rangle$$

Для определенности положим $J = -1$. Тогда вектору

$$\psi_0 = |\uparrow\uparrow ... \uparrow\rangle$$

соответствует минимум энергии $E = -\frac{N}{2}\cos 2\eta$. Будем отсчитывать энергию от этого наименьшего уровня, то есть сделаем замену

$$H_{xxz} \to H_{xxz} - E$$

Гамильтониан принимает вид

$$H_{xxz} = -\sum_{x=1}^{N}\left(\sigma_x^+\sigma_{x+1}^- + \sigma_x^-\sigma_{x+1}^+ + \frac{\Delta}{2}\left(\sigma_x^z\sigma_{x+1}^z - 1\right)\right)$$

Введем оператор суммарного спина $S^z = \frac{1}{2}\sum\limits_{n=1}^{N}\sigma_n^z$.

Легко проверить, что $[H, S^z] = 0$. Поэтому существует система векторов, собственных и для H_{xxz}, и для S^z.

Для нахождения собственных значений и собственных векторов гамильтониана H_{xxz} мы используем координатный анзатц Бете.

Случай одного перевернутого спина.

Пусть $|x\rangle = \sigma_x^-\psi_0, x = 1, ..., N$. Рассмотрим пространство, порожденное этими векторами. Очевидно, что

$$H|x\rangle = -|x+1\rangle - |x-1\rangle + 2\Delta|x\rangle$$

Пусть

$$\Phi = \sum_{x=1}^{N} a(x)|x\rangle$$

Мы хотим найти такие Φ, что $H\Phi = \varepsilon\Phi$. Используя (3.58), получим систему уравнений:

$$-a(x+1) - a(x-1) + 2\Delta a(x) = \varepsilon a(x)$$

Кроме того, в силу периодичности граничных условий,

$$a(N+1) = a(1)$$

Будем искать решение в виде

$$a(x) = e^{2ikx}$$

Подставляя (3.62) в (3.60), получаем

$$\varepsilon = 2(\Delta - \cos 2k) = 2(\cos 2\eta - \cos 2k),$$

а из (3.61) следует ограничение на k:

$$e^{2ikN} = 1$$

Из последнего равенства мы видим, что

$$k = \frac{\pi n}{N}, \quad n = 0, ..., N-1$$

Таким образом, мы получаем N собственных векторов.

Найденное нами решение называется одночастичным и описывает возбуждение системы, соответствующее одной квазичастице.

Случай двух перевернутых спинов.

Пусть $|x, y\rangle = \sigma_y^- \sigma_x^- \psi_0, x < y$.

Это подпространство векторов со спином $\frac{N}{2} - 2$. Пусть

$$\Phi = \sum_{x,y=1}^{N} a(x, y)|x, y\rangle, \quad x < y$$

Аналогично предыдущему случаю, получаем систему

$$\begin{aligned} &a(x-1, y) + a(x+1, y) + a(x, y-1) + a(x, y+1) = \\ &= (4\Delta - \varepsilon)a(x, y), \quad x < y - 1 \\ &a(x-1, x+1) + a(x, x+2) = (2\Delta - \varepsilon)a(x, x+1), \quad x = y - 1 \end{aligned}$$

Второе уравнение нельзя получить из первого формальной подстановкой $x = y - 1$, потому что не определены $a(x, x)$. Нам все же хотелось бы распространить область применимости первого уравнения и на случай $x = y - 1$. Это можно сделать, если выполнены следующие равенства:

$$a(x, x) + a(x+1, x+1) = 2\Delta a(x, x+1), \quad 0 \leqslant x \leqslant N.$$

Таким образом, мы получаем систему уравнений:

$$\begin{gathered} a(x-1, y) + a(x+1, y) + a(x, y-1) + a(x, y+1) = \\ = (4\Delta - \varepsilon)a(x, y), \quad x < y - 1, \\ a(x, x) + a(x+1, x+1) = 2\Delta a(x, x+1), \quad 0 \leqslant x \leqslant N. \end{gathered}$$

Ищем ее решение в виде

$$a(x, y) = e^{2ik_1 x + 2ik_2 y}$$

Подставляя последнее выражение в (3.66), получаем

$$\varepsilon = 2\left(\cos 2\eta - \cos 2k_1\right) + 2\left(\cos 2\eta - \cos 2k_2\right).$$

Заметим, что найденное значение энергии симметрично относительно замены $k_1 \leftrightarrow k_2$. Следовательно, функция $e^{2ik_2 x + 2ik_1 y}$ тоже будет решением (3.66) с таким же собственным значением. Совершенно очевидная идея состоит в том, чтобы обобщить решение (3.67) и попробовать линейную комбинацию

$$a(x, y) = A_{12} e^{2ik_1 x + 2ik_2 y} + A_{21} e^{2ik_2 x + 2ik_1 y},$$

где коэффициенты A_{12}, A_{21}, вообще говоря, зависят от k_1, k_2 и не зависят от x, y. Подставив (3.68) в (3.65), вводя функцию сдвига $\psi(k_1, k_2)$, связывающую коэффициенты A_{12} и A_{21} соотношением

$$A_{12} = e^{\psi(k_1, k_2)} A_{21}$$

после простых преобразований получим

$$e^{\psi(k_1,k_2)} = -\frac{1-2\Delta e^{2ik_1}+e^{2ik_1+2ik_2}}{1-2\Delta e^{2ik_2}+e^{2ik_1+2ik_2}}.$$

Функцию $\psi(k_1,k_2)$ естественно продолжить нечетным образом, то есть считать $\psi(k_1,k_2) = -\psi(k_2,k_1)$. Как и в предыдущем случае, теперь нужно учесть условие периодичности, которое имеет вид

$$a(x,N+1) = a(1,x)$$

Действительно, поскольку $y > x$, вектор $|x,N+1\rangle$ совпадает с вектором $|0,x\rangle$. Следовательно, и коэффициенты при этих векторах должны совпадать.

Подставляя (3.68) в условие периодичности, получаем

$$\begin{cases} e^{2ik_1N} = e^{\psi(k_1,k_2)} \\ e^{2ik_2N} = e^{\psi(k_2,k_1)} \end{cases}$$

или, учитывая (3.69),

$$\begin{cases} e^{2ik_1N} = -\dfrac{1-2\Delta e^{2ik_1}+e^{2ik_1+2ik_2}}{1-2\Delta e^{2ik_2}+e^{2ik_1+2ik_2}} \\ e^{2ik_2N} = -\dfrac{1-2\Delta e^{2ik_2}+e^{2ik_1+2ik_2}}{1-2\Delta e^{2ik_1}+e^{2ik_1+2ik_2}} \end{cases}$$

Решив (3.71), мы из (3.69) находим функцию $\psi(k_1,k_2)$. Затем из (3.68) определяем $a(x,y)$, выбрав, например, следующую нормировку коэффициентов A_{12} и A_{21}:

$$\begin{cases} A_{12} = e^{\frac{1}{2}\psi(k_1,k_2)} \\ A_{21} = e^{\frac{1}{2}\psi(k_2,k_1)} \end{cases}$$

Затем из (3.63) определяется вектор Φ.

Случай n перевернутых спинов.

Абсолютно аналогично случаям одного и двух перевернутых спинов ищем собственный вектор в виде

$$\Psi = \sum_{x_1,\ldots,x_n=1}^{N} a(x_1,\ldots,x_n)\,|x_1,\ldots,x_n\rangle\,, \quad x_1 < x_2 < \ldots < x_n$$

Уравнение $H\Psi = \varepsilon\Psi$ эквивалентно системе

$$\begin{aligned} a(x_1 &-1,\ldots,x_n) + a(x_1+1,\ldots,x_n) + \ldots + \\ &+ a(x_1,\ldots,x_m-1,\ldots,x_n) + \\ &+ a(x_1,\ldots,x_m+1,\ldots,x_n) + \ldots + \\ &+ a(x_1,\ldots,x_n+1) = (2n\Delta-\varepsilon)a(x_1,\ldots,x_n)\,, \end{aligned}$$

где разность $x_{i+1}-x_i > 1$. Если же мы распространим область применимости (3.73) на область $x_i - x_{i-1} = 1$, то необходимо дополнить систему (3.73) уравнениями

$$\begin{aligned} &a(x_1,\ldots,x_\alpha,x_\alpha,\ldots,x_n) + a(x_1,\ldots,x_\alpha+1,x_\alpha+1,\ldots,x_n) = \\ &\quad = 2\Delta a(x_1,\ldots,x_\alpha,x_\alpha+1,\ldots,x_n)\,. \end{aligned}$$

Будем искать решение в виде суперпозиции плоских волн:

$$a(x_1,\ldots,x_n) = A(k_1,\ldots,k_n)\,e^{2i(x_1k_1+\ldots+x_nk_n)}.$$

Из (3.73) и (3.74) следует, что (3.75) является решением в области $x_1 < x_2-1, x_2 < x_3-1,\ldots$, причем энергия равна

$$\varepsilon = 2\sum_{k=1}^{n}\left(\Delta - \cos 2k_i\right)$$

Решение при произвольных x_i ищем в виде

$$a\left(x_1, ..., x_n\right) = \sum_{P} A_{p_1,...,p_n} e^{2ik_{p_1}x_1 + ... + 2ik_{p_n}x_n}$$

где суммирование распространяется на все n !перестановок $P = \{p_1, ..., p_n\}$ целых чисел $1, ..., n$.

Бете предположил, что коэффициенты A не зависят от x_i и, вообще говоря, зависят от k_i. Подстановка (3.77), в которой коэффициенты A удовлетворяют гипотезе Бете, называется анзатцем Бете.

Как и раньше, зададим функции $\psi_{\alpha,\beta} = \psi\left(k_\alpha, k_\beta\right)$ формулой

$$A_{p_1,...,p_\alpha,...,p_\beta,...,p_n} = e^{\psi_{p_\alpha,p_\beta}} A_{p_1,...,p_\beta,...,p_\alpha,...,p_n}$$

Например,

$$\begin{aligned}
A_{1,2,3,...,n-1,n} &= e^{\psi_{1,2}} A_{2,1,3,...,n-1,n},\\
A_{2,3,1,...,n-1,n} &= e^{\psi_{3,1}} A_{2,1,3,...,n-1,n},\\
A_{3,2,1,...,n-1,n} &= e^{\psi_{3,1}} A_{1,2,3,...,n-1,n},\\
A_{1,2,3,...,n,n-1} &= e^{\psi_{n,n-1}} A_{1,2,3,...,n-1,n}.
\end{aligned}$$

Используя определение $\psi_{\alpha,\beta}$, введем нормировку коэффициентов $A_{p_1,p_2,...,p_n}$:

$$A_{p_1,...,p_n} = \exp\left(\frac{1}{2}\sum_{\alpha<\beta}\psi_{p_\alpha,p_\beta}\right)$$

Подставив (3.77) в (3.74), учитывая (3.78) и приравнивая коэффициенты при линейно независимых экспонентах, получаем соотношения, аналогичные (3.69):

$$e^{\psi(k_i,k_j)} = -\frac{1 - 2\Delta e^{2ik_i} + e^{2ik_i+2ik_j}}{1 - 2\Delta e^{2ik_j} + e^{2ik_i+2ik_j}}, \quad k_i < k_j$$

Учитывая условие периодичности, которое в этом случае выглядит как

$$a\left(x_1, x_2, ..., x_{n-1}, N\right) = a\left(1, x_1, x_2, ..., x_{n-1}\right),$$

где $1 < x_1 < x_2 < ... < x_{n-1} < N$, и приравнивая опять коэффициенты при линейно независимых функциях, получаем соотношения, аналогичные (3.71):

$$\exp\left(2ik_jN\right) = \exp\left(\sum_{\alpha=1,\alpha\neq j}^{N}\psi\left(k_\alpha, k_j\right)\right)$$

то есть должна существовать такая последовательность целых чисел $\{I_\alpha\}$, чТ

$$2Nk_\alpha = 2\pi I_\alpha + \sum_{\beta}\psi_{\alpha\beta}, \quad 1 \leqslant \alpha \leqslant N$$

Система (3.80) является системой уравнений для определения наборов $\{k_\alpha\}$. Собственные значения гамильтониана находятся подстановКОй этих $\{k_\alpha\}$ в (3.76).

Будем считать, что $0 \leqslant \operatorname{Re} k_\alpha \leqslant \pi, -\pi \leqslant \operatorname{Im}\psi_{\alpha\beta} \leqslant \pi$. Введем следующую параметризацию:

$$\operatorname{ctg} k_\alpha = \operatorname{ctg}\eta \cdot \operatorname{th} u_\alpha$$

или, что то же самое,

$$e^{2ik_\alpha} = \frac{e^{ik_\alpha}}{e^{-ik_\alpha}} = \frac{\operatorname{ctg} k_\alpha + i}{\operatorname{ctg} k_\alpha - i} = \frac{\operatorname{sh}(u_\alpha + i\eta)}{\operatorname{sh}(u_\alpha - i\eta)}.$$

Тогда из (3.79) получаем:

$$e^{\psi(k_\alpha, k_\beta)} = \frac{\operatorname{sh}(u_\alpha - u_\beta + 2i\eta)}{\operatorname{sh}(u_\alpha - u_\beta - 2i\eta)}.$$

Тогда систему уравнений для определения возможных значений наборов $\{k_\alpha\}$ можно переписать следующим образом:

$$\left[\frac{\operatorname{sh}(u_\alpha + i\eta)}{\operatorname{sh}(u_\alpha - i\eta)}\right]^N = \prod_\beta \frac{\operatorname{sh}(u_\alpha - u_\beta + 2i\eta)}{\operatorname{sh}(u_\alpha - u_\beta - 2i\eta)}.$$

Эта система имеет ненулевые решения в выделенной нами области значений k_α.

Таким образом, нам удалось сшить решения системы (3.73), полученные в разных физических областях (N !областей вида $x_{p_1} < x_{p_2} < < ... < x_{p_N}$). То обстоятельство, что это можно сделать, по сути дела нетривиально. Происходит как бы маленькое чудо. Оно и называется координатным анзатцем Бете.

26.4.2 Algebraic Bete-ansatz

Продолжим рассмотрение задачи о диагонализации трансфер-матрицы $T(u)$ шестивершинной модели. Бакстером был предложен очень красивый способ нахождения собственных значений и собственных векторов $T(u)$, который, к тому же, может быть с успехом применен и к более общей модели - восьмивершинной. Он носит название алгебраического анзатца Бете и приводит к тем же самым уравнениям, что и координатный, но путем гораздо меньших вычислений.

Для начала дадим определение оператора монодромии $L(u)$. Это есть матричное произведение

$$L(u) = R_{01}(u)R_{02}(u)...R_{0N}(u)$$

причем в произведении участвуют только индексы, отвечающие вспомогательному пространству «0», а по индексам, отвечающим пространствам $1, ..., N$, подразумевается тензорное произведение. Графически это изображено на рис. 3.41.

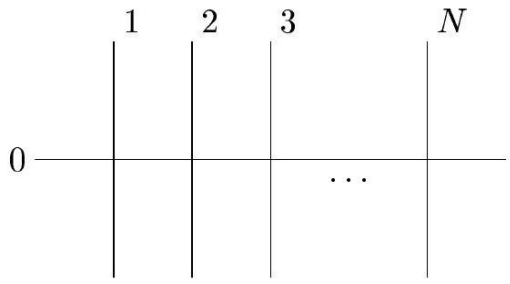


Рис. 3.41.

Оператор $L(u)$ может быть записан в виде матрицы 2×2, элементы которой маркируются индексами, соответствующими вспомогательному пространству:

$$L(u) = \begin{pmatrix} L_+^+(u) & L_+^-(u) \\ L_-^+(u) & L_-^-(u) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A(u) & B(u) \\ C(u) & D(u) \end{pmatrix}.$$

Матричные элементы $A(u), B(u), C(u), D(u)$ суть матрицы размера $2^N \times 2^N$. Из определения трансфер-матрицы модели льда следует, что

$$T(u) = \operatorname{Tr}_0 L(u) = A(u) + D(u),$$

где след берется только по вспомогательному пространству.

Матрица монодромии удовлетворяет уравнению Янга-Бакстера:

$$R_{12}(u-v)\overset{1}{L}(u)\overset{2}{L}(v) = \overset{1}{L}(v)\overset{2}{L}(u)R_{12}(u-v)$$

Справедливость этого уравнения легче всего установить, если представить его в графическом виде. Произведение $\overset{1}{L}(u)\overset{2}{L}(v)$ изображено на рис. 3.42.

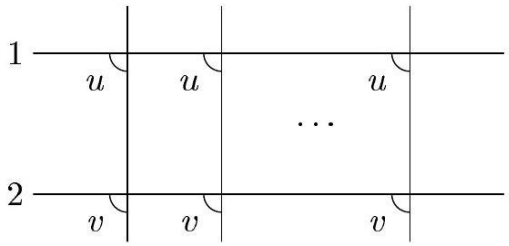
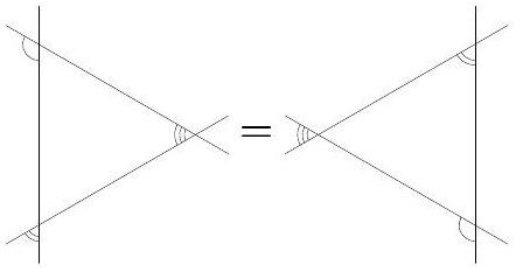


Рис. 3.42.

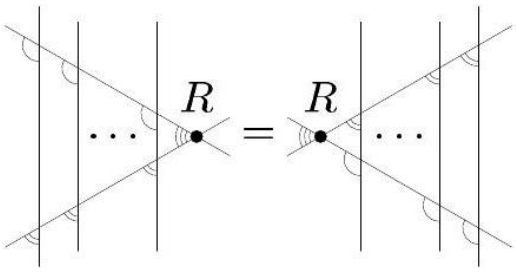
В символической форме рис. 3.42 представляет из себя матричное произведение (в базисе $\{+\otimes+,+\otimes-,-\otimes+,-\otimes-\}$):

$$L(u)\otimes L(v) = \begin{pmatrix} L(u)A(v) & L(u)B(v) \\ L(u)C(v) & L(u)D(v) \end{pmatrix} =$$
$$= \begin{pmatrix} A(u)A(v) & B(u)A(v) & A(u)B(v) & B(u)B(v) \\ C(u)A(v) & D(u)A(v) & C(u)B(v) & D(u)B(v) \\ A(u)C(v) & B(u)C(v) & A(u)D(v) & B(u)D(v) \\ C(u)C(v) & D(u)C(v) & C(u)D(v) & D(u)D(v) \end{pmatrix}$$

Тогда уравнение Янга-Бакстера (3.81) можно графически представить на рис. 3.43а.



а)



б)

Рис. 3.43.

Из этого графического представления хорошо видно, что равенство (3.81) получается N-кратным применением уравнения ЯнгаБакстера для R-матрицы (см. рис. 3.43б).

Перейдем теперь к непосредственному изложению алгебраического анзатца Бете. Его сердцем являются коммутационные соотношения между блочными элементами матрицы монодромии $L(u)$:

$$L(u) = \begin{pmatrix} A(u) & B(u) \\ C(u) & D(u) \end{pmatrix}$$

получающиеся из уравнения Янга-Бакстера, а также нильпотентность матрицы σ^+.

Выпишем явно те коммутационные соотношения между $A(u)$, $B(u), C(u), D(u)$, которые понадобятся нам в дальнейшем:

$$\begin{cases} [B(u), B(v)] = 0, \\ b(v-u)A(u)B(v) = a(v-u)B(v)A(u) - c(v-u)B(u)A(v), \\ b(u-v)D(u)B(v) = a(u-v)B(v)D(u) - c(u-v)B(u)D(v). \end{cases}$$

Здесь мы используем обычную параметризацию

$$a(u) = \mathrm{sh}(\eta - u), \quad b(u) = \mathrm{sh}\, u, \quad c(u) = \mathrm{sh}\, \eta.$$

Заметим, что из явного вида $b(u)$ следует, что $b(u-v) = -b(v-u)$.

Перейдем теперь к построению специального состояния - порождающего вектора в пространстве $(\mathbb{C}^2)^N$ - пространстве состояний квантовой системы N спинов. Перепишем локальную R-матрицу в виде

$$R = \begin{pmatrix} \frac{a+b}{2} + \frac{a-b}{2}\sigma^z & c\sigma^- \\ c\sigma^+ & \frac{a+b}{2} - \frac{a-b}{2}\sigma^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha(u) & \beta \\ \gamma & \delta(u) \end{pmatrix}.$$

(Подчеркнем, что β и γ не зависят от спектрального параметра.)

Тогда в локальном пространстве n, как легко видеть, существует вектор

$$e_n = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

такой, что матрица R_{0n} действует на него следующим образом:

$$R_{0n}e_n = \begin{pmatrix} a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} & c\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ 0 & b\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$

Назовем вектор e_n локальным вакуумом. Он зануляет левый нижний элемент матрицы $R_{0n}(u)$ и при всех u является собственным вектором для диагональных элементов. Здесь существенна нильпотентность матрицы σ^+, поскольку только для нильпотентной матрицы всегда существует вектор, действуя ею на который, мы получаем нуль.

Построим теперь вектор ψ_0, который есть тензорное произведение N двумерных векторов:

$$\psi_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes ... \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Действуя на него матрицей монодромии $L(u)$, получаем

$$L(u)\psi_0 = \begin{pmatrix} a^N\psi_0 & * \\ 0 & b^N\psi_0 \end{pmatrix},$$

где звездочкой обозначены не интересующие нас матричные элементы. Последнее выражение следует из правила умножения треугольных матриц.

Для наглядности, в качестве примера, рассмотрим случай $N = 2$. Перемножая матрицы R_{01} и R_{02}, получаем

$$R_{01}R_{02} = \begin{pmatrix} \alpha_1(u) & \beta_1 \\ \gamma_1 & \delta_1(u) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha_2(u) & \beta_2 \\ \gamma_2 & \delta_2(u) \end{pmatrix} = \\ = \begin{pmatrix} \alpha_1\alpha_2 + \beta_1\gamma_2 & \alpha_1\beta_2 + \beta_1\delta_2 \\ \gamma_1\alpha_2 + \delta_1\gamma_2 & \gamma_1\beta_2 + \delta_1\delta_2 \end{pmatrix}.$$

Действуя получившейся матрицей на вектор

$$\psi_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

приходим к желаемому результату:

$$(R_{01}R_{02})\,\psi_0 = \begin{pmatrix} a^2(u)\psi_0 & * \\ 0 & b^2(u)\psi_0 \end{pmatrix}$$

Опять вернемся к случаю произвольного N. Построенное состояние ψ_0 будем называть порождающим вектором. Полученные соотношения

$$\begin{cases} A(u)\psi_0 = a^N(u)\psi_0, \\ D(u)\psi_0 = b^N(u)\psi_0 \\ C(u)\psi_0 = 0 \end{cases}$$

мы используем для нахождения собственных значений и собственных векторов оператора $A(u) + D(u)$, то есть трансфер-матрицы $T(u)$.

Будем искать собственные векторы $T(u)$ в виде

$$\Phi\left(v_1, ..., v_n\right) = B\left(v_1\right) B\left(v_2\right) ... B\left(v_n\right) \psi_0$$

С помощью соотношений (3.82) мы можем преобразовать выражение

$$(A(u) + D(u))B\left(v_1\right) B\left(v_2\right) ... B\left(v_n\right) \psi_0,$$

пронося $A(u)$ и $D(u)$ через $B\left(v_l\right)$ к ψ_0.

Покажем, что

$$\begin{aligned} &(A(u) + D(u))B\left(v_1\right) ... B\left(v_2\right) \psi_0 = \\ &\quad = \left[a^N(u) \cdot \prod_{i=1}^{n} \frac{\operatorname{sh}\left(\eta + u - v_i\right)}{\operatorname{sh}\left(v_i - u\right)} + b^N(u) \prod_{i=1}^{n} \frac{\operatorname{sh}\left(\eta + v_i - u\right)}{\operatorname{sh}\left(u - v_i\right)}\right] \times \\ &\quad \times B\left(v_1\right) ... B\left(v_n\right) \psi_0 + ..., \end{aligned}$$

где многоточие обозначает n нежелательных слагаемых вида

$$\Lambda_j \cdot B(u) \prod_{\substack{l=1 \\ l \neq j}}^{n} B\left(u_l\right) \psi_0, \quad j = 1, ..., n$$

где Λ_j - числовые коэффициенты, которые мы сейчас вычислим.

Перепишем нужные нам перестановочные соотношения в виде

$$\begin{aligned} A(u)B(v) &= \frac{a(v-u)}{b(v-u)} B(v)A(u) - \frac{c(v-u)}{b(v-u)} B(u)A(v) \\ D(u)B(v) &= \frac{a(u-v)}{b(u-v)} B(v)D(u) - \frac{c(u-v)}{b(u-v)} B(u)D(v) \end{aligned}$$

Если теперь при протаскивании $A(u)$ и $D(u)$ через $B\left(v_l\right)$ мы будем учитывать только первые слагаемые в правых частях формул (3.87), то в результате мы немедленно заключаем, что коэффициент при $B\left(v_1\right) B\left(v_2\right) ... B\left(v_n\right) \psi_0$ дается выражением

$$a^N(u) \prod_{i=1}^{n} \frac{a\left(v_i - u\right)}{b\left(v_i - u\right)} + b^N(u) \prod_{i=1}^{n} \frac{a\left(u - v_i\right)}{b\left(u - v_i\right)}.$$

Найдем теперь структуру нежелательных членов. Если $j = 1$, то при коммутации $A(u)$ и $D(u)$ с $B\left(v_1\right)$ мы используем вторые слагаемые в (3.87), а при дальнейшей коммутации возникших $A\left(v_1\right)$ и $D\left(v_1\right)$ с $B\left(v_l\right), l \geqslant 2$, опять будем учитывать только первые слагаемые в (3.87). В результате получим слагаемое

$$\frac{c\left(u-v_1\right)}{b\left(u-v_1\right)}\left(a^N\left(v_1\right)\prod_{l=2}^{n}\frac{a\left(v_l-v_1\right)}{b\left(v_l-v_1\right)}-b^N\left(v_1\right)\prod_{l=2}^{n}\frac{a\left(v_1-v_l\right)}{b\left(v_1-v_l\right)}\right)\times$$
$$\times B(u)B\left(v_2\right)B\left(v_3\right)...B\left(v_n\right)\psi_0.$$

Для нахождения остальных нежелательных членов заметим, что в силу коммутативности операторов $B\left(v_l\right)$ выражение (3.84) является симметрической функцией от $v_1,...,v_n$ и, следовательно, оставшиеся нежелательные члены получаются из найденного нами надлежащей перестановкой переменных v_l. Тем самым, коэффициенты Λ_j в (3.86) имеют вид

$$\Lambda_j=\frac{c\left(u-v_j\right)}{b\left(u-v_j\right)}\left(a^N\left(v_j\right)\prod_{\substack{l=1\\l\neq j}}^{n}\frac{a\left(v_l-v_j\right)}{b\left(v_l-v_j\right)}-b^N\left(v_j\right)\prod_{\substack{l=1\\l\neq j}}^{n}\frac{a\left(v_j-v_l\right)}{b\left(v_j-v_l\right)}\right).$$

Здесь j пробегает значения от 1 до n. Поскольку мы хотим, чтобы вектор $B\left(v_1\right)...B\left(v_n\right)\psi_0$ был собственным вектором трансфер-матрицы, сумму нежелательных членов необходимо положить равной нулю. Мы же потребуем большего будем считать, что исчезает каждое слагаемое в отдельности, то есть

$$\Lambda_j\left(u;u_1,u_2,...,u_n\right)=0,\quad j=1,...,n$$

или, что то же самое,

$$\prod_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{n}\frac{\operatorname{sh}\left(v_j-v_i+\eta\right)}{\operatorname{sh}\left(v_j-v_i-\eta\right)}=-\left[\frac{\operatorname{sh}\left(v_j\right)}{\operatorname{sh}\left(\eta-v_j\right)}\right]^N.$$

Последние уравнения, как легко видеть, совпадают с уравнениями, полученными при помощи координатного анзатца Бете.

Отметим, что в формулах (3.83), (3.85), (3.89) допустимыми значениями параметра n являются $0,1,...,N$, так как при $n>N$ выражение (3.83) тождественно обращается в нуль. Это следует из коммутативности операторов $\alpha_j,\beta_j,\gamma_j,\delta_j$ при разных j и равенства $\beta_j^2=0$.

Для наглядности опять рассмотрим случай $N=2$. Собственные вектора трансфер-матрицы $T(u)$ следует искать в виде

$$\Phi\left(v_1,v_2\right)=B\left(v_1\right)B\left(v_2\right)\psi_0$$

Действуя на (3.90) трансфер-матрицей, получим

$$\begin{aligned}&(A(u)+D(u))B\left(v_1\right)B\left(v_2\right)\psi_0=\\&\quad=\frac{a\left(v_1-u\right)}{b\left(v_1-u\right)}\frac{a\left(v_2-u\right)}{b\left(v_2-u\right)}B\left(v_1\right)B\left(v_2\right)A(u)\psi_0-\\&\quad-\frac{c\left(v_1-u\right)}{b\left(v_1-u\right)}\frac{a\left(v_2-v_1\right)}{b\left(v_2-v_1\right)}B(u)B\left(v_2\right)A\left(v_1\right)\psi_0+\\&\quad+\left\{\frac{c\left(v_1-u\right)c\left(v_2-v_1\right)}{b\left(v_1-u\right)b\left(v_2-v_1\right)}-\frac{a\left(v_1-u\right)c\left(v_2-u\right)}{b\left(v_1-u\right)b\left(v_2-u\right.}\right\}\times\\&\quad\times B(u)B\left(v_1\right)A\left(v_2\right)\psi_0+...,\end{aligned}$$

где под многоточием подразумеваются аналогичные члены для $D(u)$.

Выражение в фигурных скобках можно преобразовать, используя обычную параметризацию и теоремы сложения для тригонометрических функций. В результате получаем желаемый результат (3.85). Из этого вывода становится ясным, что прямое доказательство равенства (3.88) должно опираться на формулы сложения для коэффициентов a,b,c. Мы же существенно облегчили себе работу, использовав симметричность произведения $B\left(v_1\right)B\left(v_2\right)...B\left(v_n\right)$ относительно перестановки аргументов $v_1,...,v_n$.

Также следует отметить, что при выводе соотношения (3.88) мы использовали то обстоятельство, что все v_i различны. Случай совпадающих v_i требует специального обсуждения, и, ввиду сложности вопроса, мы опустим здесь его изложение.

26.4.3 The algebraic Bethe ansatz and the Q-operator

Here, мы изложим еще один вариант алгебраического анзатца Бете. Он основан на использовании так называемых Q-оператора Бакстера и уравнения $T-Q$, которому удовлетворяет этот оператор.

Пусть нам удалось найти такие векторы $\psi^i(\beta)$ и $p^i(\mu)$, где $i=1,...,N$, что

$$\sum_{\beta,\nu} R^{\alpha\mu}_{\beta\nu}\psi^i(\beta)p^{i+1}(\nu)=\widetilde{\psi}^i(\alpha)p^i(\mu)$$

и, кроме того, $p^{N+1}(\mu)=p^1(\mu)$.

Тогда, как мы сейчас покажем, две матрицы $G_i(+)$ и $G_i(-)$, задаваемые своими матричными элементами посредством формул

$$[G_i(+)]^\nu_\mu=\sum_\beta R^{\beta\nu}_{+\mu}\psi^i(\beta),\quad [G_i(-)]^\nu_\mu=\sum_\beta R^{\beta\nu}_{-\mu}\psi^i(\beta),$$

преобразованием подобия

$$G_i(\alpha)\to M_i^{-1}G_i(\alpha)M_{i+1}\equiv\widetilde{G}_i(\alpha)$$

могут быть приведены к треугольному виду. Первый столбец матрицы M_i есть вектор p_i, а второй ортогонален ему:

$$M_i=\begin{pmatrix} p^i(+) & -p^i(-)\\ p^i(-) & p^i(+)\end{pmatrix}=\left(p,p^\perp\right).$$

Обратная матрица:

$$M_i^{-1}=\frac{1}{\det M_i}\begin{pmatrix} p^i(+) & p^i(-)\\ -p^i(-) & p^i(+)\end{pmatrix}=\frac{1}{\det M_i}\begin{pmatrix} p\\ p^\perp\end{pmatrix}$$

где $\det M_i=[p^i(+)]^2+[p^i(-)]^2$.

Действительно, имеем:

$$\left[\widetilde{G}_i\right]_{21}(\alpha)=\frac{1}{\det M_i}p_i^\perp(\mu)R^{\beta\nu}_{\alpha\mu}\psi^i(\beta)p^{i+1}(\nu)=$$
$$=\frac{1}{\det M_i}\widetilde{\psi}^i(\alpha)\left[p_i^\perp(\mu)p_i(\mu)\right]=0.$$

Теперь нетрудно найти, что

$$\widetilde{G}^i_{11}(\alpha)=\frac{1}{\det M_i}\widetilde{\psi}^i(\alpha)\left(p^i(\mu)p^i(\mu)\right)=\widetilde{\psi},$$
$$\widetilde{G}^i_{22}(\alpha)=\frac{1}{\det M_i}p_i^\perp(\mu)R^{\beta\nu}_{\alpha\mu}\psi^i(\beta)p^\perp_{i+1}(\nu)\equiv\tilde{\tilde{\psi}}^i(\alpha).$$

Если теперь подействовать трансфер-матрицей

$$T^{\beta_1...\beta_N}_{\alpha_1...\alpha_N}=\mathrm{Tr}_0\,R_{01}R_{02}...R_{0N}$$

на вектор $\psi^1(\alpha_1)...\psi^N(\alpha_N)$, то мы получим:

$$T^{\beta_1...\beta_N}_{\alpha_1...\alpha_N}\psi^1(\alpha_1)...\psi^N(\alpha_N)=\mathrm{Tr}\,G_1(\alpha_1)...G_N(\alpha_N)=$$
$$=\mathrm{Tr}\,\widetilde{G}^1(\alpha_1)...\widetilde{G}^N(\alpha_N)=$$
$$=\widetilde{\psi}^1(\alpha_1)...\widetilde{\psi}^N(\alpha_N)+\widetilde{\psi}^1(\alpha_1)...\tilde{\psi}^N(\alpha_N).$$

(Мы учли, что $p^{N+1}(\mu) = p^1(\mu)$).

Существование достаточно богатого набора линейно независимых решений (3.91) позволяет построить матрицу Q, удовлетворяющую некоторому функциональному уравнению, называемому $T - Q$ уравнением Бакстера, из которого мгновенно следуют уравнения Бете-анзатца.

Итак, решим уравнение (3.91). Подставляя значения элементов R-матрицы,

$$\begin{aligned} R^{++}_{++} &= R^{--}_{--} = a, \\ R^{+-}_{+-} &= R^{-+}_{-+} = b, \\ R^{+-}_{-+} &= R^{-+}_{+-} = c, \end{aligned}$$

получаем систему из четырех уравнений:

$$\begin{cases} a\psi^i(+)p^{i+1}(+) = \widetilde{\psi}^i(+)p^i(+) \\ b\psi^i(-)p^{i+1}(+) + c\psi^i(+)p^{i+1}(-) = \widetilde{\psi}^i(-)p^i(+), \\ b\psi^i(+)p^{i+1}(-) + c\psi^i(-)p^{i+1}(+) = \widetilde{\psi}^i(+)p^i(-), \\ a\psi^i(+)p^{i+1}(+) + a\psi^i(-)p^{i+1}(-) = \widetilde{\psi}^i(-)p^i(-). \end{cases}$$

Эти уравнения линейны и однородны относительно $\psi^i(\alpha), \widetilde{\psi}^i(\alpha)$. Чтобы такая система имела ненулевое решение, необходимо и достаточно, чтобы ее определитель был равен нулю. Приходим в итоге к уравнению

$$\begin{aligned} &\left[a^2 + b^2 - c^2\right] p_i(+)p_i(-)p_{i+1}(+)p_{i+1}(-) - \\ &\quad - ab\left[p_i^2(+)p_{i+1}^2(-) + p_i^2(-)p_{i+1}^2(+)\right] = 0 \end{aligned}$$

Введем обозначение:

$$r_i = \frac{p_i(-)}{p_i(+)}$$

Тогда (3.95) можно переписать в виде

$$\frac{a^2 + b^2 - c^2}{ab} = \frac{r_{i+1}}{r_i} + \frac{r_i}{r_{i+1}}.$$

С учетом параметризации

$$\begin{cases} a = \mathrm{sh}(\eta - u), \\ b = \mathrm{sh}\, u, \\ c = \mathrm{sh}\, \eta, \end{cases}$$

(3.97) сводится к

$$\frac{r_{i+1}}{r_i} + \frac{r_i}{r_{i+1}} = -2\,\mathrm{ch}\,\eta$$

Мы получили квадратное рекуррентное соотношение между r_i и r_{i+1}. Из него следует, что

$$r_{i+1} = -r_i \exp(\pm\eta)$$

Соотношение (3.99) должно выполняться для $i = 1, ..., N$, причем выбор знака производится независимо для каждого i. Таким образом,

$$r_i = (-1)^i r \exp\left[\eta\left(\sigma_1 + ... + \sigma_{i-1}\right)\right]$$

где r - произвольный коэффициент и каждая переменная σ_i принимает значения ± 1. Если η вещественно и $\Delta < -1$, то, поскольку $p_{N+1} = p_1$,

$$\sigma_1 + ... + \sigma_N = 0$$

откуда следует требование четности N.

Если же $\eta = \frac{2\pi i m}{n}$, где m и n - целые числа, то достаточно, чтобы сумма $\sigma_1 + ... + \sigma_N$ была целым кратным n.

Положим теперь $p_i(+) = 1, \psi_i(+) = 1$ для любого $i = 1, ..., N$. Тогда $p_i(-) = r_i, \widetilde{\psi}_i(+) = a$. Кроме того, имеем из третьего уравнения (3.94)

$$c\psi_i = r_i\widetilde{\psi}_i(+) - br_{i+1} = ar_i - br_{i+1}$$

откуда следует, что

$$\psi_i(-) = \frac{a}{c}r_i - \frac{b}{c}r_{i+1} = \\ = r_i \cdot \frac{\operatorname{sh}(\eta - u) + e^{\eta\sigma_i}\operatorname{sh} u}{\operatorname{sh}\eta} = r_i e^{u\sigma_i}$$

Аналогично, из второго уравнения (3.94):

$$\widetilde{\psi}_i(-) = -ar_i e^{(u+\eta)\sigma_i}$$

В итоге мы получаем, что двумерные векторы $\psi_i(\alpha), \tilde{\psi}_i(\alpha), \tilde{\tilde{\psi}}_i(\alpha)$ можно записать в виде

$$\psi_i = \begin{pmatrix} 1 \\ r_i e^{u\sigma_i} \end{pmatrix}, \quad \widetilde{\psi}_i = \begin{pmatrix} a \\ -r_i e^{(u+\eta)\sigma_i} \end{pmatrix}, \quad \tilde{\tilde{\psi}}_i = \begin{pmatrix} b \\ -r_i e^{(u-\eta)\sigma_i} \end{pmatrix}.$$

Введем векторную функцию

$$h_i(u) = \begin{pmatrix} 1 \\ r_i e^{u\sigma_i} \end{pmatrix}$$

где r_i определены выражением (3.100), то есть не зависят от u. Тогда, как легко видеть,

$$\psi_i = h_i(u), \quad \tilde{\psi}_i = ah_i(u + \eta + i\pi), \quad \tilde{\tilde{\psi}}_i = bh_i(u - \eta - i\pi)$$

Если мы теперь подействуем трансфер-матрицей $T(u)$ на $\psi(u) = \psi_1(u) \otimes \psi_2(u) \otimes ... \otimes \psi_N(u)$, то получим уравнение

$$T(u)\psi(u) = a^N\psi(u + \eta + i\pi) + b^N\psi(u - \eta - i\pi).$$

Выбирая всевозможные $r, \sigma_1, ..., \sigma_N$, такие, что выполнено условие (3.101), мы получим много различных $\psi(u)$. Из них можно составить матрицу Q_R размера $2^N \times 2^N$, рассматривая разные ψ как столбцы Q_R. Эта матрица, в силу (3.106), удовлетворяет уравнению

$$T(u)Q_R(u) = a^N(u)Q_R(u + \eta + i\pi) + b^N(u)Q_R(u - \eta - i\pi). \quad (3.107)$$

Чтобы продвинуться дальше, заметим, что R-матрица обладает так называемым свойством кроссинг-симметрии. Что происходит с элементами $R^{\beta\nu}_{\alpha\mu}(u)$ при замене $u \to \eta - u$? Очевидно, что $c(u)$ в этом случае не изменяется, а $a(u)$ и $b(u)$ переходят друг в друга. Это можно записать следующим образом:

$$R^{\alpha\nu'}_{\beta\mu'}(\eta - u) = \left(C^{-1}\right)^{\mu}_{\mu'} R^{\beta\nu}_{\alpha\mu}(u)C^{\nu'}_{\nu}$$

где $C = \sigma_x$.

В результате трансфер-матрица модели льда удовлетворяет соотношению кроссинг-симметрии:

$$T^{\alpha_1...\alpha_N}_{\beta_1...\beta_N}(u) = T^{\beta_1...\beta_N}_{\alpha_1...\alpha_N}(\eta - u)$$

Вводя Q_L согласно формуле

$$Q_L(u) = Q_R^T(\eta - u)$$

где значок T означает транспонирование, мы приходим к уравнению

$$Q_L(u)T(u) = a^N Q_L(u+\eta+i\pi) + b^N Q_L(u-\eta-i\pi).$$

Прямой проверкой можно показать, что

$$Q_L(u)Q_R(v) = Q_L(v)Q_R(u)$$

Имеются некоторые доводы в пользу существования таких значений параметра u, что при произвольных r векторы ψ, отвечающие различным наборам $\sigma_1, ..., \sigma_N$, порождают все 2^N-мерное пространство. Поэтому должны существовать такие значения параметра u, которые мы будем обозначать u_0, что матрицы $Q_R(u_0)$ и $Q_L(\eta - u_0)$ являются невырожденными.

Матрица, определяемая выражением

$$Q(u) = Q_R(u)Q_R^{-1}(u_0)$$

называется Q-оператором.

Из (3.112) следует, что также $Q(u) = Q_L^{-1}(u_0)\,Q_L(u)$. Домножая уравнение (3.107) справа на $Q_R^{-1}(u_0)$, а уравнение (3.111) слева на $Q_L^{-1}(u_0)$, получаем, что

$$T(u)Q(u) = a^N(u)Q(u+\eta+i\pi) + b^N(u-\eta-i\pi) = Q(u)T(u).$$

Кроме того,

$$\begin{aligned} Q(u)Q(v) &= Q_L^{-1}(u_0)\,Q_L(u)Q_R(v)Q_R^{-1}(u_0) = \\ &= Q_L^{-1}(u_0)\,Q_L(v)Q_R(u)Q_R^{-1}(u_0) = Q(v)Q(u). \end{aligned}$$

Итак, для любых u и v имеют место равенства

$$[T(u), T(v)] = 0, \quad [T(u), Q(v)] = 0, \quad [Q(u), Q(v)] = 0$$

И

$$\Lambda(u)Q(u) = a^N(u)Q(u+\eta+i\pi) + b^N(u)Q(u-\eta-i\pi).$$

Из последнего уравнения и того обстоятельства, что функции $\Lambda(u)$ и $Q(u)$ целые, следует их вид. Поскольку целая функция $Q(u)$ периодична,

$$Q(u) = \prod_{i=1}^{N} \mathrm{sh}\,(u - u_i)\,,$$

где u_i - неизвестные пока нули $Q(u)$.

27 Fundamentals of Kinetics and Nonequilibrium Processes

(write better note on kinetics, then write it here!!!)

27.1 Fundamentals of Kinetics by Rumer–Ryvkin

Up to now, we have considered equilibrium states of macroscopic systems. In this chapter, we move on to a much more complex problem — the study of nonequilibrium states of macroscopic systems. In solving this problem, two fundamentally different approaches are possible: phenomenological and microscopic.

In the first case, the task is to establish relationships between macroscopic parameters without explicitly using atomic–molecular concepts. However, unlike in the thermodynamics of equilibrium processes, in nonequilibrium thermodynamics the main role is played by flows of various thermodynamic quantities (energy, mass, heat, momentum, entropy, charge, etc.), which are absent in equilibrium states. Establishing relationships between the flows of various

quantities and between the coefficients appearing in these relations constitutes the main content of the thermodynamics of nonequilibrium processes.

Alongside this, there exists a second method of studying nonequilibrium processes, which represents a further development and generalization of the methods of statistical physics. This method (the kinetic method) is based on atomic–molecular concepts and employs the description of states using distribution functions, as introduced in statistical physics. However, distribution functions in nonequilibrium states do not coincide with the equilibrium distribution functions found in statistical physics, and, in the general case of nonstationary states, depend on time. Moreover, nonequilibrium distribution functions may depend on spatial coordinates even in the absence of external fields, whereas in an equilibrium state without external fields, the distribution is spatially homogeneous.

The main problems of kinetics are, first, finding the equations that determine the change of the distribution function in space and time, and, second, establishing relationships between the distribution function and macroscopic quantities (flows). It should be noted that for $t \to \infty$ the nonequilibrium distribution functions must, in the limit, approach the equilibrium ones if there are no external influences maintaining the nonequilibrium state.

The kinetic approach to the study of nonequilibrium phenomena is deeper and should provide the justification for the formal methods of nonequilibrium thermodynamics.

27.1.1 Smoluchowski Equation and the Principle of Detailed Balance

Теория

Рассмотрим одноатомный газ, находящийся в неравновесиом состоянни. Вернемся вновь к понятню μ-пространства, координатами которого являются трн координаты и трн проекции импульса молекулы. Состояние газа в целом характернзуется совокупностью N изображающих точек в шестимерием μ-пространстве, перемещающихся по своим фазовым траекторням.

Введем плотность изображающих точек или функцию распределения $f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)$, которая в общем случае неравновесной системы зависит от времени, как явно (в данной точке μ дпространства), так и посредством координат и имнульсов $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$.

Пространственная плотность числа частиц $\rho = \rho(r, t)$ связана с функцией распределения f соотношением

$$\rho(r, t) = \int f(r, p, t) d^3p.$$

Для плотности числа частиц $\omega(p, t)$ в пространстве импульсов анатогично получнм

$$\omega(p, t) = \int f(r, p, t) d^3r$$

Функция распределения $f(r, p, t)$ нормирована условием

$$\iint d^3r d^3p f(r, p, t) = N,$$

где N - полное число частиц газа.

Нахождение функции распределения $f(x, y, z, \xi, \eta, \xi, t)$ и ее зависимости от координат и времени есть центральная задача физической кинетикн. Знание функцин распределения позволяет решить широкий класс задач, относяцнхся к неравновесным состояниям системы. К числу таких задач относится вычисление кинетических коэффициентов в явлениях переноса (теплопроводность, диффузия и т. д.). Пусть, например, ψ - некая аддитивная физическая величина, отнесенная к одной молекуле (кинетическая энергия молекулы, ее пмпульс и т. д.). Тогда выражения

$$\bar{\psi} = \frac{\int \psi f d^3p}{\int f d^3p}, \quad \bar{\psi}_i = \frac{\int \psi \frac{p_i}{m} f d^3p}{\int f d^3p}$$

представляют собой пространственную плотностъ и плотность потока для макроскопической величчны ψ.

Однако нахождение функции распределения для неравновесных состояний представляет собой задачу значнтельно более сложную, чем нахождение функцин распределения в равновесном состоЯнбИ..

Еслн в равновесном состоянни сунествует универсальное решение задачн - распределение Гибоса, то в неравновесных состояниях инднвидуальные особенности той или иной системы и Многообразне возможных внешних воздействий на нее сказываются настолько снльно, что никакой универсальной формулы для функции распредепения получить не удается. Более того, цаже уравнение, описыватоцее нзменение функции распределения во времени и пространстве (кинетическое уравнение), удается получить только в некоторых предельных случаях, сделав более или менее далеко ндуиъе предположения.

В классической кинетнке существует два метода рассмотрения неравновесных процессов, один из которых пригоден для описания Явлений в разреженных газах (метод кинетического уравнения Больцмана), а другой - для описания плотных газов (уравнения Смолуховского, Фоккера - Плаика). Крнтерий, позволяюций установить граинцы области применимости того и другого метода, Запліотается в следуюшем.

Мн ограничимся рассмотрением газов, состояних из нейтральных частиц. B этом случае силы молекуляяного взаимодействня бystро спадают с увеличением расстояния мезкду молекулами и существует достаточно определеннынi радиус действия снл межмолекулярного взаимодействия r_0. (Велнчина r_0 зависит от температуры, но эта завнснмость при не слицком высоких тemпературах явлтется довольно слабой, Мы можем считать $\digamma_0$ Постоянной порядка $10^{-7} \div 10^{-8}$ см. Lействнтельно, ρ_0 следует определить как то расстояние между молекуламн, на котором потенциальная энергия их взаимодействня становнтся одного порядка с нх средней энергней $\mathcal{H}(r_0) \sim kT$. Усредненная по направлениям потенциальная энергня сил притяжения между молекулами обратно пропорциональна μ^*, поэтому $r_0 \sim T^{-1/6}$.) Iока расстоянне между дв умя модекупами превыцает r_0, они двигаются только под действнем внешнего поля (если таковое присутствует) и только на расстояниях, меньших r_0, взаимодействие межпу молекулами существеино меняет характер 1 движения. Допустим, что газ настолько разрежен, что длина свободного пробега молекулы λ много болыше раднуса действия межмолекулярных сил r_0 и соответственно время свободиого пробега τ много больше времени взаимодействия двух молекул τ_0. Так как длина свободного пробега имеет порядок величины $1/r_0 n$, где n - плоотность числа молекул, то критерий применнмости этого приближения имеет вид $1/r_0^* n \geqslant r_0$ или $n \leqslant 1/r_0^*$. Так как $r_0 \sim (10^{-7} \div 10^{-8})\quad cM$, то получаем $n\& (10^{21} \div 10^{24})\, cM^{-3}$. В этом случае можно ввести понятие «столкновения» молекул, понимая под этим процесс нзменения движения каждой из молекул, происходящий за то время, которое одна из молекул проводит в сфере действия второй. Мы можем в силу неравенства $\tau \geqslant \tau_0$ считать процесс столкновения мгновенным. Так как скорости молекул конечны, то изменение координат молекул за время столкновения $\Delta x_i = v_i \tau_0$ может считаться равным нулю, но изменение проекции скорости или импульса молекул $\Delta v_i = w_2 \tau_0$ и $\Delta p_i = F_i \tau_0$ имеет конечное значениje (мы должны считать, что при $\tau_0 \to 0$ ускорение w_i и сила взаимодействия молекул F_i неограниченно возрастают, так что произведения $w_i \tau_0$ и $F_i \tau_0$ стремятся К конечному пределу).

Таким образом, в этом приближении столкновенче сопровождается лишь скачкообразным изменением импульса обеих молекул. Характер двнжения в рассматриваемом приближении может быть иллюстрнроваи рис. 79, а.

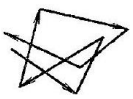
а)  б) 

Рис. 79.

В момент столкновений фазовая изображающая точка молекулы в μ-простраґстве скачком переходит из одного положения в другое (благодаря скачкообразному изменению импульса), и в силу этого уравнеиие непрерывности для функции распределения в μ-пространстве в принятом приближении не справедливо. Это значит, что в μ-пространстве существуют источники и стоки функции распределения, мощность которых определяется столкиовениями между молекулами. Описанное выше приближение будет подробно рассмотрено в $$67 – 68.

В противоположном предельном случае $\lambda \leqslant r_0, \tau \leqslant \tau_0$ характер движения нллюстрирует рис. 79,6. Очевидно, в этом случае случае плбтных газов ($n \leqslant 1/t_0^3$) - понятие столкновения, вообще, теряет смыст, так как молекула все время находится внутри сферы действня соседних молекул. Этот предельный случай и будет рассмотрен в этом и в следующем параграфе.

Ввиду того, что каждая частица одновременно взаимодействует с очень большим числом соседей, влияние ее на распределение остальных частиц крайне незначительно. Тем самым нахождение функции распределения частиц системы сводится к задаче о движе- нии одной частицы в поле, созданном остальными частицами. Благодаря движению частнц это поле флуктуирует и движение выбраиной частицы явллется стохастицеским (вероятностным). Для таких случайных процессов можно ввести понятие вероятности перехода частицы из точки x в интервал dy вблнзи точки y за время τ. Символами x и y мы обозначаен точки, символом dy - элемент объема μ-пространства. Обозначая через $W(y, x|\tau, t)$ плотность вероятности перехода нз точки x в точку y за время τ, для вероятности перехода получим

$$dw = W(y, x|\tau, t)dy$$

где t есть время выхода изображающей точки из x.

Заметим, что формула (64.4) уже заключает в себе некоторую гнпотезу о ходе процесса. Дело в том, что в общем случае вероятность перехода из x в y может зависеть не только от аргументов, указанных в (64.4), но и от предшествующей истории частицы (от координат и импульсов в моменты времени, предшествующие t). Если корреляция существует только между двумя последовательными событиями, то такие процессы называются цепями Маркова. Другими словами, в марковских процессах вероятность перехода нз одной точки в другую не Зависит от предыстории процесса (частица не обладает «памятью»). Марковская модель с очень хорошей степеиью точности описывает кинетические процессы в газе с больцой плотностью.

Рассмотрим последовательный пере-

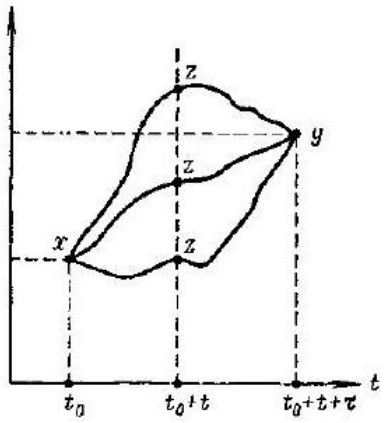


Рис. 80. ход частицы из x в y через точку z за время $t + \tau$, где t есть время перехода из x в z, а τ - время перехода из z в y.

Поскольку процессы перехода из x в z и из z в y независимы, то для вероятности перехода из x в ннтервал dy через определенную (с точностью до dz) промежнуточную точку получим выражеиие

$$W(y, z|\tau, t_0 + t)\, W(z, x|t, t_0)\, dzdy.$$

Для того чтобы иайти $W(y, x|t + \tau, t_0)$, достаточно проинтегрировать это произведеиие по всем положениям промежуточной точки z. Как видно из рис. 80, мы перебираем при этом (при любом выборе промежуточіого времеии $t_0 + t$) все фазовые траектории, выходящие из точки x в момент времени t_0 и приходящие в точку y в момент времени $(t_0 + t + \tau)$. Для функции W мы получаем нелинейиое ннтегральное уравиеиие

$$W(y, x)|t + \tau, t_0) = \int dz W(y, z|\tau, t_0 + t)\, W(z, x|t, t_0)\,,$$

которое называется уравнением Снолуховского.

Следует подчеркнуть, что при выводе этого уравнения мы пользовались лииь определением вероятности перехода для марковского процесса и теоремами умножения и сложения вероятностей. В связи с этим уравнение Смолуховского имеет весьма общий характер и область его применимости весьма широка.

Введем теперь важный физическнй закон, иазываемый принципом детального равновесия. Законы, определяющие изменение микросостояний системы во временн, это - либо законы классической механики, либо законы квантовой механнкн. В случае замкнутой системы и те и другие законы симметричны по отношению к изменеиию знака времени - замене t иа - t. В классической механике это спедует из того, что осиовное ее уравнение

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i$$

второго порядка по отношеию ко времеии. Поэтому при замене t на $-t$ левая часть этого уравнения инварнантна, а правая часть, вообще, не содержит t явно. В квантовой механике бесспиновых частиц это следует из того, что замена t на $-t$ превращает уравнение ШПредингера для волновой функции $\psi(q_i, t)$ системы

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

в уравнеиие для комплексио сопряженной функции

$$-ih \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

(для системы частиц, не имеющих спина, гамильтониан $\hat{H}$ веществен). Но комплексио сопряженная волновая функция $\psi^*(q_i, t)$ описывает то же самое состояние, что и $\psi(q_i, t)$, но с измененным знаком вектора плотности тока вероятности j. С другой стороны, при замене t на - t начальное и конечное состояния системы меняготся местами. Поэтому вероятность прямого и обратного перехода $x \to y$ и $y \to x$ долджны быть одииаковыми и функция $w(y, x|\tau, t)$ должна быть симметричной по первой паре аргументов:

$$w(y, x|\tau, t) = w(x, y|\tau, t).$$

Это утверждение и называется принципом детального равновесия.

Этот принцнI в такой форме справедлнв для замкнутой системы частнц без спина, причем и в том случае, если система находится в не зависящем оп времени внешнем поле (все предшествующие рассуждения остаются справедливыми и в этом случае). В случае системы частиц, пмеющих спиновые моменты, соотношение (64.6) уже не является справедливым. Можно, однако, доказать (см., иапример, [12, 13], что в этом случае принцип детального равновесия справедлив для вероятностей, усреднеиных по спинам начального и конечного состоянй.

Заметим, накоиец, что название «принцип дстального равновесия» связано с тем, что равенство (64.6) справедливо для любых двух пар точек y, x и динамическое равновесие чисел заполнения поддерживается переходами из x в y и из y в x непосредствеино (по схеме $x \to y$), а не посредством промежутонных состояний z (ие по схеме $x \leftrightarrow z$ (add screehshot of it!)).

27.1.2 Fokker–Planck Equation. Brownian Motion

Теория

Полученное в предыдущем параграфе иитегральное уравнение Смолуховского (64.5) можно преобразовать в лииейиое дифференциальное уравнение. Мы будем следовать методу, предложенному Понтрягииым.

Запнием уравнение (64.5) в виде

$$W(y, x|t + \tau, 0) = \int W(y, z|\tau, t) W(z, x|t, 0) dz$$

положив $t_0 = 0$.

Введем функцию $g(x)$, интегрируемую в μ-пространстве и удовлетворяюшую граничным условиям: функция $g(x)$ и все ве производные любого порядка обращаются в иуль при $|x| \to \infty$:

$$g(x) \to 0, \quad \frac{\partial g}{\partial x_i} \to 0, \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_k} \to 0, \cdots$$

при $|x| \to \infty$.

Умножим уравнение (65.1) на $g(y)dy$ и проннтегрируем по всем значениям y
$\int W(y, x|t+\tau, 0)g(y)dy =$

$$= \iint W(y, z|\tau, t)W(z, x|t, 0)g(y)dydz.$$

Разложнм в правой части этого уравнения $g(y)$ в ряд Тейлора по степеням $(y_t - z_i)$

$$g(y) = g(z) + \frac{\partial g}{\partial z_i}(y_i - z_i) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 g}{\partial z_i \partial z_k}(y_i - z_i)(y_k - z_k) + \ldots$$

(по повторяющнмся индексам подразумевается суммирование от 1 до 6). Подставив это разложение в правую часть (65.3), получим

$$\int W(y, x|t+\tau, 0)g(b)dy =$$
$$= \iint \left[g(z) + \frac{\partial g}{\partial z_i}(y_i - z_i) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 g}{\partial z_i \partial z_k}(y_i - z_i)(y_k - z_k) + \cdots \right] \times$$
$$W(y, z|\mathrm{r}, t)W(z, x|t, 0)dydz.$$

Интегрируя первый член в правой части по b и учитывая условие нормировки $\int W(y, x!\tau, t)dy = 1$, мы можем переписать (65.4) в виде

$$\int g(y)\frac{W(y, x : t+\tau, 0) - W(y, x|t, 0)}{\tau}dy \to$$
$$- \int_i^2 a_i^{(\tau)}(z, t)\frac{\partial g}{\partial z_i}W(z, x|t, 0)dz -$$
$$- \frac{1}{2}\int b_{ik}^{(\tau)}(z, t)\frac{\partial^2 g}{\partial z_1 \partial z_k}W(z, x!t, 0)dz - \ldots = 0,$$

где введены обозначения

$$a_i^{(\tau)}(z, t) = \frac{1}{\tau}\int (y_i - z_i)\, W(y, z, \tau, t)dy$$
$$b_{tk}^{(\tau)}(z, t) = \frac{1}{\tau}\int (y_i - z_i)(y_k - z_k)\, W(y, z, \tau, t)dy,$$

Шестнмерный вектор $a_i^{(\tau)}$ есть средняя скорость изображающей точки в μ-простраюстве за время τ в точке z и в момеит времени t. Шестимерный тензор $b_h^{(\tau)}$ jредставляет собой функцию корреляции между i-й и k-й проекциями смещения изображающей точки за время τ, отнесенную к единице времени, а шгур этого тензора (сумма диагональных элементов) дает средний квадрат смещения изображающей точки за время τ, отнесенный к единице вренени

$$b_{ii}^{(\tau)} = \frac{1}{\tau}\int_i^2 (y_i - z_i)^2\, W(y, z|\tau, t)dy.$$

Очевидио, следующие коэффициенты разложения (65.5) представляют собой корреляции и средние степени смещения изображаюпдей точки более высокого порядка. Мы будем в дальнейщем считать, что для малых значений т последующие члены разложения (65.5) малы по сравнению с первыми двумя, и будем их отбрасывать (для малых τ всроятность больших перемещений $(y_i - z_i)$ мала, и чем выше степень m, в которой входит разность $(y_i - z_i)$ в подынтегральной функции, тем меньше соответствующий коррелятивньй коэффнциент).

Герейдем теперь в (65.5) к пределу $\tau \to 0$ и обозначим

$$a_+(z,t) = \lim_{t\to 0} a\Big\}^{(\tau)}(z,t), \quad b_{ik}(z,t) = \lim_{t\to 0} b_{tk}^{(\tau)}(z,t)$$

Второе и третье слагаемое преобразуем при этом следуюцим образом:

$$\int a_i(z,t)W(z,x|t,0)\frac{\partial g}{\partial z_i}dz = \int \left\{ \frac{\partial}{\partial z_i}\left[a_i(z,t)W(z,x,t,0)g(z)\right] - \right.$$
$$\left. -g(z)\frac{\partial}{\partial z_i}\left[W(z,x|t,0)a_i(z,t)\right]\right\} dz,$$
$$\frac{1}{2}\int b_{ik}(z,t)W(z,x|t,0)\frac{\partial g}{\partial z_i \partial z_k}dz =$$
$$= \frac{1}{2}\int \left\{ \frac{\partial}{\partial z_i}|b_{ik}(z,t)W(z,x|t,0)\frac{\partial g}{\partial z_k}\right] -$$
$$- \frac{\partial}{\partial z_k^-}\left[g)z)\frac{\partial}{\partial z_i}\left(b_{ik}(z,t)W(z,x,t,0)\right| + \right.$$
$$\left. +g(z)\frac{\partial}{\partial z_i \partial z_k}\left[b_{ik}(z,t)W(z,x,t,0)\right]\right\} dz.$$

Первое слагаемое в правой части (65.9) и первые два слагаемыд в (65.10) могут быіь прсобразованы с помощью теорены Гаусса в интеграл по бесконечно удалеиной граннчной поверхности; гогта онн исцезнут вследствие граничных условгй (65.2). Переобозначая в оставпихся слагаемых переменную интегрирования через y, получим из (65.5)

$$\int g(y)\left\{\frac{\partial W(y,xt,0)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i}\left[W(y,x|t,0)a_i(y,t)\right] - \right.$$
$$\left. -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y_t \partial y_k}\left[W(y,x,t,0)b_{tk}(y,t)\right]\right\} dy = 0,$$

откуда ввиду произвольностп функции $g(y)$ при тіобых конечцых y имеем уравнение

$$\frac{\partial W(y,x,t,0)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i}\left[W(y,x:t,0)a_i(y,t)\right] -$$
$$- \frac{1}{2}\frac{\partial !}{\partial y_i \partial y_k}\left[W(y,x,t,0)b_{il}(y,t)\right] = 0.$$

Уравнение (65.12) называется уравнемием Фокікра - I.2анка или мономолекуаярным кинепическим уравнением. Постегнее наименование отражает тот факт, что задачу о коллективном движенни частиц системы мы свели к заданч о быуждании одпой частицы піри усредиенном распотожении остальных частиц.

Вынсним, как связана плотность вероятности перехода $W(y,x|\tau,t)$ с функцисй распрсдсления $f(r,p,t) \div f(x,t)$. Пусть при $t = 0$ функцня распрсделения в точие $x\mu$-иространства равна $f(x,0)$. Число частиц, ушедших нз объема dx за время t, равно

$$dx\int W(z,x|t,0)f(x,0)dz,$$

а число частиц, пришедшнх за то жее время в объем dx, равно

$$dx\int W(x,z,t,0)\int (z,0)dz.$$

Lля измепения числа частиц в объеме dx за время t имеем $[f(x,t)-f(x,0)]dx=$

$$=dx\int[W(x,z|t,0)f(z,0)-W(z,x|t,0)f(x,0)]dz.$$

Сокрапая на dx и учитывая условие нормировки $\int W(z,x|t,0)dz=1$, получаем

$$f(x,t)=\int W(x,z|t,0)f(z,0)dz.$$

Уравнение (65.13) показывает, что умножение на $W(x,z,t,0)$ и интегрированце по z эквивалентно одновременному сдвнгу в μ-пространстве на вектор $(x-z)$ и во времени на стрезок t.

Униюжая уравнение (65.12) на $f(x,0)$ и интегрируя по x, получим уравигние Фоккера -. Планка для функции распределения $f(y,l)$:

$$\frac{\partial f(y,t)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial y_i}\left[f(y,t)a_i(y,t)\right]-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y_i\partial y_k}\left[f(y,t)b_{ik}(y,t)\right]=0.$$

Мь можем переписать уравнение (65.14) в форме уравнения непрерывностг в μ-пространстве

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial j_i}{\partial y_i}=0,$$

где шестимерный вектор плотности тока равен

$$j_i=a_i(y,t)f(y,t)-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial y_k}\left(b_{ik}(y,t)f(y,t)\right).$$

Такая запись уравнения Фоккера - Планка открывает путь к некоторым обобщеніям. Будем снмволами $x,y,\ldots$ обозначать не точки μ-пространства, а тючки трехмерного пространства. Рассуждения, приведшие нас к уравнению Фоккера - Плаика, сохраняют силу и в этом случае, и мы получим уравнение (65.15) с плотностью тока (65.16), но в трекмерном пространстве. Вектор a_i представляет собой в этом случае обычную скорость частицы, а тензор $b_{ik}-\phi$ - цщю корреляции между смещениями частнцы в направлениях координатных осей,

Рассмотрим газ в отсутетвие внешнего поля. В этом случае, всігедствие однородности пространства и времени, плотность вероятности перехода можєт зависеть только от расстояния между точками и не должиа зависеть от времени:

$$W(y,x|\tau,t)=W(|y-x|,\tau).$$

Имеем поэтому для $a_1(y,t),b_{ik}(y,t)$

$$\begin{aligned}a_i(y,t)&=\lim_{\tau\to0}\frac{1}{\tau}\int W(|y-x|,\tau)\,(y_i-x_i)\,dx=\\&=\lim_{\tau\to0}\frac{1}{\tau}\int W\,(z_1,\tau)\,z_i dz=0\end{aligned}$$

в силу нецетности подынтегральнон функции и

$$b_{ik}(y,t)=\lim_{\tau\to0}\int W(|y-x|,\tau)\,(y_i-x_i)\,(y_k-x_k)\,dx=b\delta_{ik}$$

гДе

$$b=\lim_{\tau\to0}\frac{1}{\tau}\int W(|z|,\tau)z_i^{\circ}dz=\text{ const.}$$

Уравнение Фоккера - Планка принимает тогда вид

$$\frac{\partial f}{\partial t}=-\frac{1}{2}bV^2f$$

и с точностью до обозначений совпадает с уравнением диффузии

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\nabla^2 f.$$

Отсюда имеем соотношение Эйнштейна между коэффициентом b и коэффициентом диффузии D:

$$b = 2D.$$

Будем теперь понимать под x координаты не молекулы газа, а броуновской частицы, взвешенной в газе или жидкости (нетрудно понять, что уравнепие Фоккера - Планка описывает приближенно блуждание частицы и в этом случае). Тогда, пользуясь формулой (65.8) для коэффициента b (напнсаиной для трехмерного случая), получим выражение

$$\dot{\Delta}\bar{x}^2 = b\tau = 2D\tau,$$

согласно которопту средний квадрат смещения броуновской частицы пропорционален времени.

В случае если броуновские частицы находятся во внєшнем поле, то первое слагаемое в выраженни тока (65.16) также отличио от нуля. Преиебрегая зависимостью коэффициента b от координат, что строго справедливо для однородных полей и приближеннпо справедливо для неоднородных полей на небольших отрезках, получип для тока i выражение

$$f = a\dot{f} - \frac{1}{2}b\nabla f$$

В равновесном состоянии распределение частиц описывается формулой Больцмана

$$f = -f_0 e^{-u(x,y,z)/kT},$$

а ток j равен иулю, и, следовательно, мы имеем

$$j = f_0\left(a + \frac{1}{2}\frac{b\nabla u(x,y,z)}{kT}\right)e^{-\frac{u(x,y,z)}{kT}} = f_0\left(a - \frac{bF}{2kT}\right)e^{-\frac{u(x,y,z)}{kT}}$$

U

$$a = \frac{bF}{2kT} = \frac{DF}{kT} = qF$$

где $q = D : kT$ - подвнжность.

Мь Получили закон Стокоа для сопротивления вязкой жидкости дв жкенню частицы, согласно которому снла сопротивления пропорциональна первой степени скорости. Іпя частнц сферической формы имеем (см., иапрпмер, [14])

$$q = \frac{1}{6\pi\eta r}$$

где η - коэффициент вязкости и r - радиус частицы. Формула для среднего квадрата смещения принимает теперь вид

$$\bar{\Delta}\dot{x}^2 = \frac{kT}{3\pi\eta r}\tau.$$

Эта формула дала в свое время одну из первых возможностей измерения постоянной k и числа Авогадро $N = R/k$ и подтвердила реальность существования атомов.

27.1.3 Kinetic Balance Equation. Einstein's Derivation of Planck's Formula

Теория

Верпемся к уравпению (65.13), связывающему функцию $f(x,t)$ с вероятностью перехода $W(y,x:\tau,t)$.

Разложим плотность вероятности перехода $W(y,x|\tau,t)$ при малых τ по степеням τ. Ограничиваясь двумя первыми членами разложения, получасм

$$W(y,x;\tau,t)=\Phi(y,x,t)+\tau P(y,x,t).$$

$P(y,x,t)$ есть вероятность перехода из точки x в точку y в момент времени t за елиницу врсмени, а $\Phi(y,x,t)$ есть вероятность «мгновенного» перехода из x в y.

Так как за нулевой промежуток времени частица не может Iокинуть точку x, член нулевой степени по τ может быть записан в виде

$$\Phi(y,x,t)=A(y,t)\delta(y-x),$$

где $A(t,t)$ определяется из условия нормировки:

Подставляя сюда

$$\int W(y,x|\tau,t)dy=1.$$

$$W(y,x,\tau,t)=A(y,t)\delta(y-x)+\tau P(y,x,t),$$

находим

$$A(x,t)=1-\int P(t,x,t)dy.$$

Используя (66.4) для плотности вероятности перехода, окончательно получим

$$W(y,x|\tau,t)=\left\{1-\tau\int P(z,y,t)dz\right\}\delta(y-x)+\tau P(y,x,t).$$

Запицем полученное ранее соотноцение (65, 13) в виде

$$f(y,t+\tau)=\int W(y,x|\tau,t)f(x,t)dx.$$

Подставляя сюда (66.5) и переходя к пределу при $\tau\to 0$, получим после простых выкладок следующее уравнеине:

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t}=\int[P(x,z,t)f(z,t)-P(z,x,t)f(x,t)]dz.$$

Левая часть полученного выражения дает изменение плотности числа частиц в точке x в момент времени t за единицу времени. Это изменение обусловлено приходом частиц в точку x из всех остальных тоцек z (первое слагаемое правой части) и уходом частиц из точки x (второе слагаемое). Поэтому уравнение (66.6) носит название уравнения кинетического баланса. Мы можем перейти в уравнении кинетического баланса от классического описания состояний в μ-пространстве к квантовомеханическим дискретным состояниям. В этом случае мы должны будем заменить функцию распределения $f(x,t)$ числом частиц в i-м состоянии $N_i(t)$, а вероятность $P(x,z,t)$ перехода за едиицу времени из точки z в точку x вероятностями $W_{ik}(t)$ перехода из k-го состояния в i-е. Тогда уравнение (66.6) примет вид

$$\frac{\partial N_i}{\partial t}=\sum_{k\neq i}\left(W_{ik}N_k-W_{ki}N_i\right).$$

Если система является замкнутой, то имеет место принцип деталыного равновесия, который для вероятностей перехода, отнесенных к единице времени, запишется в виде

$$P(x, y, t) = P(y, x, t)$$

Нли

$$W_{ik}(t) = W_{hi}(t).$$

(Как мы уже упоминали, для частиц со спином под $P(x, y, t)$ или $W_{ik}(t)$ следует понимать вероятностн, усредненные по спииам начального и конечного состояний.) Тогда ддя замкнутой системы уравнения (66.7) будут иметь вид

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_{k \neq i} W_{ik}(t) \left(N_k - N_i\right).$$

Заметим, что в общем случае вероятности перехода $P(x, z, t)$ илии $W_{ik}(t)$ являются функциями чисел заполнения $f(x, t)$ или $N_i(t)$. Поэтому внешняя простота уравненкй (66.6), (66.7), (66.9) является кажущейся и эти уравнения прсдставляют собой в общем случае нелинейные пнтегро-диффсренциальные уравнения, приближеиное решение которых возможно лишь в простейших случаях при балее или менее далеко идущих предположениях.

Рассмотрим в качестве простого иллюстрирующего примера ндеальный газ, состоящий из атомов, имегоцих всего два невырожденных уровня энергии ε_1 и ε_2, и пусть он находится в контакте с термостатом, воздействие которого на газ индуцирует переходы атомов из одного состояния в другое. Будем считать, что вероятности перехода ϑ_{12} и w_{21} не зависят от чисел заполнения (вследствие того, что переходы вьзываются не столкновениям атомов, а внешним воздействием) и не зависят от времени. Заметим, что поскольку газ представляет собой незамкиутую систему, то принцип детального равновесия несправедлив и $w_{12} \neq w_{21}$.

Уравнения кинетического баланса имеют вид

$$\frac{dN_1}{dt} = w_{12}N_2 - w_{21}N_1,$$
$$\frac{dN_2}{dt} = w_{21}N_1 - w_{12}N_2$$

Нщем решеиие системы в виде $N_i = C_i e^{at}$, тогда

$$\left(\alpha + w_{21}\right) C_1 - w_{12}C_2 = 0,$$
$$-w_{91}C_1 + \left(\alpha - w_{12}\right) C_2 = 0.$$

Условием существования нетривиального (ненулевого) решения этой системы является равенство нулю определителя

$$\alpha \left[\alpha + w_{21} + w_{12}\right] = 0,$$

откуда имеем два корня

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = -w_{12} - w_{21}.$$

Первое решение дает равновесное состолиие

$$N_1'^1 = C_1, \quad N_2^{(1)} = C_2 = C_1 \frac{w_{21}}{w_{12}},$$

причем, в силу условия $N_1 + N_\mathrm{a} = N = \mathrm{const}$, имеем

$$N_1^{(1)} = \frac{N w_{12}}{w_{12} + w_{21}}, \quad N_2^{(1)} = \frac{N w_{21}}{w_{12} + w_{21}}.$$

Второе решение дает экспоненциально спадающие отклонения от стациоиариого состояния:

$$N_{1,2}^{z} = \pm - ne^{-(w_{12}+w_{21})t},$$

н, следовательно, общее решение описывает релаксационный процесс приближения k стационарному режиму

$$N_1 = \frac{Nw_{12}}{w_{12}+w_{21}} + ne^{-\frac{t}{\tau}}, \quad N_2 = \frac{Nw_{21}}{w_{12}+w_{21}} - ne^{-\frac{t}{\tau}},$$

где n определяется начальными условиями $\left(n = N_1 - N_1^{(1)} = N_2^{(1)} - N_2 \text{ при } t = 0\right)$, а время релаксации равно $\tau = 1/\left(w_{12}+w_{21}\right)$. Заметим. что для отношения w_{12}/w_{21} мы имеем $w_{12}/w_{21} = N_2^{(i)}/N_2^{(1)}$.

Если газ не вырожден, то, пользуясь распределением Максвелла - Больцмаиа, находим

$$\frac{w_{12}}{w_{21}} = e^{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/kT},$$

Еслн $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ и $\left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1\right)/kT \geqslant 1$, то $w_{21} \leqslant w_{12}$ и $\tau \approx 1/w_{12}$.

Рассмотрим теперь более сложный случай системы атомов, находящихся в равнсвесин с электромагннтиым излучением. Эта задача была рассмотреиа А. Эйнштейиом (1916 r.), который дал кинетическое доказательство формулы Плаика для энергии светового излучения.

Рассмотрим атомы, находящиеся в состояниях с энергиями ε_i и ε_k (мы не ограничиваемся более случаем двухуровневой системы), и в согласии с принципом детального равновесня приравияем числа переходов (за едиинцу времени) $i \to k$ и $k \to i$. Будем считать $\varepsilon_i > \boldsymbol{\varepsilon}_k$, так что переходы $i \to k$ происходят с излучением энергии $(\varepsilon_i - \varepsilon_k)$, а перехопы $k \to i$ с поглощением такого же количества энергии.

Число переходов с поглощеиием пропорциональио $\rho(v,T)$ - плотности световой энергии частоты v, соответствующей переходу $i \rightleftarrows k$ и чис.ту атомов в k-м состоянии N_k. Обозначая коэффициент пропорциональности через B_{ki}, получим для n_{ki} - числа переходов $k \to i$ выражение

$$n_{ki} = B_{ki}N_k\rho(v,T).$$

Обратные переходы $i \to k$, т. е. переходы с излучением, могут происходить самопроизвольио (спонтанное излучение). Число таких переходов пропорционально числу атомов с энергией ε_i:

$$n_{ih}^{\text{cn}} = A_{ik}N_i,$$

где A_{ik} — коэффнцнент пропорциональности (коэффициент спонтанного излучения). Гипотеза, введенная Эйнштейном, заключается в том, цто помнмо процессов спонтанного излучения существуют процессы излучения, ннду цированные уже имеющимся излучением частоты v. Для этих индуцированных переходов изл учение частоты v играет роль кспускового» механизма, и они отсутствуют, если плотность энергии излучения с частотой $\vee$ равна нулю. Очевидно, число иидуцированных переходов n_{ik} пропорционально плотности энергии излучения v и числу атомов с энергией ε_i;

$$n_{ik}^{\text{IHII}} = B_{ik}N_\imath\rho(\nu,T),$$

где B_{ik} - коэффициент индуцированного излучения. В стационарном состоянии имеем ИЛи

$$n_{ki} = n_{ik}^{\text{ca}} + n_{ik}^{\text{PH}}$$

$$B_{ki}N_{ii}\rho(v,T) = A_{ik}N_i + B_{ik}N_{i\rho}\rho(v,T).$$

Найдем отсюда плотность энергии излучения

$$\rho(v,T) = \frac{A_{ik}N_i}{B_{ki}N_k - B_{ik}N_i^*} = \frac{A_{ik}}{B_{ki}\frac{N_k}{N_i} - B_{ik}}.$$

В состоянии равиовесия числа N_i и N_k должны удовлетворять распределению Максвелла - Больцмана (газ атомов является невырожденным практически при любых достижимых температурах, cM. $35):

Отсюда находим

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)/kT}.$$

$$\rho(v,T) = \frac{\frac{A_{ik} g_i}{B_{ki} g_k}}{e^{\frac{\varepsilon_i - e_k}{kT}} - \frac{B_{ik} g_i}{B_{ki} g_k}}.$$

Для того чтобы это выражение неограничеино возрастало при $T \to \infty$, необходимо считать, что $B_{ik} g_i = B_{ki} g_k$ (принцип детального равновесия для индуцированного излучения и поглощения частоты v). Тогда имеем

$$\rho(v,T) = \frac{\frac{A_{ik}}{B_{ik}}}{e^{\frac{\varepsilon_i - E_k}{kT}} - 1}.$$

Согласно термодинамическому закону Вина ($ 16) функция $\rho(v,T)$ должна иметь вид $v^3 f(v/T)$. В силу этого мы должны положить

$$\varepsilon_i - \varepsilon_k = hv \quad \text{и} \quad \frac{A_{ik}}{B_{ik}} = Av^3,$$

тогда

$$\rho(v,T) = \frac{Av^v}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1}.$$

Постоянная A в этом выражении может быть найдена, например, путем предельного перехода $hv/kT \& 1$ и сравнения результата с формулой Релея - Джинса

$$\rho(v,T) = \frac{8\pi kT}{c^2} v^2.$$

Отсюда находим $A = 8\pi h/c^3$, и формула $(66,21)$ становится тождественной с формулой Планка.

Обратим внимание чнтателя на важную роль индуцированного излучения в теории квантовых усилителей и генераторов излучения. Предположим, что в среду, содержащую атомы с уровнями энергии ε_i, попадает монохроматический (почти монохроматический) пучок света с частотой $\nu = (\varepsilon_i - \varepsilon_k)/h$. Это излучение будет частично поглощаться атомами, иаходящимися на уровне ε_k, причем поглощаемое количество энергии d_a будет пропорционально числу переходов $k \to i$ и энергии $hv = \varepsilon_l - \varepsilon_k$. Согласно формуле (66.14) имеем

$$J_a = n_{ki} hv = B_{ki} N_k \rho(v,T) hv.$$

С другой стороны, атомы в состоянии с энергией ε_i будут излучать волны частоты v как спонтанно, так и вынужденно (индуцированное излучение). Излучаемая энергия J_e будет согласно (66.15), (66.17) равиа

$$J_e = \left(n_{ik}^{\text{cm}} + n_{ik}^{\text{qH}} \right) hv = A_{ih} N_i hv + B_{ik} N_i \rho(v,T) hv.$$

Для разности излученной и поглощенной энергии J получаем

$$J = J_e - J_a = \rho(v,T) hv \left[B_{ik} N_i - B_{ki} N_k \right] + A_{ik} N_i hv.$$

Из этой формулы видно, что среда ножет являться усилителем излучения (обладать отрицательной абсорбцией), если разность $(B_{ik} N_i - B_{ki} N_h)$ больше величины $-A_{ik} N_l / \rho(\nu, T)$. Это условие будет во всяком случае выполнено, если создана инверсия заселенностей

$$\frac{N_i}{N_k} > \frac{B_{ki}}{B_{ik}} = \frac{g_i}{g_k},$$

т. е. число атомов с энергией ε_i, рассчитанное на одно состояние $n_i = N_i/g_i$, больше, чем такое же число $n_h = N_h/g_k$ для нижележащего уровня ε_k. Как мы видели в §59, такая инверсия формально может быть описана как состояние с отрицательной температурой $T < 0$. Это состояние должно быть создано и должно подлерживаться путем непрерывной (или нмпульсной) «подкачки» частиц на вышележащий уровень. (Мы не будем останавливаться на методах осуществления этой «подкачки».) Описанный эффект лежит в основе устройства квантовых усилителей и генераторов электромагнитных волн (лазеры и мазеры).

27.1.4 Boltzmann Kinetic Equation

Теория

Перейдем к изучению второго предельного случая в теории кинетических явлений - случая разреженных газов. Введем вновь понятие функции распрелеления и будсм в этом параграфе (и в последующих) считать аргументами функции распределения не координаты и проекции импульса, а координаты частнцы x, y, z и проекции скорости ξ, η, ζ. При этом кинетическое уравнение, выводом которого мы займемся в этом параграфе, имеет более удобный вид. Соответственно координатами μ-пространства будут величины $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$. Передвигаясь по фазовым траекториям, изображающие точки распределены в μ-пространстве с плотностью

$$f(r, v, t) = f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t).$$

Формально движение изображающих точек можно рассматривать как течение некоторой «жидкости». Если бы столкновения между частицами отсутствовалн, то изменение плотности изображающнх точек онисывалось бы уравнением непрерывности в пространстве шестi измерений

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{t}} + \nabla_k j_k = 0.$$

Компоненты вектора плотности тока в μ-пространстве равны fv_i и $fw_i (i = 1, 2, 3)$, где $w_t = dv_i/dt$ - проекцин ускорения частицы. В более подробной записи это уравнение имеет, таким ооразом, вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(fv_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(fw_k) = 0.$$

(Во втором и третьем слагаемом множители v_k и? могут быть, конечно, вынесены из-под знака пронзводной, так как они не зависят от x_k и v_k соответственно.) Заметим, что проекции w_k отлнчны от нуля только в том случае, если газ помецен во внешнее поле. Как мы уже упоминали в 62, столкновения между молекулами газа приводят к скачкообразному измегению проекций скорости (при неизменных координатах) и, следовательно, к скачкообразному перемецеиию изображающих точек в μ-пространстве. B этом приближения изображающие точки «гибнут» в одних частях μ-пространства и «рождаются» в других, не пересекая границ выделенного в μ-пространстве объема. Это значит, что приближение «мгновенных» столкновений выиуждает нас ввести в правой части уравыеени непрерывности источники и стоки молекул данной скорости в данной точке пространства. Поэтому уравнение (67.2) заменится уравнением

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(fv_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f\omega_k) = J = q_{\text{НСТ}} - q_{\text{сТ}}$$

где d (по причинам, которые выясняются в дальнейшем) называется интегралом столкновеиий (stoss integral), а величины $q_{\text{ист и}}\, q_{\text{ст}}$ иредставляют собой мощности источиков и стоков (число молекул со скоростью $\boldsymbol{v}$ в точке $\boldsymbol{r}$, появляющи хся или исчезаюции за единицу времени в единице объема и отнесенное к едиинчному иитервалу

скоростей). Мо будем при этом сиипань газ достапочно разрежек- нбLн u учитьвать только парные столкновения молекул, пренебрегая воз.онностою одновременного сбаинения компдексов из трех, чемbцех u m. ∂. молекуд. Derейдем нахождению $q_{\text{ие и}}\, q_{\text{ст}}$

Рассмотрим столкновения молекул, из которых одна инеет ско рость, заключенную в интервале $(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}+dv)$, а другал - сиорость, заключенную в ннтервале $(v', v'+dv')$. После соударения эти молекулы приобретают скорости, лежание в интервалах $(\tilde{v}, \tilde{v}+d\tilde{v})$ и $(\tilde{v}', \tilde{v}'+d\tilde{v}')$ соответственно, Yicдo таких столкновений, проИсходящих за единицу времени в единичном объеме, пропорционально числам сталкнваюнихея молекул со сКоростями В ннтервалах $(v, v+dw)\,(v', v'+dv')$ и интервалам значений скоростей после удара $d\tilde{v}d^3v^r$. Таким образом, зто чіздо может быть запи* саНО В виде

$$P\left(\tilde{v}, \tilde{v'}|v, \tilde{v}'\right) f'd'vd^3v'd^3\tilde{v}d^3\tilde{v}',$$

где мы для краткости обозначим $f \equiv f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$, $f' \equiv f\,(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}', t)$; $P\,(\tilde{v}, \tilde{v}'|\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')$ - плотность вероятности соударения $\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \to \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{v'}$, зависящая от скоростей обеих молекул до и после удара. Полное число соудареиий, нспытываемых молекулами со скоростями в ннтервале $(v, v+dv)$ за единицу времени в единице объема (они одновременно представляют собой ввиду малости интервала dv убыль числа молекул этого типа), мы получим, интегрируя по всем значениям $v', \tilde{v}, \tilde{v}'$.

Таким образом, мощность стоков в уравнении (67.3) равна

$$q_{\text{сТ}} = \iiint P\,(\tilde{v}, \tilde{v}'|\boldsymbol{v}, v')\, f f' d^3v' d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}'.$$

Наряду с процессами $v, \mathfrak{v}' \to \tilde{v\tilde{v}\tilde{r}}$, приводящими к уменьшению числа молекул со скоростью v, в газе происходят и обратные процессы $\tilde{v}, \tilde{v}' \to v, v'$, которые приводят к увеличению числа молекул со скоростью $\boldsymbol{v}$, Эти процессы порождают источники с мощностью

$$q_{uc\text{C}} = \iiint P\,(v, v'|\tilde{v}, \tilde{v}')\, \tilde{f}'\tilde{f}' d^3v' d^u\tilde{u} d^3\tilde{v}',$$

где $P\,(v, v'|\tilde{v}, \tilde{v}')$ - плотность вероятности перехода $v, v' \to \tilde{v}, \tilde{v}'$; $\tilde{f} = f(r, \tilde{v}, t), \tilde{f}' = f\,(r, v', t)$ (мы еще раз подчеркиваем, что первый аргумеит функции распредетения r одинаков в выражениях f, f', f. f', так как при ударе координаты считаются, в приблнжении мгновенных соударений, неизменяющимнся и различием в положении центров сталкивањоцися молекул мы пренеорегаем).

Гакия образом, для интеграла соударений получнм

$$J = q_{\text{Не}\tau} - q_{\text{er}} =$$
$$= \iiint \left[P\,(v, v'|\tilde{v}, \tilde{v}')\, \tilde{f}\tilde{f}' - P\,(\tilde{v}, \tilde{v}', v, v')\, f f'\right] d^3v' d^3\tilde{v} d^3\tilde{v}'$$

Установим некоторые важные свойства функции P. Будем счнтать, что имеет место принцип детального равновесия. С квантовомеханической точки зрения это значит, что мы либо рассматриваем газ бесспиновых частиц, либо проводим усреднение по спинам иачального и конечного состояний. С точки зрения классической механикн это означает предположение о сферической симметрии частиц газа (еще самим Больцманом было отмечено, что для частиц несферической формы принцип детального равновесия несправедлив). С указаниым ограничением принцип детального равновесия в больцмановском предельном случае справедлив даже при наличии внешнего поля, зависящего от времени, так как в приближении «мгiовенных» соударений сила взаимодействия при соударении должна считаться сколь угодно большой ($F \to \infty$) и по сравнению с ней воздействие внешиего поля является пренебрежимо малой величиной. Такнм образом, мы считаем функцию P симметричной по отношению к перестановке аргумеяттов начального и конечного состояния:

$$P\,(\tilde{v}, \tilde{v}', \boldsymbol{v}, \tilde{v}') = P\,(v, v'|\tilde{v}, \tilde{v}')$$

В снлу этого уравнеиие (67.3) может быть записано в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}\left(fv_k\right)+\frac{\partial}{\partial v_k}\left(fw_k\right)= \\ =\iiint P\left(\tilde{v},\boldsymbol{v}'|\tilde{\boldsymbol{v}},\tilde{\boldsymbol{v}'}\right)\left(\tilde{f}\tilde{f}'-ff'\right)d^3v'd^3\tilde{v}d^3\tilde{v}'.$$

Это уравнеиие называется кинепичеким уравнением Больцмана.

Далее, из самого определения функции P следует ее симметрня по аргументам первой пары $\boldsymbol{v}$ и $\boldsymbol{v}'$ и по аргументам второй пары $\tilde{v}$ и $\tilde{v'}$ в отдельности

$$P\left(\boldsymbol{v}',\boldsymbol{v}|\tilde{v},\tilde{v}'\right)=P\left(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}',\tilde{v},\tilde{v}'\right)$$
$$P\left(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}'|\tilde{v}',\quad\tilde{v}\right)=P\left(\boldsymbol{v},\quad\boldsymbol{v}'|\tilde{v},\quad\tilde{v}'\right).$$

Как видио из формулы (67.9), уравнение Больцмана представляет собой сложное нелинейное интегро-дифференциальное уравнение, приближенное решение которого возможно только в некоторых весьма частных случаях. Однако, как мы увидим в последующих параграфах, уравнение Больцмана позволяет получить ряд важных следствий весьма общего характера. Ограничиваясь рассмотрением только упругих соударений и считая нассы молекул одинаковыми, запишем законы сохранения импульсов и энергии при ударе в форме

$$v+v'=\tilde{v}+\tilde{v}',$$
$$v^2+v'^2=\tilde{v}^2+\tilde{v}'^2.$$

Эги уравнения показывают, что функцня $P\left(v,v'|\tilde{v},\tilde{v'}\right)$ содержит сингулярные дираковские множители

$\delta\left(\xi+\xi'-\tilde{\xi}-\hat{\xi}'\right)\delta\left(\eta+\eta'-\tilde{\eta}-\eta'\right)\delta\left(\zeta+\xi'-\tilde{\xi}-\tilde{\xi}'\right)=$

и

(????)

$$=\delta\left(v+v'-\tilde{v}-\tilde{v}'\right)\delta\left(v^2+v'^2-\tilde{v}^2-\tilde{v}'^2\right),$$

обеспечивающие выполнение законов сохранения (67.11), (67.12) при ударе. Имеем поэтому для интеграла соударенний формулу

$$d=\iiint\prod\left(\mathfrak{v},\mathfrak{v}'|\tilde{\boldsymbol{v}},\tilde{\mathfrak{v}}'\right)\left(\tilde{f}\tilde{f}'-ff'\right)\delta\left(\mathfrak{v}+\mathfrak{v}'-\tilde{\boldsymbol{v}}-\tilde{\boldsymbol{v}}'\right)\delta\left(v^2+v'^2-\tilde{v^2}-\tilde{v'^2}\right)d^3v'd^3vd^3v',$$

где $\Pi\left(v,\mathfrak{v}'|\tilde{v},\tilde{v}'\right)$ - несингулярный множитель в $P\left(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}'|\tilde{v},\tilde{v'}\right)$. Очевидным является тот факт, что IT $\left(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}'|\tilde{\mathfrak{v}},\tilde{v'}\right)$ обладает теми же свойствами симметрии (67.8) и (67.10), что и $P\left(\boldsymbol{v},v'|\tilde{v},\tilde{v}'\right)$:

$$\prod\left(v,v'|\tilde{v},\tilde{v}'\right)=\prod\left(\tilde{v},\tilde{v}'|v,v'\right)$$
$$\prod\left(v',v|\tilde{v},\tilde{v}'\right)=\prod\left(v,v',\tilde{v},\tilde{v}'\right)$$
$$\prod\left(v,v'|\tilde{v}',\tilde{v}\right)=\prod\left(\mathfrak{v},\mathfrak{v}'|\tilde{v},\tilde{v}'\right)$$

Наличие четырех &-фуикций в (67.13) позволяет провести важное преобразование пнтеграла столкновеиий и выполнить четыре интегрирования, сведя тем самым девятикратный интеграл (67.13) к пятикратному интегралу.

Обозначим через q относительную скорость частнц до соударения

$$q=v'-v.$$

Нз (67.11) имеем $\tilde{v}-v=v'-\tilde{v}'$. Вводя обозначение $\tilde{v}-v=a$ для скоростей частиц после удара, получаем

$$\tilde{v}=v+a,\quad\tilde{v}'=v'-a.$$

Подставляя (67.16) в формулу (67.12), находим

$$a^2 = qa.$$

Запичем $\boldsymbol{a}$ в виде ea, где e - единичный вектор, иаправленный вдоль $(\tilde{v} - v)$. Тогда для модуля a из (67.17) получаем $a = qe$.

Отсюда $\boldsymbol{a} = (\boldsymbol{q})\boldsymbol{e}$, и для скоростей частиц после удара окончательно иаходим

$$\dot{v} = \mathfrak{v} + (qe)e, \quad \tilde{v'} = \mathfrak{v}' - (qe)e$$

Так как эти выражения удовлетворяют законам сохранения импульса и энергии, то подстановка этих значений в интеграл столкновений обращает в ноль аргументы всех δ-функций.

Для упрощения интеграла соударений поступим теперь следующим образом. Проведем в правой части (67.13) интегрирование по $\tilde{v}$ (воспользовавшись тем, что подынтегральное выражение содержит $\delta\left(v + v' - \tilde{v} - \tilde{v'}\right)$. Получим тогда интеграл

$$\iint \Pi\left(v, v' : \tilde{v}, \tilde{v'}\right)\left(\tilde{f}\tilde{f}' - ff'\right)\delta\left(v^2 + v'^2 - \tilde{v}^2 - \tilde{v}'^2\right)d^3v'd'^3\tilde{v},$$

где во всех множителях подынтегрального выражения $\tilde{v'}$ должно быть выражено через $\mathfrak{v}, \tilde{v}', \tilde{v}$, т, е. $\tilde{v}' = \tilde{v} + \boldsymbol{v}' - \tilde{\boldsymbol{v}}$. Для того чтобы выполнить еще одно интегрирование (воспользовавцись тем, что в подыитегральном выражении есть еще одна δ-функция), перейдем от переменной $\tilde{v}$ к переменному вектору Re согласно формуле

$$\tilde{v} = v + Re(qe)$$

Заметим, сравнивая последною формулу с (67.18), что фактически в пространстве векторов $R\boldsymbol{e}$ вклад в интеграл, благодаря наличию δ-функцни, внесет только сфера $R = 1$. Действительио, подставляя значения $\tilde{v}$ и $\tilde{v}'$ из (67.19), имеем для аргумента δ-функции веражение

$$\begin{aligned} v^2 + v'^2 - \tilde{v}^2 - \tilde{v}'^2 &= v^2 + v'^2 - (v + Re(qe))^2 - (v' - Re(qe))^2 = \\ &= 2R(qe)^2(1 - R). \end{aligned}$$

Нитеграл столкиовений принимает теперь вид

$$\begin{aligned} &\iint \Pi\left(v, v'|\tilde{v}, \tilde{v}'\right)\delta\left[2R(qe)^2(1 - R)\right]\left(\tilde{f}'\tilde{f}' - ff'\right)\frac{\partial(\xi, \tilde{\eta}, \tilde{\xi})}{\partial(R, \theta, \varphi)} \times \\ &\times R^2 dR d\Omega d^3v' \end{aligned}$$

где $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ - элемент телесного угла для вектора $\boldsymbol{e}$. Мы могли бы несложным образом вычислить якобнан в носледнем выражении, однако, в этом нет, как мы увидим, необходимости. Выполним интегрирование по R в (67.20), пользуясь при этом известной формулой (см. «Математическое приложение»)

$$\int F(R)\delta(\varphi(R))dR = \sum_i \frac{F\left(R_i\right)}{\left|\varphi'\left(R_i\right)\right|},$$

где R_i - простые корни уравнения $\varphi\left(R_i\right) = 0$, лежащие в области интегрирования. Получим для интеграла соударений формулу

$$J = \iint \sum\left(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}', \boldsymbol{e}\right)\left(\tilde{f}\tilde{f}' - f\tilde{f}'\right)d^3v'd\Omega.$$

Через $\Sigma\left(v, v', e\right) = \Sigma\left(v, v', \theta, \varphi\right)$ мы обозначили произведение величины $\Pi\left(v, v'|\tilde{v}, \tilde{v}'\right)$ и всех множителей, возникающих при интегрировании по R (включая якобиан $\left.\frac{\partial(\xi, \tilde{\eta}, \tilde{\xi})}{\partial(R, \theta, \tilde{\eta})}\right|_{R=1}$).

Напомним еще раз, что во всех множителях подынтегральной функции $\tilde{v}$ и $\tilde{v'}$ должны быть выражены через $\mathfrak{v}, v'$ и e согласно формулам (67.18). Отыскание функции $\Pi\left(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}'|\tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}'\right)$ есть задача теории столкновений, основанной на законах либо

классической, либо квантовой механики. Для ее решения необходимо задать конкретный закон взаимодействия частиц при сближении. Поэтому явный универсальный вид функций и Σ указан быть не может (именно поэтому мы отказалисъ от вычисленгя якобиана в (67.20)). Однако многие задачи кинетики могут быть рассмотрены и без знания явного вида $\Sigma(v, \sigma', e)$. Таким образом, мы имеем наряду с записью кинетического уравнения Больцмана (67.9), более удобной для вывода теорем общего характера, другую запись, следующую из выражения для интеграла столкновений (67.21)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k) = \iint \sum (v, v', e)\left(\tilde{f}\tilde{f}' - f f'\right) d^3 v' d\Omega.$$

Величина $\Sigma(v, v', e)$ была найдена Больцманом в рамках классической механики в предположении, что атомы газа представляют собой абсолютно твердые сферы с днаметрами d. В этом случае (см.. напрпмер, [1])

$$\Sigma(v, v', e) = \frac{d^2}{2} qe$$

и кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k) = \frac{d^2}{2} \iint (qe)\left(\tilde{f}\tilde{f}' - [f'\right) d^3 v' d\Omega.$$

27.1.5 The Bogoliubov method

Введение

The derivation of the Boltzmann equation presented in §67, the idea of which belongs to Boltzmann himself, cannot be regarded as rigorous. Indeed, writing this equation in the form of a continuity equation in μ-space with sources (the collision integral) on the right-hand side assumes, first, that the time variation of the distribution function $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ is additive with respect to two processes of different origin. The terms $(\partial/\partial r_i)(f v_i)$ and $(\partial/\partial v_i)(f v_i)$ in the left-hand side of (67.9) or (67.22) describe the gas flows arising from density gradients and external fields, whereas the right-hand side terms arise from accounting for molecular collisions. Thus, it is assumed that flows and collisions do not influence each other.

Second, in the collision integral, the values of the functions $f, f', \tilde{f}_1, \tilde{f}'$ are taken at the same spatial point $\mathbf{r}$, whereas, taking into account the finite size of molecules, the coordinates in the functions f and f' and in the functions $\tilde{f}, \tilde{f}'$ should be chosen differently.

Finally, and most importantly, the Boltzmann equation considers only pairwise molecular collisions, and there is no obvious prescription for including collisions involving groups of three, four, or more molecules. It is clear, however, that accounting for such processes is essential for dense gases.

In the binary-collision approximation, the mean free path is inversely proportional to the gas density $n = N/V = 1/\omega$:

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sigma n} = \frac{\omega}{\sigma}$$

)σ - эффективный поперечник парных соударений).

Как нзвестно, это приводит к тому, что коэффициенты переноса: x - коэффнциент теплопроводности, η - коэффицнент вязкости, не зависят от плотности n (и, стало быть, от давления). При учете многочастичных соударений выражение для λ должно иметь вид

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n + \alpha n^2 + \beta n^3 + \ldots} = \lambda_0 \left(1 + \frac{A}{\omega} + \frac{B}{\omega^2} + \ldots\right),$$

где коэффициенты α, A возникают в связи с учетом трехчастичных, коэффициенты β и B - в связи с учетом четырехчастичных и т. д. столкновений. В результате для длины свободного пробега и для коэффициентов переноса должны возникнуть вириальные разложения такого же типа, какие возникают в статистической физике для уравнения состояния нендеального газа (см. § 58).

В связн со сказанным пелесообразно подойти более строго к проблеме вывода кипетического уравнения и к его возможным обобшениям. 3 то можно сделать с помощью весьма общего и строгого метода, предложенного Н. Н. Боголюбовым [15], к краткому иэложеиию которого мы и переходим.

Метод

Имеем систему из N одинаковых частиц, состояние которой (в классической механике) мы будем задавать с помощью 2 N векторов r_i, v_i (совокупность r_i и v_i мы для краткости будем обозначать символом x_i, а пропзведение $d^3r_i d^3v_i$ - символом dx_i). Введем функнию распределения $F^{(N)}(x_1, x_2, ..., x_N)$ в Г-иространстве (мы считаем координатами $6N$-мерного Г-пространства координаты и проекции скоростей всех частиц). Выражение

$$F^{(N)}(x_1, x_2, ..., x_N)\, dx_1 dx_2, .dx_N$$

дает вероятность того, что изображаюуая точка в Г-гространстве находится в объеме $dx_1 dx_2, ...dx_N$, а функция $F^{(N)}(x_1, x_2, ..., x_N)$ нормирована на единицу

$$\int F^{(N)}(x_1, x_2, ..., x_N)\, dx_1 dx_2 ... dx_N = 1.$$

В силу тождественности частиц функция $F^{(N)}(x_1, ..., x_n, t)$ симметрична по аргументам $x_1, ..., x_N$.

Будем в дальнейшем считать, что внешние поля отсутствуют и частицы взаимодействуют с потенциалом взаимодействия $\mathcal{U}(r_{ik}) = mu(r_{ik})$, свойства которого мы обсуждали в \$58. Для исключения граничных эффектов будем рассматривать предельный случай $V \to \infty, N \to \infty, \omega = V/N$ остается конечным.

Так как частицы газа не рождаются и не исчезают, функция $F(N)(x_1, ..., x_N, t)$ подчиняется уравнению непрерывности в Г-пространстве:

$$\frac{\partial F^{(N)}(x_1, ..., x_N, t)}{\partial \bar{t}} + \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\partial}{\partial r_i} \left(F^{(N)} \boldsymbol{v}_i \right) + \sum_{k=1}^{N} \frac{\partial}{\partial v_i} \left(F^{(N)} \boldsymbol{w}_{ik} \right) \right] = 0,$$

где $w_{ik} = -\partial u(r_{ik}) / \partial r_i$ - ускорение частицы с номером i, вызванное взаимодействием с частицей k (штрих под знаком суммы означает условие $k \neq i$).

Введем n-частичные функции распределения $F_n^{(N)}$ с помощью формулы

$$F_n^{(N)}(x_1, ..., x_n, t) = V^n \int F^{(N)}(x_1, ..., x_N, t)\, dx_{n^+\mathbf{1}}, ..., dx_N. \cdot \quad (68.3)$$

Найдем дифференциальное уравнение, которому подчиняется функция $F_n(x_\mathbf{1}, ..., x_n, t)$ (здесь и в дальнейшем мы опускаем для краткости индекс N в обозначении $F_n^{(N)}(x_1, ..., x_n, t)\Big)$. Умножим для этого обе части (68.2) на $V^n dx_{n+1}, ..., dx_N$ и проинтегрируем полученное равенство. Пользулсь определеиием (68.3), получим

$$\frac{\partial F_n\left(x_1,...,x_n,t\right)}{\partial t}+\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial}{\partial r_i}\left[F_n\left(x_1,...,x_n,t\right)v_i\right]+$$
$$+\frac{1}{V}\sum_{i=n+1}^{N}\int\limits_{\frac{\partial}{\partial r_i}}\left[F_{n+1}\left(x_1,...,x_n,x_i,t\right)v_i\right]dx_i+$$
$$\div\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}\frac{\partial}{\partial v_l}\left[F_n\left(x_1,...,x_n,t\right)w_{ik}\right]+$$
$$+-\frac{1}{V}\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=n+1}^{N}\frac{\partial}{\partial o_i}\int F_{n+1}\left(x_1,...,x_n,x_k,t\right)w_{ik}dx_k+$$
$$+\frac{1}{V}\sum_{i=n+1}^{N}\sum_{k=1}^{n}\int\limits_{\frac{\partial}{\partial v_i}}\left[F_{n+1}\left(x_1,...,x_n,x_i,t\right)w_{ik}\right]dx_i+$$
$$+\frac{1}{V^2}\sum_{i=n+1}^{N}\sum_{k=n+1}^{N}\int\limits_{\frac{2}{v_i}i}F_{n+2}\left(x_1,...,x_n,x_i,x_k,t\right)w_{ik}\Bigg]dx_idx_k=0.$$

Заметим теперь, что в этом уравыгнии 3-е, 6-е и 7-е слагаемые тождсственно равны нулю. Действительно, каждое из этих слагаемых представляет собой интеграл от трехмерной дивергенцин (3-е слагаемое – в пространстве координиат молекулы i, 6-е и 7 -е в пространстве скоростей молекулы i). По теореме Гаусса оии могут быть преобразованы в интеграл по граничноп поверхности. Но функаия F_n обращается в нуль, когда координаты любой частицы газа соответствуют точкам, лежащим на стенке сосуда (абсолютио непроницаемые стенки), и, с другой стороны, функция распределения F_n стренгится к нулю, когда $v_i\to\infty$. Поэтому интеграл от дивергенции равен нулю и в координатном пространстве, и в пространстве скоростей. C другой стороны, 5-е слагаемое в (68.4) можно, пользуясь симметрией $F_{r:+1}\left(x_1,...,x_n,x_k,t\right)$, преобразовать следугоЩим образом:

$$\frac{1}{V}\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=n+1}^{N}\frac{\partial}{\partial v_i}\int F_{n+1}\left(x_1,...,x_nx_k,t\right)w_{ik}dx_k=$$
$$=\frac{N-n}{V}\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial}{\partial v_i}\int F_{n+1}\left(x_1,...,x_{n+i},t\right)w_{1,n+i}dx_{n+\mathrm{i}}$$

Пренебрегая любым конечиым значением n по сравнению с $N\to\infty$, получим окончательное уравнение:

$$\frac{\partial F_n\left(x_1,...,x_n,t\right)}{\partial t}+\hat{H}_nF_n\left(x_1,...,x_n,t\right)=$$
$$=-\frac{1}{\omega}\sum_{i=1}^{n}\int w_{i,n+1}\frac{\partial F_{n+1}\left(x_1,...,x_{n+1},t\right)}{\partial\sigma_i}dx_{n+1},$$

где оператор $\hat{H}_n$, который мы будем называть оператором Гамильтона для системы n частиц (он, естественно, не имеет ничего общего с квантовомеханическим гамильтогианом), определлется фориулой

$$\hat{H}_n=\sum_{i=1}^{n}v_i\frac{\partial}{\partial r_i}+\sum_{i,k=1}^{n}w_{ik}\frac{\partial}{\partial v_i}.$$

Таким образом, n-частичные функции распределения подчинены системе линейных интегро-дифференциальных уравнений (68.5). Эта система является «ацепляющейся», так как уравнеиюя для функции F_n содержат в правой части функцию F_{n+1}. Физическн это отражает факт пезамкнутости любой группы из n молекул ($n < N$), взаимодействующнх с остальными $(N-n)$ молекулами. Оператор Гамильтона $\hat{H}_n$, как видно из (68.5), однозначно определяет временную эволюцию функцни $F_n(x_1, ..., x_n, t)$ для замкнутой системы n частиц, в то время как іравая часть (68.5) описывает ее гезамкнутость. Ясно, что строгое решение всей совокупности уравнеиий (68.5) неъозможно и речь может идти только о приближенных методах их интегрирования, связанных с каким-либо способом кобрывая цегочки уравнений Боголюбова.

Запишем в явном виде уравнения для F_1 и F_2, которыми нам придется заниматься более детально:

$$\frac{\partial F_1(x_1,t)}{\partial t} + \hat{H}_1 F_1(x_1,t) = -\frac{1}{\omega}\int w_{12}\frac{\partial F_2(x_1,x_2,t)}{\partial v_1}dx_2,$$

$$\frac{\partial F_2(x_1,x_2,t)}{\partial t} + \hat{H}_2 F_2(x_1,x_2,t) = -\frac{1}{\omega}\int\left[\boldsymbol{\omega}_{13}\frac{\partial F_3(x_1,x_2,x_3,t)}{\partial v_1} + w_{23}\frac{\partial F_3(x_1,x_2,x_3,t)}{\partial v_2}\right]dx_3,$$

rge

$$\hat{H}_1 = v_1\frac{\partial}{\partial r_1},$$

$$\vec{H}_2 = v_1\frac{\partial}{\partial r_1} + v_2\frac{\partial}{\partial \mu_2} + w_{12}\frac{\partial}{\partial v_1} + w_{21}\frac{\partial}{\partial v_2}.$$

Будем считать газ разреженным настолько, что параметр $r\$/\omega \sim r_0/\lambda$ (r_0 - радиус взаимодействия, λ - длина свободного пробега) мал по сравнению с единицей:

$$\frac{r_0^3}{\omega} \sim \frac{r_0}{\lambda} \leqslant 1.$$

В правой части уравнений (68.5) стоят члены, имеющие порядок величиины r_0^8/ω, так как интегрированне по координатам ведется (благодаря множителю $\partial u(r_{i,n+\mathcal{I}})/\partial \boldsymbol{r}_i$) по объему $\sim r_0^3$.

Тем пе менее метод решения системы (68.5) с помощью разложения по малому параметру $r_0^{\hbar}/\omega$ оказывается недостаточным. Чтобы понять причину этого, введем три характерных времеии: эффективную длительность соударений $\tau_0 \sim r_0/\tilde{j}$, средиее время между столкновениями

$$\tau \sim \frac{\lambda}{\bar{v}} \sim \underset{r_0^3}{\infty}\frac{r_0}{\bar{v}} \gg \tau_0$$

и время макроскопической релаксации T, которое различио в различных физических задачах, но, как правило, много больше τ. Итак, мы имеем

$$\tau_0 \leqslant \tau \leqslant T.$$

Как видно из уравнения (68.6), описывающего изменение во времени функции F_1 в нулевом приближении по параметру r_0^3/ω, это уравнелие не содержит потеициал межмолекулярных сил $u(r_{ik})$. Это значит, что за времена порядка τ_0 функция F_1 не испытывает существенных изменений за счет межмолекулярных взаимодействий (столкновеьий) и может приближенно считаться постоянной. Однако, как показываег анализ поправочного члена в правой части (68.6) [16], за время порядка τ измегения функции F_1 становятея уже существенными и разложение по степеиям r_0^8/ω перестает быть достаточиым.

В протнвоположность этому, уравнение (68.7), описывающее эволюцию во времени F_2 (и, вообще, уравнения 68.5 при $n \geqslant 2$), уже в нулевом приближении по параметру r_0^3/ω содержит потенциал межмолекуляяных сил (в слагаемых $\boldsymbol{w}_{ik}(\partial F_n/\partial \boldsymbol{w}_i)$ оператора

Гамильтона $\hat{H}_n$), что приводит k «быстрым» релаксационным изменениям функций $F_2, F_3, ...$ за время порядка т в $_0$ Однако на "грубой» шкале времеии, учитывающей только изменепия за времена $t \geqslant \tau$, эти быстрые изменения функций $F_n (n \geqslant 2)$ усредняются и остается лишь плавная эволюция этих функций. Представляется весьма правдоподобным считать при этом, что медленная эволюция многочастичных функций распределения (после первоначального этапа быстрой хаотизации за время τ_0) полностью определяется медленной эволюцией одночастичной функции $F_1(x, t)$.

Ввиду этого метод трактовки системы уравнений (68.5), пред" ложенный Боголюбовым, заключается в следующем:

1. Предполагается, что все многочастичные функции распределения зависят от времени только через функцию $F_1 (\xi_1 t)$:

$$F_n (x_1, ..., x_n, t) = F_n (x_1, ..., x_n, F_1(\xi, t)) .$$

Отметим, что функция $F_n (x_1, ..., x_n | F_1)$ не зависит от аргуменга ξ функции $F_1(\xi, t)$ (мы специально обозначаем первый аргумент функции F_1 символом ξ, чтобы не было опасности спутать его с одним из аргументов $x_1, ..., x_n$). Каждой функции $F_1(\xi, t)$ сопоставляется не зависящее от ξ число $F_n (x_1, ..., x_n, t)$ (зависящее параметрически от $x_1 + ..., x_n$ и t). Такая зависимость называется функциональной. а сама функция F_n называется функционалом от F_1. Мы отделяем в формуле (68.10) и во всех последующих формулах функциональный аргумент F_1 от обычных аргументов $x_1, ..., x_n$ вертикальной чертой и будем для краткости часто опускать аргументы функции F_1.

Можно показать, что самая общая форма функциональной зависимости произвольной функции $\psi (x_1, ..., x_n | F_1)$ от F_1 дается формулой

$$\psi_n (x_1, ..., x_n | F_1) = \int A (x_1, ..., x_n, \xi) \Phi (F_1(\xi, t)) d\xi_n$$

где $A (x_1, ..., x_n, \xi)$ и $\Phi(y)$ - некоторые, довольно произвольные функиюи свонх аргументов (такие, что иитеграл в (68.11) сущесiвуег).

2. Функции $F_n (x_1, ..., x_n | F_1)$ при $n \geqslant 2$ (но не функция $F_1(\xi, t)$!) представляются вирнальными разложениями по степеням $1/\omega$ (фактически эти разложения идут по стспеням безразмерного параметра $r\delta\delta i\omega$, но формально удобно записывать их как разложения по

$$F_n (x_1, ..., x_n | F_1) = F_n^{(01} (x_1, ..., x_n | F_1) + \frac{1}{\omega} F_n^{(1)} (x_1, ..., x_n | F_1) + ...$$

Мы переходим теперь к вывопу уравнения, описываюыего медленную эволюцию функции $F_1(x, t)$, _ кинетического уравнения. Подставляя вириальное разложение (68.12) для Функции $F_2 (x_1, x_2 | F_1)$ в правую часть уравнения (68.6), получим

$$\frac{\partial F_1 (x_1, t)}{\partial t} + \hat{H}_1 F_1 (x_1, t) = - - \frac{1}{\omega} \int_{12} \frac{\partial F_2^0 (x_1, x_2 | F_1)}{\partial v_1} dx_2 - \frac{1}{\omega^2} \int w_{12} \frac{\partial F_1 (x_1, x_2 | F_1)}{\partial v_1} dx_2 + ...$$

Таким образом, мы получим кинетическое уравнение: с точностью до величнн первого порядка по r_0^3/ω, если найдем функциональную зависимость $F_2^{(0)}$ от F_1; с точностью до членов Порядка $(r_0^*/\omega)^2$, если пайдем функциональную зависимость $F^{(1)}$ от F_1, и, вообще, с точностью по членов $(r_0^3/\omega)^k$, если найдем функциональную зависимость $F_2^{(k-1)}$ от F_1. Поставим перед собой задачу: вызести кине тическое уравнение с точностью до чиенов первого порядка по r_0^*/ω (хотя наметим путь нахождения и следуюцих чиенов в этом уравнении). Читателей, интересующихся более детальным изложением, мы отсылаем к

монографиям 17, 15, 16] и жуурлальным статьям (довольно полный список лнтературы имеется в [16]).

Запишем уравнение (68.13) в виде

$$\frac{\partial F_1(x_1,t)}{\partial t} = L_0(x_1,F_1) + \frac{1}{\omega}L_1(x_1|F_1) + \frac{1}{\omega^2}L_2(x_1|F_1) + ...,$$

Где

$$L_0(x_1,F_1) = -\hat{H}_1 F_1(x_1,t),$$
$$L_1(x_1|F_1) = -\left\{ w_{12}\frac{\partial F_{\underline{Q}}{}^0(x_1,x_2|F_1)}{\partial v_1}dx_2,\right.$$
$$L_2(x_1|F_1) = \cdots\left(w_{12}\frac{\partial F_2{}^1(x_1,x_2|F_1)}{\partial v_1}dx_2,\right.$$

Для дальнейшего нам нужно найти выражение для производной по времени произвольной функции $\psi(x_1,...,x_n:F_1)$, зависящей от времени только посредством функьионального аргумента $F_1(\xi,t)$. С помощью формул (68.11) иг (68.14) находим

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \int A(x_1,x_2,\xi)\,\Phi'(F_1(\xi,t))\,\frac{\partial F_2(\xi,t)}{\partial t}d\xi =$$
$$= \int A(x_1,x_2,\xi)\,\Phi'(F_1(\xi,t))\,L_0(\xi,F_1)\,d\xi +$$
$$+\frac{1}{\omega}\int A(x_1,x_2,\xi)\,\Phi'(F_1(\xi,t))\,L_1(\xi|F_1)\,d\xi + ...$$

Отсюда видно, что производная ö»/at может быть представліена с помощью внриального разложения

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{D}_0\psi + \frac{1}{\omega}\hat{D}_1\psi + ...,$$

где $\dot{D}_0$, $\dot{D}_1$... - формальные операторы дифференцирования ψ по t, посредетвом $F_1(\xi,t)$ с последующей заменой производной $\partial F_1/\partial t$ величинами $L_0(\xi,F_1), L_1(\xi|F_1), ...$

Вернемся теперь к уравнению (68.7), описывающему эволюцию во времени функции $F_2(x_1,x_2,t)$:

$\frac{\partial F_2(x_1,x_2,t)}{\partial t} + \hat{H}_2F_2(x_1,x_2,t) =$
$= -\frac{1}{\omega}\int\left[w_{13}\frac{\partial F_3(x_1,x_1,x_3,t)}{\partial v_1} + w_{23}\frac{\partial F_3(x_1,x_2,x_3,t)}{\partial\sigma_2}\right]dx_3$

и подставим в него вирнальные разложения (68.19) и (68.12) для $\partial F_2/\partial t$ и F_2. Собирая в полученном уравнении члены с одинаковыми степенямн $1/\omega$, получим

$$\hat{D}_0F_2^{0)} + \hat{H}_2F_2^{(0)} = 0,$$
$$\hat{D}_0F_2^{(t)} + \hat{H}_2F_2^{1'} = -\hat{D}_1F_2^{(0)} - \int\left[w_{13}\frac{\partial F_2^{(2)}}{\partial v_1} + w_{23}\frac{\partial F_y^{(0)}}{\partial v_2}\right]dx_3,$$

Для решения поставленной нами задачи (иайти вид кинетического уравнения (68.14) с точностью до членов $\sim r_0^8/\omega$) нам надо найти функционал $L_1(x_1,F_1)$ и, следовательно, согласпо (68.16) найти функционал $F_{\overleftarrow{\ }}^{(0)}$ от F_1. Для этого достаточно решить уравнение (68.20). Это уравнение является функциональным (вспомним олределение оігераторов $\hat{D}_0, \hat{D}_1...(68.19)\Big)$. Покажем, следуя методу Боголюбова, как это уравнение может быть преобразовано в дифференциальное. Введсм для этого оператор динамического сдвига на время τ в замкнутой системе n частиц $\dot{S}_n(x_1,...,x_n,\tau)$:

$$\hat{S}_n(x_1,...,x_n,\tau) = e_-^{\tau\hat{H}_n}(x_1,...,x_n).$$

Мы понимаем при этом экспоненциальную функцию от оператора $\hat{H}_n$ как ряд Маклорена для этой функции

$$e^{\tau\hat{H}_n} = 1 + \tau\hat{H}_n + \frac{\tau^2}{2l}\hat{H}_n^2 + \cdots$$

Заметим, что поскольку операторные слагаемые $\hat{H}_n$ не коммутируют друг с другом ($(v_i\,(\partial/\partial r_i)$ и $w_{km}\,(r_{km})\,(\partial/\partial v_k)$ при $k = t$ или $m = i$), экспоненту $e^{\tau\hat{H}}n$ нельзя представить как произведение экспонент, соответствующих слагаемым $\grave{H}_n$. Операторы $\hat{S}_n(\tau)$ обладают тем свойством, что, действуя на координаты и скорости $\boldsymbol{r}_l$ и $\boldsymbol{v}_l(i = 1, 2, ..., n)$, системы n частиц в момент времени t преобразуют их в коорднната и скорости в момент времени $(t + \tau)$ (при условии, что система является замкнутой). Действительно, например, для оператора $\hat{S}_1(\tau)$ имеем

откуда

$$\hat{H}_1 r_1 = v_1 \frac{\partial}{\partial r_1} r_1 = v_1$$

$$\hat{H}_1^g r_1 = v_1 \frac{\partial}{\partial r_1} v_1 = 0, \quad \hat{H}_1 v_1 = 0,$$

$$\hat{S}_1(\tau) r_1 = e^{+\hat{H}_1} r_1 = \left(1 + \tau\hat{H}_1\right) r_1 = r_1 + v_1\tau,$$

$$\hat{S}_1(\tau)\sigma_1 = e^{\tau\hat{H}_1}\sigma_1 = v_1$$

(для одной изолированной частицы скорость есть интеграл движения, и движение этой частицы равномерно), так что

$$\hat{S}_1(\tau)\psi\,(r_1, v_1, t) = \psi\,(r_1 + v_1\tau, v_1, t)\,.$$

Для оператора $\hat{S}_n(\tau)$ с произвольным $n \geqslant 1$ имеем

$$\hat{H}_n = \sum_{i=1}^{n} \mathfrak{v}_i \tfrac{\partial}{\partial r_i} + \sum_{i,k=1}^{n} {\sum_{ik}}' \tfrac{\partial}{\partial v_i} =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{dr_i}{dt}\frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{dv_i}{dt}\frac{\partial}{\partial v_i}\right] = \sum_{i=1}^{n} \frac{dx_i}{dt}\frac{\partial}{\partial x_i}$$

и, следовательно, для малого промежутка времени от

$$\left(1 + \delta\tau\hat{H}_n\right)\psi\,(x_1, ..., x_n, t) = \psi\,(x_1 + \delta x_1, ..., x_n + \delta x_n, t)\,,$$

где δx_i - приращение величиины x_i за время $\delta\tau$, происходящее в силу законов дииамики в изолированной системе n частиц. Отсюда находим, разбивал время т на промеэкутки $\delta\tau$,

$$e^{\tau\hat{H}_n}\psi\,(x_1, ..., x_n, t) = \lim_{\Delta\tau\to 0}\left(1 + \delta\tau\hat{H}_n\right)^{\tau/\delta\tau}\psi\,(x_1, ..., x_n, t) =$$

$$= \psi\,(X_1, ..., X_n, t)\,.$$

Таким образом, если имеется некоторая функция динамическнх переменных замкнутой системы n частиц $\psi\,(x_1, ..., x_n, t)$, то

$$\hat{S}_n(\tau)\psi\,(x_1, ..., x_n, t) = \psi\left(\hat{S}_n(\tau)x_1, ..., \hat{S}_n(\tau)x_n, t\right) =$$

$$= \psi\,(X_1, ..., X_n, t)\,,$$

где X_i есть совокупность величин R_t, V_i - коорднnат и скоростей, которые имели бы частицы системы спустя время τ, если бы система n частиц была замкнутой. Величины X_i, очевидным образом, зависят, кроме τ, от всех величин x_i. Операторы $\dot{S}_n(\tau)$ описывают, таким образом, эволюцию во времени любых функций координат и скоростей замкнутой системы. Они обладают следующими очевидными свойствами:

$$\hat{S}_n(\tau_1)\,\hat{S}_n(\tau_2) = \hat{S}_n(\tau_1+\tau_1),$$
$$\hat{S}_n(\tau)\hat{S}_n(-\tau) = \hat{S}_n(0) = 1.$$

Для того чтобы преобразовать уравнение (68.20) в дифференциальное, заметим тенерь, что согласно формуле (68.15)

$$\frac{d}{d\tau}\left(S_1(\tau)F_1(x,t)\right) = \frac{d}{d\tau}\left(e^{\tau\hat{H}_1}\ F_1(x,t)\right) =$$
$$= \hat{H}_1\hat{S}_1(\tau)F_1(x,t) = -L_0\left(x, S_1(\tau)F_1\right).$$

Далее, согласно (68.18), (68.19) имеем

$$\hat{D}_0 F_2^{(0)}\left(x_1,x_2|\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,t)\right) =$$

$$= \int A\left(x_1,x_2,\xi\right)\Phi^r\left(\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,t)\right)L_0\left(\xi,\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,t)\right)d\xi =$$
$$= -\int A\left(x_1,x_2,\xi\right)\Phi'\left(\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,t)\right)\frac{d}{d\tau}\left(\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,t)\right)d\xi =$$
$$= -\frac{d}{d\tau}\int A\left(x_1,x_2,\xi\right)\Phi\left(\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,t)\right)d\xi =$$
$$= -\frac{d}{d\tau}F_2^{0!}\left(x_1,x_2,\hat{S}_1(\tau)F_1\right).$$

Так как в уравнении (68.20) аргументы функции F_1 (функциональный аргумеггт функции $F^{(0)}\left(x_1,x_2|F_1\right)$) произвольны, то, заменяя $F_1(\xi,t)$ на $\dot{S}_1(\tau)F_1(\xi,t)$, получим диффереицциальное уравнение

$$\frac{d}{d\tau}F_2^{00}\left(x_1,x_2|\hat{S}_1(\tau)F_1\right) - \hat{H}_2F_2^0\left(x_1,x_2|\hat{S}_1(\tau)F_1\right) = 0,$$

формальное решение которого может быть написано сразу с помощью оператора $\hat{S}_2(\tau)$: $F_2^{in}\left(x_1,x_2|\hat{S}_1(\tau)F_1\right) = e^{\tau\hat{H}_2}F_2^n\left(x_1,x_2,F_1\right) = \hat{S}_2(\tau)F_2^{0!}\left(x_1,x_2|F_1\right)$.

Чтобы найти «постоянную интегрирования» $F_2^{(0)}\left(x_1,x_2|F_1\right)$, надо задать начальное условие для $F_3^{(0)}\left(x_1,x_2|S_1(\tau)F_1\right)$ как функцию от τ. Это начальное условие согласно Боголюбову выбирается следующим способом. Если пренебречь возможностью “слипания» молекул в более сложные комплексы (считать потенциал $u\left(r_{ik}\right)$ монотонно убывающим с ростом $r_{i\delta}$ и практически равным нулю при $r_{ik} > r_0$), то в замкнутой системе из двух частиц выполняется условие

$$\lim_{\tau\to\infty}\hat{S}_2(\pm\tau)\left|r_1-r_2\right| = 0$$

согласно которому, каково бы нн было взаимное расстояние r_{ik} двух частиц в данный момент времени, в бесконечиом прошлом и в бесконечно будущем они будут находиться на весьма большом расстоянии друг or друга н, во всяком случае, не будут взаимодействовать друг с другом. Естественно поэтому считать, что состояния двух частиц при $t\to\pm\infty$ статистически независнмы друг от друга. Это дает возможность наложить на $F_2^{(0)}\left(x_1,x_2,t\right)$ иачалььое условие одного из двух типов:

$$\lim_{\tau\to\infty}\hat{S}_2(-\tau)\left[F_2^{(0)}\left(x_1,x_2,t\right) - F_1\left(x_1,t\right)F_1\left(x_2,t\right)\right] = 0$$

или

$$\lim_{\tau\to\infty}\hat{S}_2(\tau)\left[F_2''\left(x_1,x_2,t\right) - F_1\left(x_1,t\right)F_1\left(x_2,t\right)\right] = 0.$$

Заметим, что эти условия не имеют дииамической природы, а представляют собой сугубо статистические, вероятностные постулаты. Оказывается, что к правильному

кинетическому уравиеиию, обеспечиваюцему нужный характер необратнмости макроскопическото процесса (рост энтропии со временем), приводит условие (68.28), которым мы в дальнейшем и пользуемся. Условие (68.29) приводит к кинетическому уравыению с измененным знаком иитеграла столкновений, что означало бы неверный характер необратимости (убывание энтропии со временем).

Заметим, что функция $F_2^{(0)}(x_1, x_2, F_1)$ зависит функциональным образом от $F_1(\xi, t)$ и условие (68.28) должно выполняться при любом выборе аргументов (ξ, t). Мы можем поэтому заменить $F_1(\xi, t)$ на $\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi, t)$ и записать окончательно начальное условие для уравнения (68.27) в виде

$\lim_{\tau\to\infty} \dot{S}_2(-\tau)\left[F_2'^a\left(x_1, x_2|\dot{S}_1(\tau)F_1(\xi, t)\right) - \hat{S}_1(\tau)F_1(x_1, t)\,F_1(x_2, t)\right] = 0.$

Из уравнения (68.27), действуя иа его левую и правую часть оператором $\hat{S}_2(-\tau)$, находим

$$F_2^{t0\prime}(x_1, x_2|F_1) = \hat{S}_2(-\tau)F_2'^0\left(x_1, x_2, \dot{S}_1(\tau)F_1\right).$$

Так как левая часть этого равенства не содержит τ, она справедлива при любых τ. Переходя к пределу при $\tau \to \infty$ и пользуясь (68.30), найдем

$$F_2^{\sigma_i}(x_1, x_2|F_1) = \lim_{\tau\to\infty} \hat{S}_2(-\tau)\hat{S}_1(\tau)F_1(x_1, t)\,F_1(x_2, t).$$

Таким образом, функционал L_1 (см. (68.16)) равеи

$$L_1(x_1|F_1) = -\int w_{12}\frac{\partial}{\partial\vartheta_1}\left[F_1(X_1, t)\,F_1(X_2, t)\right]dx_2$$

и кинетическое уравнение (68.14) с точностью до членов $\sim \gamma_v$ принимает вид

$$\frac{\partial F_1(x_1, t)}{\partial t} + H_1F_1(x_1, t) = \\ = -\frac{1}{\omega}\left(w0_{12}\partial_1^-\left(F_1(X_1, t)\,F_1(X_2, t)\right)dx_2,$$

где

$$X_i = \lim_{\tau\to\infty} \hat{S}_2(-\tau)\dot{S}(\tau)x_i$$

Прежде чем переходить к более детальному рассмотрению уравнения (68.32), покажем, что метод, изложенный вине, позволяет находить и следующие члены в кинетическом уравнении, имеющие

порядок $(r^3, (0)^2, (r_1^3; (0)^3$ и т.д.

Действительно, для нахождения, например, функционала $I_2(x|F_1)$ в кинетическом уравнении (68.14) надо согласно (68.17) найти функциональную зависимость $F_0^{(1)}$ от F_1. Это можно сделать с помощью уравнения (68.21), превратив его в дифференциальное уравнение так же, как мы это делали с уравнением (68.20). Функцию $F_3^{(0)}$, входящую в его правую часть, можно найти из уравнения

$$D_yF_3^4 + H_3^2F_3 == 0,$$

записав начальное условие

$$\lim_{x\to\infty} \hat{S}_3(-\tau)\left[F_3''(x_1, x_2, x_3, t) - F_x(x_1, t)\,F_1(x_2, t)\,F_1(x_3, t)\right] = 0.$$

Таким образом, открывается возможность найти кинетическое уравнение с учетом членов порядка $(f_0, \omega)^{h-1}$, где k - четное число, т. е. с учетом R-частичных соударений.

(??)

Вернемся теперь к уравнению (68.32) и покажем, что в специальном случае пространственно однородной системы (F_1 не зависит от координат $\mathbf{r}_1$) это уравнение

точно совпадает с кинетическим уравнением Больцмана. Прежде всего заметим, что в пространственно однородном случае

$$F_1 - F_1(v,t), \quad \tilde{F}_1 F_1 = v - \frac{\partial}{\partial r}(F_1) = 0.$$

Далее оператор $\dot{S}_1(\tau)$ для пространственно однородных функций становится оператором тождественного преобразования (ср. (68.23)) и может быть опущен. Уравнение (68.32) принимает вид

$$\frac{\partial \Gamma_1(v_1,t)}{\partial t} = -\frac{1}{\omega}\int w_{12}\partial\partial_1 \left[F_1(V_1,t)\, F_1(V_2,t)\right] d^3 r_2 dv_2$$

где

$$V_i = \lim_{\tau\to\infty} \hat{S}_2(-\tau) v_i$$

Подынтегральное выражение в (68.34) может быть далее преобразовано следующим образом. Величины V_t представляют собой предельные значения (при $i \to -\infty$) скоростей частиц, имевших при $t = 0$ скорости v_i $\perp$ взапуное расстояние r_{12} (1 образующии заякнутую систему). Всілдтсгвие этого веіичиты V_t не здвнсят от времени и фjнкции $F_1(V_i,t)$ завнсят от времени только иосредством аргумента і. Эло значит, что полная иронзводная по времени от функции $F_1(V_i,t)$ совпадаег с частної производіой. С тругой сгороны, V_1 и V_2 нследствис динамнчсских Уравненй движения явияютея однозначныпн функінямн пачатьнца условий, т. е. величин v_1, v_2 и r_{12}. Поэтому, считая аргументы V_1 и V_2 выраженными через v_1, v_2, r_{12}, где для разности полной и частной производной по времени от произведения $F_1(V_1,l)\, F_1(V_2,t)$ выражение

$$\left[\frac{dv_1}{dt}\frac{\partial}{\partial v_1} + \frac{dv_2}{dt}\ \frac{\partial}{\partial v_2} : -\frac{tr_{12}}{dt}\frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{dr_2}{dt}\frac{\partial}{\partial r_1}\right] F_1(V_1,t)\, F_2(V_2,t) =$$

$$= \left[We_{12}\frac{\partial}{\partial \eta_1} \div \pi e_{21}\frac{\partial}{\partial \eta_2} + q_2\frac{\partial}{\partial r_{12}}\right]\Gamma_1(V_1,t)\, F_1(V_2,t) = 0,$$

где $q = v_y - v_1 - \alpha_1{}^\circ$ начальная скорость частиц.

Мы можем, таким образом, заменить подынтегральную функцию в (68.34) выражением

$$-\left[q\frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{\partial}{\partial \sigma_2} w w_{21} | F_1(V_1,t)\, F_1(V_2,1)\right.\,.$$

При этом интеграл от которого слагаемого обратится в нуль вследствие теоремы Гаусса (интеграл от дивергенции в пространстве скоростей) мы получим

$$\frac{\partial F_1(v_1,t)}{\partial t} = \frac{1}{\omega}\int q\frac{\partial}{dr_{1:}}\left[F_1(V_1,t)\, F_1(V_9,t)\,|d^3 r_{12} d^3 v_2\right.$$

(мы перешлн от интегрированпя по $d^3 r_2$ к интегрпроваино по $d^3 r_{12}$. Чкобиан эгого преоразоваіия равен едніице). Выноиння в (68.36) интегрироваице по $d^3 r_{12}$, переходя к читиндричсской системе координат с осьо, иаправ.тенной вдоль относительной скорости. Обозначая координату по этой оси через ζ, координату по перпендикулярной ей оси через ρ и полярный угол через φ, получим

$$\int q\frac{\partial}{\partial r_{12}}\left[F_1(V_1,t)\, F_1(V_1,t)\right\} d^3 f_{12} =$$

$$= \iint q0 d\rho d\varphi \int_0^0 dF_1(V_1,t)\, F_1(V_2,\theta)\Bigg] d\xi =$$

$$= \iint q\left[F_1(V_1,t)\, F_1(V_2,t)\,|_i - F_1(V_1,t)\, F_1(V_2,t)\,|_{-\alpha}\right]\rho d\rho d\varphi.$$

Замегим теперь, чго при $\zeta \to -\infty$ частицi 1 и 2 находятся на расстоянии, заведопо превыпаюцем r_0, п ге взапподействуют друг с другом. Іри этом действне оператора

$\dot{S}_2(-\tau)$ продолжение в прошлое на время - т) не приведет их к столкновению, так как направление относительной скорости q выбрано намн вдоль оси ζ и при продолжении в прошлое относительное движение частнц 1 и 2 ведет к увеличению абсолютного значения &. Следовательыо, предельные значения V_1 и V_2 при $\zeta \to -\infty$ должны быть отождествлены со скоростями молекул 1 и 2 «до удара» $\approx_1$ и $\approx_2$. при $\zeta \to \infty$ молекулы 1 и 2 также не взаимодействуют друг с другом. Но продолжение в прошлое на достаточно большое время τ (действие оператора $\hat{S}_2(-\tau)\Big)$ обязательно приведет ⊮ столкновению, так как относительное движение часяиц при продолженнн в прощлое уменьшает абсолютное значение б. Поэтому предельные значения V_1 и V_2 при $\zeta \to \infty$ полжны быть отождествлены со скоростями молекул 1 и 2 «после удара» $\tilde{v}_1, \tilde{v}_2, 3$ аметим далее, что скорости «после ударая $\tilde{z}_1$ и $\tilde{v}_2$ являются функциями скоростей «до ударав σ_1 и σ_2 и прицепьного расстояния ρ. Нитегрирование по ρ в (68.37) практически ограничено величиной $\sim r_0$ (при $\rho > r_0$ «удар» фактически не происходит, частиiы не вступали во взаимодействие и разность

$$F_1(\tilde{v}_1, t)\, F_1(\tilde{v}_2, t) - F_1(v_1, t)\, F_1(v_2, t)$$

обранается в нуль), так что ннтеграл по ρ сходится.

Для того чтобы сравнивать полученное нами в этом парагграре кинетическое уравнение с уравнением Больцмана в форме (67.22), следует учесть, чго функция $F_1(r, \tau, t)$ и функция $f(r, \sigma, t)$, фигурирующая в (67.22), подиинены разным условням нормировкн: для Функции $F_1(r, \tau, t)$ имеем согласно (68.1) и (68.3)

$$\int F_1(r, v, t) d^3 r d^3 v = V_1$$

в то время как для фуниции $f(r, \sigma, t)$ имеем (см. (64.2))

$$\int f(r, v, t) d^3 r d^3 v = N,$$

откуда следует, что $F_1 = fV/N = f\omega$.

Учитывая все сказанное выне, мы получаем в пространственно однородном случае кинетическое уравнение для функции $f(r, v, t)$ В Видle

$\frac{\partial f(v_1,t)}{\partial t} = \int d^3 v_2 \int q\,[f(\tilde{v}_1, t)\, f(\hat{v}_2, i) -$
$-f(v_1, t)\, f(v_2, t)]\, \rho d\rho d\varphi$

Мы можем перейти в этом выражении от интегрирования по приЦельному расстоянио 9 и углу ф к интегрированию по направлениям единичного вектора e, коллинеарного изменению скорости $\tilde{v}_1 - v_1$, пользуясь тем, что заданным значениям v_1, σ_2 и р соответствует однозначно определенное динамнкой удара направление вектора $\boldsymbol{e}$. Вводя обозначение

$$q\rho d\rho d\varphi = \sum (\boldsymbol{v}_1, v_2, e)\, d\Omega$$

($d\Omega$ - элемент телесного угла для направления вектора e), получнм из (68.38) уравнение

$$\frac{\partial f(v_1, t)}{\partial t} = \int d^s v_2 d\Omega \Sigma(v_1, v_2, e) \left(\tilde{f}\tilde{f}' - ff'\right),$$

точно совпадающее (для пространственно однородной системы в отсутствии внешнего поля) с уравнением Больцмана (67.22).

Если отказаться от условия пространственной однородности и считать функцию f зависящей также от координат, то, как показал Боголюбюв, возникает уравнение, несколько отличающееся от уравнения Больцмана.

27.1.6 Conservation Laws and the Law of Entropy Increase

Теория

Кинетическое уравнеиие Больцмана позволпет вывести ряд важных следствий, касающихся изменения в пространстве и во времени средних значений физических

велични. Пусть имеется некоторая физическая величина ψ, ассоциированная с молекулой, которую мы будем считать функцией точки в μ-пространстве и времеии $\psi = \psi(r, v, t)$. Найдем значение ψ, усредненное по скоростям. По определению,

Или

$$\overline{\psi(r,t)} = \frac{\int \psi(r,v,t) f(r,v,t) d^* v}{\int f(r,v,t) d^3 v},$$

$$\rho(\boldsymbol{r},t)\overline{\psi(\boldsymbol{r},t)} = \int \psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t) f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t) d^3 v$$

где $\rho(r,t) = \int f(r,v,t) d^3 v$ - пространственная плотность числа частиц. Воспользуемся уравнением Больцмана в форме $(67,9)$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k) = \\ = \iiint P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}'|\tilde{\boldsymbol{v}},\tilde{\boldsymbol{v}}')\left(\tilde{f}\tilde{f}' - f f'\right) d^3 v' d^3 \tilde{v} d^3 \tilde{v}'.$$

Умиожим обе части этого уравнепия на $\psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v},t)$ и проинтегрируем по v. Преобразуем при этом левую часть полученного уравнения следующим образом:

$$\int \psi \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k)\right] d^a v = \\ = \int \left\{ \frac{\partial}{\partial t}(f\psi) + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k \psi) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k \psi) - \right. \\ \left. - f\left[\frac{\partial \psi}{\partial t} + v_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} + w_k \frac{\partial \psi}{\partial v_k}\right]\right\} d^{\mathbf{3}v}.$$

Третье слагаемое в этом выражении может быть преобразовано с помощью теоремы Гаусса в поверхностный интеграл

$$\oint f \psi w_k d\sigma_k$$

($d\sigma$ - ориентироваиный элемент площади поверхностн в v-пространстве) и исчезает при интегрировании по всему пространству скоростей ($f(r,v,t) \to 0$, когда $\sigma \to \infty$).

В первых двух слагасмых символы производных $\partial/\partial t$ и $\partial/\partial x_k$ можно вынести за знак ннтеграла и всю левую часть (69.2) можно записать в виде

$$\tilde{\partial} t(\rho\bar{\psi}) + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho\overline{\psi v_k}\right) - \int f\left[\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\psi v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(\psi w w_k)\right] d^3 v.$$

Перейдем к преобразованию правой части уравнепия, полученного нз (67.9) умножением на $\psi(r,v,t)$ и интегрированием по $\boldsymbol{v}$: $\iiint \int P\left(v,\mathfrak{v}'|\tilde{v},\tilde{v'}\right)\left(\tilde{f}' - f f'\right)\psi(r,v,t) d^3 v d^3 v' d^2 \tilde{v} d^3 \tilde{v}'$

Изменим обозначения переменных интегрирования в этом вьраженни тремя способами:

$$\boldsymbol{v} \to \boldsymbol{v}', \quad \boldsymbol{v}' \to \boldsymbol{v}, \quad \tilde{v} \to \tilde{v}, \quad \tilde{v}' \to \tilde{v}'; \\ \mathfrak{v} \to \tilde{v}, \quad \tilde{v} \to v, \quad v' \to \tilde{v}', \quad \tilde{v}' \to \tilde{v}' \\ \boldsymbol{v} \to \tilde{v}', \quad \tilde{v}' \to \boldsymbol{v}, \quad \boldsymbol{v}' \to \tilde{v}, \quad \tilde{v} \to \boldsymbol{v}'.$$

Представим (69.4) в виде суммы четырех полученных выражений, деленной на чстыре. Учитывая свойства симметрии $P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}'|\tilde{v},\tilde{v}')$ (формулы (67.8) и (67.10)), погучим вместо (69.4)

$$\frac{1}{4}\iiint\int\int(\tilde{v},\tilde{v}',\tilde{\boldsymbol{v}},\tilde{\boldsymbol{v}}')\left(\tilde{f}\tilde{f}'-ff'\right)\times$$
$$\times\left(\psi+\psi'-\tilde{\psi}-\tilde{\psi}\right)d^3vd^3v'd^3\tilde{v}d^3\tilde{v}',$$

1,де
$\psi\equiv\psi(r,v,t),\quad \psi'=\psi(r,v',t),\quad \tilde{\psi}=\psi(r,\tilde{v},t),\quad \tilde{\psi}'=\psi(r,\tilde{v}',t).$
Окончательно получаем с помощью формул (69.3) и (69.5) соотношение

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\psi)+\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho\overline{\psi v_k}\right)-\int\limits_x f\left[\frac{\partial\psi}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}(\psi v_k)+\frac{\partial}{\partial v_h}(\psi w_k)\right]d^3v=$$
$$=\frac{1}{4}\int\iint_0 P(\tilde{v},\boldsymbol{v}'|\tilde{v},\tilde{\mathfrak{v}}')\left(\tilde{f}'\tilde{f}'-ff'\right)\times$$
$$\times\left(\psi+\psi'-\tilde{\psi}-\tilde{\psi}'\right)d^3vd^3v'd^3\tilde{v}d^3\tilde{v}'.$$

Рассмотрим теперь частные случан: $\psi=1,\psi=v_i,\psi=v^2$. Во всех этих случаях правая часть уравнения (69.6) обращается в иуль - в первом случае тривиальным образом, во втором и в третьем случае - в силу заколов сохранения импульса и энергии при ударе. В левой части (69.6) имеем
nPH $\psi=1$

при $\psi=z_i$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}(\rho\bar{v}_k)=0,$$
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\bar{v}_i)+\frac{\partial}{\partial x_k}(\rho v_{i_iv_k})=\rho w_i$$

при $\psi=v^2$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\overline{\rho v^2}\right)+\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\rho\overline{v^2v_k}}{2}\right)=\rho\bar{v}_kw_k.$$

Нетрудно устаиовить физический смысл соотношений (69.7), (69.8), (69.9). Будем сцитать для простоты массу молекул газа равной единице, так что ρ представляет собой среднюю плотность газа, а величины $\bar{v}_k,\quad \rho\bar{v}_iv_k,\rho\bar{v}^2/2,\rho\tilde{v}^2v_k/2,\rho w_k,\rho\vec{v}_kw_k$ - средний импульс, среднюю проеклию потока импульса, среднюю кинетическую энергию, среднее значение проекцни потока кинетической энергии, силу и среднюю мощность силы, соответственно, отиесенные к единице обьема газа. Тогда уравнение (69.7) представляет собой уравнение непрерывности для плотности и выражает закон сохранения массы. Интегрируя (69.7) по некоторому объему V и пользуясь теоремой Гаусса, находим

$$\frac{d}{dt}\left(\iint\rho d^3r\right)=-\iint\rho u_nd\sigma_n$$

Это уравнение выражает тот факт, что изменение количества вещества в объеме V за единицу времени равио количествувешества, вытекающего или втехающего за то же время через границу этого объема.

У равнение (69.8) прегставляет собой закон изменения импульса. Нитегрируя по объему V и пользуясь теоремой Гаусса, имеем уравнение

$$\frac{d}{di}\left(\iint\rho\bar{v}_id^{ar}\right)=-\int\rho\tilde{v}_iv_nd\sigma_n+\iiint\rho w_id^ar,$$

которое показывает, что изменение импульса в объеме V происходит за счет втекания или вьтекания импульса через границу объема V (вместе с потоком газа) и за счет действия

на частицы газа силь $F_i = \rho w_i$. Таким образом, (69.11) представляет собой запись второго закона Ньютона.

Нахонец, уравнение (69.9) представляет собой закоп изменения кинетической энергии газа. Имеем, интегрируя это равенство по объему и пользуясь теоремой Гаусса,

$$\frac{d}{dt}\left(\iiint \frac{\rho\overline{v^2}}{2}d^3r\right) = -\oint\int \frac{\rho\overline{v^2 v_n}}{2}d\sigma_n + \iiint \rho v_k \bar{v}_k d^3r$$

Изменеиие кинетической энергии в объеме V происходит за счет ее втекания или вытекания через граиицы объема V (вместе с потоком газа) и за счет работы внешних сил.

Воспользуемся теперь кинетическим уравнением для доказательства теоремы о возрастаиии энтропии при переходе из неравновесного в равновесное состояние. (Эта теорема, доказаиная Л. Больцманом, носит название H-теоремы, так как Больцмаи вводил вместо энтропии величину H, отличающуюся от энтропии только зиаком.)

Доказательство этой теоре мы также основано на формуле (69.6), но при ином выборе величины $\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$. Каждой частице газа мы можем сопоставить в качестве величины $\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ ее иидивидуальные характеристики: массу m, количество движения m и кинетическую энергию $mv^2/2$ частицы, не зависящие от состояния остальных частиц. Когда мы переходим к описанию газа как целого, этим величиам сопоставляются макроскопические характеристики, меняющиеся со временем и от точкн к точке: плотность массы $\rho(\boldsymbol{r}, t)$, плотность импульса $\rho\bar{\vartheta}$ и плотность кинетической энергии $\rho\bar{v}^2/2$.

Чрезвычайно важно, однако, что мы можем сопоставить каждой частице в качестве величины $\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ функцию, зависящую не только от скорости этой частицы, но и от ее положения в пространстве $\boldsymbol{r}$ и момента времени t. Более того, $\psi(r, v, t)$ может содержать информацию не только о состоянии данной частицы, но и (косвенным образом) о состояиии газа в целом, если оно зависит от координат, скоростей и времени посредством функции распределения $f(r, v, t)$, т. е. $\psi(r, v, t) = F(f(r, v, t))$. Как мы видели, и в этом более общем случае для изменения в пространстве и времени функции $\overline{\rho(r, v, t)}$ и ее потока $\rho v\overline{\psi(r, v, t)}$ и получается уравнение (69.6).

Покажем теперь, что если сопоставить каждой частице в качестве величиы $\psi(r, \sigma, t)$ функцию - $\ln f(r, \sigma, t)$, то она (с точностью до постояиного множителя) представляет собой «энтропию» частицы. Это слепует немедленно из формулы (47.8):

$$S = -k\sum_{N,V_1}\frac{n}{L}\ln\frac{n}{L}.$$

Полагая в этой формуле N и V фиксированиыми, заменяя вероятности n/L через функцию распределения $f(r, v, t)$ и переходя от суммирования по i к интегрированию по μ прространству, получаем

$$S = -A\int f\ln f d^9\mathfrak{v}d^3r,$$

где A - постоянная ($A = km^3/h^3$).

Отсюда для пространствеиной плотности энтропии имеем

$$\rho\bar{s} = -A\iint \ln\int d^3v = -A\rho\widehat{\ln f}$$

и для плотности потока энтропии

$$\rho\overline{vs} = -A\int fv\ln f d^2v = -A\rho\bar{v}\ln\bar{f}.$$

Чз этих формул видно, что мы можем рассматривать выражение - A ln f как энтропию одной частнцы.

Вериемся теперь к уравнению (69.6) иооложим $\psi = -\ln f(r, v, t)$, В этом случае второе слагаемое в левой части в этом уравнении обранается в иуль. Пействительно, имеем

$\int f\left[\frac{\partial}{\partial t}+v_k\frac{\partial}{\partial x_k}+v_k\frac{\partial}{\partial v_k}\right]\mathrm{III}\, f d^3v \qquad = \qquad \int\left[\frac{\partial f}{\partial t}-1-\frac{\partial}{\partial x_k}\left(fv_k\right)+\frac{\partial}{\partial v_k}\left(fv_k\right)\right]d^3v \qquad =$
$\int\left[\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}\left(fv_k\right)\right]d^3v=\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho\bar{v}_k\right)=0$

в силу уравнения непрерывности (69.7). Поэтому уравнение (69.6) может быть записано в виде

$$\frac{\partial}{\partial l}(\omega\bar{s})+\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho\overline{sv_k}\right)==\frac{1}{4}\iiint\int P\left(v,v'|\tilde{v},\tilde{v}'\right)\left(\tilde{f}\tilde{f}'-ff'\right)\ln\frac{\tilde{f}\tilde{f}'}{ff'}d^3vd^3v'd^3vd^3\tilde{v}'$$

Последиее уравнение имеет вид уравнения непрерывности для п.отности энтропии с источниками в правой части

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\bar{s})+\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho\overline{sv_k}\right)=Q,$$

причем в силу очевидного неравенства $(x-y)\ln(x/y)\geqslant 0$ плотность нсточников неотрицательна, т. е. $Q\geqslant 0$. Интегрируя (69.17) по некоторому фиксированному объему V и применяя теорему Гаусса, получим

$$\frac{d}{dt}\left(\iint\rho\bar{s}d^3r\right)=-\int\rho\overline{sv_n}d\sigma_n+\iiint Qd^3r.$$

Согласно этому соотнонению энтропия объема V газа может изменяться за счет втекания или вытекания энтропии (вместе с молекулами газа) через границы выделеиного объема и увеличиваться за счет продуцирования эитропии внутри объема источниками энтропии Q:

$Q=\frac{1}{4}\iiint P\left(v,v'|\tilde{v},\tilde{v}'\right)\left(\tilde{f}'-\tilde{f}f'\right)\ln\frac{f\tilde{f}'}{ff'}d^8vd'v'd^3\tilde{v}d^3\tilde{v}'$

В частности, для замкнутой системы эитропня может только увеличиваться или, если имеет место равенство $\tilde{f}\tilde{f}'=ff'$, оставаться постоянной.

Итак, мы получили известный из термодинамики закон возрастания энтропии, причем кинетический вывод этого закона дает нам выражение для источников энтропии (69.19) (см. подробнее 71).

27.1.7 Local Maxwell–Boltzmann Distribution

Теория

Выясним теперь, при каком условии источники энтропии перестают продуцировать энтропию и распределение становится равновесным. Из выражения (69.19) мы видим, тто это условие имеет ВНІ

$$\tilde{f}\tilde{f}'=ff'.$$

При этом в уравпении Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}\left(fv_k\right)+\frac{\partial}{\partial v_k}\left(f\mathrm{fc}_k\right)=$$
$$=\iiint\prod\left(\tilde{v},\quad\tilde{v}'|v,\sigma'\right)\left(\tilde{f}'f'-ff'\right)d^3v'd^3\tilde{v}d^3\tilde{v}'$$

обращается в нуль правая часть, а, слеловательно, и левая

$$\frac{\partial i}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}\left(fv_k\right)+\frac{\partial}{\partial v_k}\left(fw_k\right)=0.$$

Условне (70.1) может быть записано в виде

$$\ln\tilde{f}+\ln\tilde{f}'=\ln f+\ln f'$$

и означает, что по отношению к соударениям величиина $\ln f$ есть аддитивный интеграл движения. При парных упругих соударениях существует только пять таких интегралов: три проекции скорости ξ, η, ξ, энергия $\varepsilon = mv^2/2$ и величина, не зависящая от скорости. Можно показать (см., например, [1]), что этими величинами аддитивные интегралы исчерпываются и $\ln f$ может быть только линейной комбинацией этпх величин

$$f = e^{a+b_i v_i + cv_i^2}$$

(по повторяющимся индексам подразумевается суммированпе). Для наших целей удобно записать это выражение следующим обраЗом:

$$f = e^{a-\beta\frac{m}{2}\left(v^0-u_i\right)^2}.$$

В таком виде это распрсделение можно интерпретировать как распределеие Максвелла со средними значениями проекций скорости $\bar{v}_i = u_i$. Величнны a, β и u_i в (70.3) представляют собой в общем случае функции координат и времени (так как при «мгновенных» соударениях координаты не истытывают скачкообразных изменений, в отличне от скорости и энергии). Поэтому в каждой точке пространства существует своя локальная средняя скорость (скорость потока газа), изменяющаяся, в обнем случае, с течеиием времени. Выражение (70.3) должно удовлстворять, кроме того, уравнению (70.2). Подставляя выражение f в (70.2) и гриравнивая в получен- ной формуле нулю коэффициенты при $v_k v_i^a, v_k v_i, v_k$ и слагаемые, не содержащие v_k, получим после некоторых преобразований уравнения

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial\beta}{\partial x_k} = 0,\\
&\frac{\dot\beta}{\beta}\delta_{ik} = \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i},\\
&F_k = m\left(\dot u_k + \frac{\dot\beta}{\beta}u_k\right) + \frac{1}{\beta}\partial x_k^-\left(a - \beta_2^m u_i^u\right),\\
&\frac{\partial}{\partial t}\left(\alpha - \beta\frac{mu^2}{2}\right) + \beta u_k F_h = 0.
\end{aligned}$$

Первое из этих уравнений показывает, что величина β или температура в формуле локального распределения Максвелла (70.3) имеет одно и то же значение во всех точках пространства, но может меняться со временем.

Уравнение (70.5) определяет поле локальных скоростей потока газа. Общее решение его имеет вид

$$\boldsymbol{u} = \frac{\beta}{2\beta} r + [\omega r] + u_{tr}(t).$$

Выражение (70.8) удовлетворяет уравнению (70.5) при (, не зависящей от координат, но завнсящей пронзвольным образом от времени. Покажем, что если поле, в котором находится газ, потенциально, т, е. F = - grad $U(\boldsymbol{r})$, то угловал скорость ω должна меняться со временем пропорцнонально температуре, $\omega(t)\beta(t) = \text{const}$. Уравнсние (70.6) для потенциального поля может быть записано

в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\beta u) = -\frac{1}{m}\,\text{grad}\left[a - \beta\frac{mu^2}{2} + \beta U(\boldsymbol{r})\right].$$

Отсiода следует с учетом (70.8)

$$\text{rot}\,\frac{\partial}{\partial t}(\beta u) = \text{rot}\left\{\frac{\partial}{\partial t}(\beta[\omega r])\right\} = 2\frac{\partial}{\partial t}(\beta\omega), \qquad \text{откуда } \beta\omega = \text{ const}.$$

Таким образом, макроскопическое двнжепне газа, в оббем случае, представляет собой суперпозицию радиального расширения (сжатия) со скоростью $\beta r/2\beta$, плоского вращения

с угловой скоростью $\omega(t)$, одинаковой во всех точках и меняющейся пропорционально температуре, и поступательного движения со скоростью $\boldsymbol{u}_{tr}(t)$.

Уравьении (70.6) и (70.7) накладывают некоторые огранничения на характер снлового поля $\boldsymbol{F} = -\operatorname{grad} \breve{u}(\boldsymbol{r})$ и па зависимосгь от времени величин a и $\boldsymbol{a}$. Покажем, что для весьма шнрокого класса потенциалов, обладающих тем свойством, что их разложение по степеням координат x_i содержит тлены третьей стелени и выше (наряду, быть может, и с более низкими степенями), имеют место соатношения $\omega = 0, \beta = \text{const}$ и $\alpha = \text{const}\ e^{-\beta l(t)}$. Таким образом, для таких потенциалов формула (70.3) принимает вид обычного распределения Максвелла-Большмана с постоянным модулем β и средней скоростью $\bar{v}$, равной нулю:

$$f = \text{ const } e^{-\beta\left[\frac{mv^2}{2}+u(\boldsymbol{r})\right]}.$$

Действительно, из (70.9) и (70.8) имеем

$$\operatorname{grad}\left[a - \beta\frac{mu^2}{2} + \beta u(r) \mid = -m\frac{\partial}{\partial t}(\beta u) = -m\left[\frac{\ddot{\beta}}{2}r + \frac{\partial}{\partial t}\left(\beta u_{tr}(t)\right)\right].$$

Вычвслим криволинейный ннтеграл от левой и правой частей в пределах от начала координат по точки с радиус-вектором r

$a - \beta\frac{mu^2}{2} + \beta u(r) = a_0 - \beta\frac{mu_0^2}{2} + \beta u(0) - m\left[\frac{\beta}{4}r^2 + \frac{\partial}{\partial t}\left(\beta u_{tr}(t)\right)r\right]$.

Дифференцнруя выражение $a - \beta m\mu^2/2$ по времени и подставляя в (70.7), получим $\frac{\partial}{\partial t}\left[a_0 - \beta\frac{mu_0^0}{2}\right] - \dot{\beta}(u(r) - U(0)) - \beta u \operatorname{grad} u(r) = m\left[\frac{\ddot{\beta}}{4}r^2 + \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\beta u_{lr}(t)\right)r\right]$,

где u должно быть выражено по формуле (70.8) через $\beta, \dot{\beta}, \omega$ и a_{tr}. Если подставить в левую часть этого уравнения разложение $U(r) - \mathcal{H}(0)$, то члены вида $x_l x_k x_l$, содержащие третьи степени x_i, будут присутствовать только в левой части, Приравнивая коэффициенты при них нулю, мьль получим десять линейных однородных уравнений для семи неизвестных величин $\dot{\beta}/\beta, \omega, \boldsymbol{a}_{fr}$. Такая система имеет тодько нулевые репгения, и мы получаем $\dot{\boldsymbol{\beta}} = 0, \boldsymbol{\beta} = \text{const}$, $\omega = 0, \boldsymbol{u}_{ir} = 0$. Отсюда согласно (70.8) следует $u = 0$ и согласно (70.10)

$$a = a_0 + \beta U(0) - \beta U(r) = \text{ const } - \beta U(r).$$

Заметим, что К рассмотренному классу потенциалов относятся все потенциаль, достаточно быстра возрастающие при удалении от точки $r = 0$, н, в частности, потенциал поля стенок сосуда. Однако наряду с этим есть важные частные случаи силовых полей, для которых доказанная теорема неверна и справедливо локальное распределение Максвелла (70.3). К ним относятся, например, постоянное поле $u = \text{const}$, однородное поле $\psi(z) = kz$, осдилляторный потенпиал $(r) = \left(k_1x^2 + k_2y^3 + k_3z^2\right)/2$.

Представим скорость v_i в виде суммы двух слагаемых

где, по определению,

$$\boldsymbol{v}_i = u_i + \boldsymbol{c}_i,$$

$$\overline{\boldsymbol{v}}_i = \boldsymbol{u}_i, \quad \bar{c}_i = 0.$$

С точки зрения механики, естественно интерпретировать u_i как скорость центра инерции малого объема газа, а c_i - как относительную скорость его молекул. В статистической физике мы будем интерпретировать u_i как локальную скорость макроскопического движения среды, а c_i - как скорость хаотического (теплового) движения молекул. При этом равновесное распределение (70.3) принимает вид

$$f = e^{a - \frac{mc_i^2}{2kT}}.$$

Заметим, что согласно последним формулам равновесное распределение молекул по скоростям (тепловым) всегда является сферическн симметричным в пространстве скоростей (f зависит только От c_i^9).

27.1.8 Gas Dynamics Equations

Теория

Покажем, каким образом кинетическое уравнение Больцмана позволяет весьма общим образом получить уравнения классической газовой динамнки. Мы будем исходить нз формул, полученных нами в \$69 :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho \bar{v}_k\right) = 0,$$
$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho \bar{v}_i\right) + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho \overline{v_i v_k}\right) = \rho w_i = F_i$$
$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\begin{array}{c} v^2 \\ \overline{2} \end{array}\right) + \frac{\partial}{\partial x_k} - \left(\frac{\rho \bar{v}^2 v_k}{2}\right) = \rho \bar{v}_k w_k = \bar{v}_k F_k,$$

описывающих изменение плотности газа, плотности импульса и плотности энергии. Воспользуемся разложением скорости молекулы на локальную скорость потока u_i и хаотичную (тепловую) скорость c_i, введенным в предыдущем параграфе, и вычислим плотность потоков массы импульса и энергии, входящих в уравнения (71.1) – (71.3). Имеем

Введем обозначения

$$\rho \bar{v}_i = \rho u_i,$$
$$\rho \overline{\rho v_i v_k} = \rho u_i u_k + \rho \overline{c_i c_k},$$
$$\frac{\rho \overline{v^2 v_i}}{2} = \frac{\rho}{2}\left(\overline{\left(u^2 + c^2 + 2u_k c_k\right)\left(u_i + c_i\right)}\right. =$$
$$= \frac{\rho}{2}\left(u^2 + \bar{c}^2\right) u_i + \frac{\rho}{2}\left(\overline{c^2 c_i} + 2u_k \overline{c_i c_k}\right).$$
$$\rho \overline{c_i c_k} = P\delta_{ik} - \Pi_{ik},$$
$$\frac{1}{2}\rho \overline{c^2 c_i} = L_i,$$

где P - давление газа, а смысл величин Π_{ik}, L_i будет установлен в дальнейшем. Так как в равновесном состоянии функция расгьределения f_0 зависит только от c^2, находим

$$\rho \overline{c^2 c_i} = \int f_0\left(c^2\right) c^2 c_i d^9 c = 0$$

(в снлу нечетности подыштегральной функции) и

$$\rho \overline{c_i c_k} = \frac{1}{3}\rho \overline{c^2}\delta_{ik} = P\delta_{ik}$$

(согласно известной формуле элементарной кинетической теорин газов $P = \rho \overline{c^2}(3)$. Вследствне этого в равновесном состоянии тензор Π_{ik} и вектор L_i обращаются в иуль. Заметим, что, по определениюо, тензор Π_{ik} снмметричен: $\Pi_{ki} = \Pi_{ik}$, тогда из (71.7) получаем

$$\rho \tilde{U} = \frac{\rho \overline{c^2}}{2} = \frac{3}{2}P - \frac{1}{2}\Pi,$$
$$\Pi = Sp\Pi_{ik} = \Pi_{ii},$$

где $\tilde{U}$ - внутренияя энергия единицы объема. С учетом обозначений (71.7) и (71.8) формулы (71.5) и (71.6) дают

$$\rho \overline{v_i v_k} = \rho u_i u_k + P\delta_{ik} - \Pi_{ik},$$
$$\frac{\rho \overline{v^2}}{2} = \frac{\rho u^2}{2} + \rho \tilde{U}$$
$$\frac{\rho \overline{v^2 v_i}}{2} = \frac{\rho u^2 u_i}{2} + P u_i + \rho \tilde{U} u_{u_i} - L_i - \Pi_{ik} u_k.$$

Уравнения (71.1), (71.2), (71.3) принимают теперь вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_k) = 0,$$

$$\left\{ \frac{\partial (\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_i u_k) = F_i - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_k}, \right.$$

$$\left\{ \partial \bar{t} \left(\frac{\partial u^2}{2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\rho \frac{u^2 u_i}{2} \right\} \right\} + \left\{ \frac{\partial}{\partial t}(\rho \tilde{U}) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\rho \tilde{U} u_k \right) \right\} =$$

$$= F_k u_k - \frac{\partial}{\partial x_i}(L_i - \Pi_{ik} u_k) - \frac{\partial}{\partial x_i}(P u_i).$$

Первое из этих уравнений представляет собой хорошо известное уравнение непрерывности, выражающее закон сохранения вещества (массьі).

Уравнение нспрерывности открывает возможность важного преобразования. Пусть имеетея некоторая величина A, зависящая от координат и времепн. Вычислим ее полпую производную по времени, изображающую полное изменение величины A со временем, как вследствне изменения A в данной точке пространства $\partial A/\partial t$, так и вследствие изменения с течением времени координат x_i:

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x_i}\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x_i} u_i.$$

Преобразуем это соотпошение, умножив обе части предварнтельно иа ρ, следующм образом:

$$\rho \left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x_i} u_i \right) = \frac{\partial}{\partial t}(A\rho) + \frac{\partial}{\partial x_i}(A \rho u_i) - A \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) \right).$$

Так как последнее слагасмое в правой части тождественно равио нулю, вследствне уравнения непрерывности имеем

$$\rho \left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x_i} u_i \right) = \frac{\partial}{\partial t}(A\rho) + \frac{\partial}{\partial x_i}(A \rho u_i).$$

(Заметим, что этот прием, базирующийся на законе сохранения вещества, чрезвычайно напоминает возможность вынесения или внесения массы под знак производной по вренени $m\frac{d..}{dt} = \frac{d}{dt}(m..$ в уравнешиях механнки Ньютона, основанную на постоянстве Массы.)

Уравнение (71.15) представляет собой запись II закона Ньютона для едигицы объема газа. Проинтегрируем обе части этого уравнения по некоторому фиксированному объему V и воспользуемся теоремой Гаусса. Получим

$$d/\iint \rho u_i d^n r \Big) + \int \rho u_i u_k d\sigma_k =$$

$$= \iint \bar{F}_i d^9 r + \oint (\Pi_{ik} - P\delta_{ik})\, d\sigma_k$$

В левой части этого выражения стоит нзменение импульса в объеме V за 1 сек, происходящее как вследствие изменения импульса в фиксированной точке (первое слатаемое), так и вследствие движения частиц газа (второе слагаемое - поток импульса через границу объема V).

Выражение, стоящее в правой части (71.18), представляет собой сумму всех сил, действующих на выделенный объем. Эти снлы складываются из вненяей объемной силы F_i (например, гравитационная сила) и поверхностной силы $(\Pi_{ik} - P\delta_{ik})$. В равновесном состоянии $\Pi_{ik} = 0$, и поверхностная сила перпендикулярна площадке $d\sigma$ и равна $\to P d\sigma$.

В неравновесном состоянии на элемент площади do действует дополнительюо снла $dF_i = \coprod_{ik} d\sigma_k$, имеющая касательные проекцни (слагаемые с $i \neq k$). Эти проекции нзображают, очевидно, силу вязкого трения. Для того чтобы их явно выделить, удобно представить тензор Π_{ik} в виде суммы двух слагаемых:

$$\Pi_{ik} = \Pi'_{ik} + \Pi''_{ik},$$

где Π'_{ik} - бесследная часть тензора вязкости

$$\mathrm{IH}'_{ik} = M_{ik} - \frac{1}{3}M_{ikk}, \quad \mathrm{Sp}\,\Pi^i_{ik} = 0$$
$$(M = \mathrm{Sp}\,M_{ik} = M_{ii})\,,$$

а Π'_{ik} - диагональная его часть

$$\Pi^v_{ik} = N\delta_{ik}.$$

Тогда сила $dF'_i = 1\Gamma'_{i,}d\sigma_k$ в среднем представляет собой касательную к поверхности силу вязкого трения. Действительно, если усреднить скалярное произведение $dF_i n_i$ по всевозможным ориентациям нормали n_i к площадке $d\sigma$, получим в силу формулы $\overline{n_i n_\xi} = {}^3/3\delta_{ik}$

$$\overline{dF'_i n_i} = \left(M_{ik} - \frac{1}{3}M\delta_{ik}\right)\overline{n_i n_k}d\sigma = \frac{1}{3}M_{ik}\delta_{ik} - \frac{1}{9}M\delta_{ii} = 0.$$

Слагаемое же

$$dF'_i = \Pi'_{ik}d\sigma_k = Nd\sigma_i$$

дает неравновесное добавочное давление $\Delta P = N$.

В равновесном состоянии уравпение (71.15) представляет собой известное уравнение Эйлера

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_i u_k) + \frac{\partial P}{\partial \overline{x_i}} = F_i$$

для сжимаемого газа, если в качестве второго уравнения мы присоединяем к нему уравнение непрерывности в общей форме, или для несжимаемой жидкости, если мы полагаем $\rho = \mathrm{const}$, $\partial u_i/\partial x_i = 0$ (условие несжимаемости). (В далыгёшем мы для краткости везде говорнм о газе, хотя все полученные уравнения описывают в некотором приближении и цвижение жидкостей.)

В неравновесном состоянии необходимо учитывать силы вязкого трения. В первом приближении компоненты тензора Π_{ik} должны быть пропорциональны компонентам градиена проекций скорости, так как вязкое трение соседних слоев возникает в том случае, если скорости направлеиного движения в этих слоях различны. Учитывая условие симметрни тензора Π_{ik} и разбивая вновь тензор $\prod_{ik}$ на бесследную и диагональную части, имеем

$$\Pi_{lk} = \alpha\left(\frac{\partial u_l}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\frac{\partial u_l}{\partial x_l}\delta_{tk}\right),$$
$$\Pi''_{ik} = \eta\frac{\partial u_l}{\partial x_l}\delta_{ik}$$

где величины $\propto$ и η называются сдвиговым и объемным коэффициентом вязкости соответствснно и зависят от свойств газа. В этом приближении уравнение (71.15) запишется для вязкого сжимаемого газа В виде

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_i u_k) + \frac{\partial P}{\partial x_i} - \alpha\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_h^2} - \left(\eta + \frac{1}{3}\alpha\right)\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_k} = F_i,$$

а для вязкой и несжимаемой жидкости в виде

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_k)}{\partial x_k} + \frac{\partial P}{\partial x_i} - \alpha\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_i^2} = F_i.$$

Уравнения (71.24) и (71.25) носят название уравнений Навье cmokca. Таким образом, мы пришли к важнейшему выводу: в равновесном (в термодинамииеском смысле слова)

состоянии все газы являются невлзкими (хотя мы можем считать газ сжимаемым или несжимаемым в зависимости от того, можно ли считать в данной конкретной задаче величину $\partial u_i/\partial x_i$ равной нулю или нет). Наоборот, в неравновесном состояниы все газы яеляются влзкими, причем отлнчие от нуля тензора Π_{ik} приводит к двум следствиям: к появлению добавочного (неравновесного) давления, определяемого диагональной частью тензора Пi", и к появлению сил вязкого треIия, определяемых бесследной частью тензора Π'_{ik}.

Обратимся теперь к уравнению (71.16). Нетрудно видеть, что оно описывает изменение энергии с течением времени. Ннтегрируя обе части по некоторому фиксированному объему и пользуясь теоремой Гаусса, получим

$$\frac{d}{dt}\left(\iiint\left(\frac{\rho u^2}{2}+\rho\tilde{U}\right)d^3r\right)+\oint\left(\frac{\rho u^2}{2}+\rho\tilde{U}\right)u_k d\sigma_k=$$
$$=\iiint F_i u_i d^3r+\oint\left(\Pi_{ik}-P\delta_{ik}\right)u_k d\sigma_i-\oint f L_i d\sigma_i.$$

В левой части этого уравнения стоит полное изменение энергии, заключенной в объеме V, за единицу времени. Эта энергия состоит нз двух частей - кнпетическая энергия $\rho u^2/2$ и внутренияя энергия $\rho\tilde{U}$. Первое слагаемое в правой части (71.26) представляет собой работу внешних (объемных) сил, а второе - работу поверхностных сил, включающую работу сил давления (равновесного P и неравновесного $\Pi = Sp\Pi_{ik}$) и работу сил вязкого трения; последнее слагаемое по своей математической структуре есть поток вектора L_i через граничную поверхность. Оно обусловливает изменение энергии в объеме V даже при отсутствии внешних сил и сил вязкого трения. Тажим образом, можно интерпретировать это слагаемое как поток тепла, втекающий или вытекающий через границу объема V за 1 сек вследствие тенлопроводности, а сам вектор L_i как вектор плотности потока тепла.

Теплопроводность, как мы видели, существыjет только в неравновесном состоянии. Это согласуется с эмпнрическими фактами - для существования потока тепла необходимо существование градиента температуры. В первом приблнжении компоненты вектора L_i должны быть пропорциональны проекциям вектора граднента температуры

$$L_i=-x\frac{\partial T}{\partial x_i},$$

где $x>0$ - коэффициепт теплопроводности, зависящий от свойств жидкости.

Уравнение (71.26) можно также записать в таком виде, чтобы в правой части остались, кроме внешней силы, только величины Π_{ik} и L_i, обращающиеся в нуль в равновесном состоянии. Перенося $\oint_- u_i d\sigma_i$ в левую часть, получим

$$\tfrac{d}{dt}\left(\iint\int\left(\begin{array}{c}\rho u^2\\2\end{array}+\rho\tilde{U}\right)d^3r+\oint\int\left(\tfrac{\rho u^2}{2}+\rho\tilde{U}+P\right)u_i d\sigma_i\right)=$$
$$=\iint\int F_i u_i d^3r+\oint\prod_{i_k}u_k d\sigma_i-\oint\int L_i d\sigma_i$$

Оэратим внимание на то, что второе слагаемое в левой части представляет собой поток теплосодержания единицы объема.

равнение (71.15) позволяет вывести закон изменения кинетической энергии единиц объема жидкости. Умножим обе части этого уравнения на u_i:

$$u_i\left[\frac{\partial\left(\rho u_i\right)}{\partial t}+\frac{\partial\left(\rho u_i u_k\right)}{\partial x_k}+\frac{\partial P}{\partial x_i}\right]=F_i u_i+\frac{\partial\Pi_{ik}}{\partial x_k}u_i.$$

Преобразуем два первых слагаемых левой части этого уравнения, пользуясь формулой (71.17)

$u_i\left[\frac{\partial(\rho u_t)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_i u_k)}{\partial x_k}\right]=\frac{\partial\left(\rho u^2\right)}{\partial t}+\frac{\partial\left(\rho u^2 a_i\right)}{\partial x_i}-\rho u_i\frac{\partial u_i}{\partial t}+u_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\Big)=$

Отсюпа Itaxo.дим

$$=\frac{\partial\left(\rho u^2\right)}{\partial t}+\frac{\partial\left(\rho u^2 u_i\right)}{\partial x_i}-u_i\left(\frac{\partial\left(\rho u_i\right)}{\partial t}+\frac{\partial\left(\rho u_i u_k\right)}{\partial x_k}\right).$$

$$u_i\left(\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_1 u_i)}{\partial x_h}\right)=\frac{\partial\left(\frac{\rho u^2}{2}\right)}{\partial t}+\frac{\partial\left(\frac{\rho u^2 u_i}{2}\right)}{\partial x_i}$$

и, подставляя в (71.29), получаем уравнение

$$\frac{\partial\left(\frac{\rho u^2}{2}\right)}{\partial t}+\frac{\partial\left(\frac{\rho u^2 u_i}{2}\right)}{\partial x_i}=F_i u_i+u_i\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\Pi_{ik}-P\delta_{ik}\right).$$

B правой части этого уравнения, описывающего изменение плотности механической энергии жидкости, фигурирует уже только работа объемных и поверхностных сил. После интегрирования по объсму мы находим

$$\frac{d}{dt}\left(\iint\frac{\rho u^2}{2}d3r)+\int\limits_2^{\rho^3}u_k d\sigma_k=\right.$$
$$=\iiint F_i u_i d^3r+\oint\int\left(\Pi_{ik}-P\delta_{ik}\right)u_i d\sigma_k.$$

Исключим теперь из уравнений (71.30) и (71.16) слагаемые, содержащие механическую энергию жидкости, и выведем уравнение, описывающее изменение внутренией энергии $\rho\hat{U}$. Вычитая (71.30) из (71.16), получим

$$\frac{\partial(\rho\dot{U})}{\partial t}+\frac{\partial\left(\rho\left(\dot{l}u_k\right)\right.}{\partial x_k}=-\frac{\partial L_k}{\partial\bar{x}_k}+\left(1I_{ik}-P\delta_{ik}\right)\frac{\partial u_{\underline{R}}}{\partial x_i}.$$

Интегрируя это уравнение по объему, имеем

$$\frac{d}{dt}\left(\iint\rho\rho\tilde{U}d^3r\right)+f-\int\tilde{U}u_i d\sigma_i=$$
$$=-\oint\int L_i d\sigma_i-\iint\rho P\frac{\partial u_i}{\partial x_i}d^3r+\iiint\Pi_{ik}\frac{\partial u_l}{\partial x_k}d^3r$$

Последнее уравнение показывает, что причинами изменения внутренией энергии в объеме V являются помимо конвекшионного потока элергии через границу (второе слагаемое левой части) наличие потока тепла (первое слагаемое в правой части), работа сил давления (второе слагаемое в правой части) и работа вязких снз (третье слагаемое). Вязкость всегда приводит к уменынению механической и увеличению внутренией энергии, поэтому величина $\Pi_{ik}\left(\partial u_i/\partial x_k\right)$ должна быть положительной (или равной нулю в равновесном состоянии). Используя формулы (71.22) и (71.23), находим

$$\Pi_{ik}\frac{\partial u_i}{\partial x_k}=\alpha\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k}+\frac{\partial u_k}{\partial x_l}\right)\frac{\partial u_i}{\partial x_k}+\left(\eta-\frac{2}{3}\alpha\right)\frac{\partial u_l}{\partial x_l}\delta_{ik}\frac{\partial u_l}{\partial x_k}=$$
$$=\frac{1}{2}\alpha\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k}+\frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right)^2+\left(\eta-\frac{2}{3}\alpha\right)\left(\frac{\partial u_l}{\partial x_i}\right)^2.$$

Первое слагаемое в этом выражении неотрицательно, если $\alpha\geqslant 0$, а второе, если $\eta\geqslant 2/s\alpha$. Таким образом, условие неотрицательности выражения $\Pi_{ik}\left(\partial u_i/\partial x_k\right)$ накладывает известные ограннчения на α и η.

Получим, наконец, чисто термодинамическим путем уравнение, описывающее изменение энтропин. При небольших отклонениях от равновесного состояния мы можем считать, что в каждом физн чески малом объеме состояние равновесно и только значения параметров, описывающнх состояние (температура, плотность, давление, энтропия и т. д.), медленно меияются во времени и от точкн к точке.

Это позволяет нам написать для дифференциала энтропии едиинцы массы жидкости (локальной) обычное термодинамическое выражение

$$d\tilde{S} = \frac{d\tilde{U}}{T} + \frac{Pd\tilde{V}}{T} = \frac{d\tilde{U}}{T} - \frac{P}{T}\frac{dp}{\rho^2}.$$

Возможность такого описания обусловлена тем, что, как мы увидим ниже (формула (71.37)), моцность источников энтропии (нарушающих справедливость соотношения (71.34), квадратична по градиентам, вследствие чего в первом приближении продуцированием эитропии можно пренебречь. Отсіода имеем

$$\frac{\partial \vec{S}}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} - \frac{P}{T\rho^2}\frac{\partial \rho}{\partial t}$$

4

$$u_k \frac{\partial \dot{S}}{\partial x_k} = \frac{u_k}{T}\frac{\partial \tilde{U}}{\partial x_k} - \frac{Pu_k}{T\rho^2}\frac{\partial \rho_k^-}{\partial x_k}$$

Складывая эти соотношения, умножая полученное равенство на и пользуясь формулой (71.17), получим

$$\frac{\partial(\rho\tilde{S})}{\partial t} + \frac{\partial\left(\tilde{\rho}S_{\tilde{i}_k}\right)}{\partial x_k} = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial(\rho\tilde{U})}{\partial t} + \frac{\partial\left(\rho\tilde{\nu}u_k\right)}{\partial x_k}\right] - \frac{p}{T\rho}\left(\frac{\partial\rho}{\partial t} + u_k\frac{\partial\underline{\rho}}{\partial x_k}\right).$$

Преобразуем нервое слагаемое в правой части с помощью уравнения (71.32), а второе - с помошью уравнения непрерывности

$$\frac{\partial(\rho\tilde{S})}{\partial t} + \frac{\partial\left(\rho\tilde{S}u_k\right)}{\partial x_k} = \frac{1}{T}\left[-\frac{\partial L}{\partial x_k} + \left(\Pi_{ik} - P\delta_{ik}\right)\frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right] +$$
$$+ \frac{P}{T}\frac{\partial u_k}{\partial x_k} = \frac{\Pi_{it}\frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{\partial L_k}{\partial x_k}}{T}.$$

Выражение, стоящее в правой части, есть плотность источников энтропии, и мы видим, что она отлична от нуля только в неравновесном состоянии, когда существует теплопроводность и вязкость. Проинтегрируем обе части (71.36) по объему

$$\frac{d}{dl}\left(\iiint \rho\tilde{S}d^3r\right) = -\iint \rho\tilde{S}_{u_k}d\sigma_k - \iint\frac{L_k d\sigma_k}{T} +$$
$$+ \iiint \frac{\frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right)^2 + \left(\eta - \frac{2}{3}\alpha\right)\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i}\right)^2}{T}d^8r.$$

Мы видим, что изменение энтропии объема жидкости V складывается из трех частей. Первое слагаемое в правой части представляет собой конвекционный поток энтропин, возникающнй вследствие переноса энтропии вместе с массой жидкости. Второе слагаемое является следствием теплопроводности и представляет собой поток энтропии, связанный с потоком тепла в соответствии с формулой $\tilde{d}\tilde{S} = \delta\tilde{Q}/T$. Этот поток в зависнмости от направления вектора L_i, т. е. в зависимости от направления граднента температуры, может быть (так же как и конвекционный поток энтропии) и положительным, и отрицательным. Накоиец, третье слагаемое описывает возникиовение энтропии вследствие пропесса вязкого трения и является неотрицательным в согласин с законом возрастания энтропии. Мы видим, что это слагаемое пропорционально квадратам градиентов скоростей, что оправдывает сделанное в (71.34) допущение квазиравновесности процесса.

Таким образом, в замкнутой системе, в которой отсутствует и конвективный поток энтропин, и поток тепла (массонепроницаемые и теплонепроницаемые стенки), энтропия возрастаег вследствие необратимых процессов вязкого трения. Если система равиовесна, то и второе и третье слагаемые правой части (71.37) равны нулю, и энтропия может только перетекать вместе с жидкостью из одних точек в другие (в частности, при непроницаемых стенках энтропия объема V жидкости остается постояиной). Пол

ученные намн в этом параграфе уравнения газовой динамики содержат макснмальную информацию о макроскопическом движении газа, которую можно извлечь из кинетического уравнения Больцмана, не решая его. При этом в уравнениях появляются три феноменологических коэффнциента: два коэффицнента вязкости α и η и коэффицнент теплопроводности x, зависимость которых от температуры и давления остается неизвестной.

Счнтая отклонения состояния движущегося газа от равновесного малыми, можно найтн приблнженные решения уравнения Больцмана. Эти решения существенно зависят от вида взаимодействия между частицамн (величина $\Pi(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}'/\tilde{v}, \tilde{v}')$ в интеграле соударений) и позволяют найтн зависимость коэффициентов α, η и x от давления и температуры. Подробности расчетов читатель может найти в [1] и [7].

27.1.9 Relaxation Time Approximation. Thermal and Electrical Conductivity of the Electron Gas

Теория

Интеграл столкновеннй в кинетическом уравнении Больцмана существенно упрощается, если столкновениями частиц газа друг с другом можно пренебречь, а эволюция состояния газа определяется столкновениями частиц газа с частнцами др угого сорта, значнтельно более тяжелымн, чем частицы газа. Такими частицами могут быть молекулы или атомы примеси, имеющейся в газе, ионы кристаллической решетки, если речь ндет об электронном газе в металле, и т. д.

В этом случае выражение для плотности вероятности перехода частицы газа нз состояния со скоростью v в состоянне со скоростью $\boldsymbol{v}'$ равно (см. \$60, формула (60.52))

$$\sigma(v, v')\, f(v)\,(1 \pm f(v')),$$

где верхний знак относится к системе бозонов, нижннй - к системе фермионов. Величина $\sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')$ имеет размерность ооратного времени и зависит от деталей механнзма взаимодействня частиц газа с тяжелыми частицами. Плотность вероятности обратного перехода имеет вид

$$\sigma(v', v)\, f(v')\,(1 \pm f(v)).$$

Сделаем допущение, что столкиовения частнц газа с тяжелымн частицами в силу большой массы последних являются упругнми (происходят без передачи энергии), так что $\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v}$. Тогда в силу принципа детального равновесия $\sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')$ является симметрнчной функцией свонх аргумеитов. Действительно, в равновесном состоянии, когда $f(v) = f_0(v)$, выражения (72.1), (72.2) должны равняться друг другу, откуда следует

$$\sigma(v', v) = \sigma(v, v')$$

Интеграл соударений получим, вычитая (72.1) из (72.2) и интегрируя по всем направлениям

$$J = \int \sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')\,[f(\boldsymbol{v}') - f(\boldsymbol{v})]\, d\Omega,$$

а кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_i \frac{\partial f}{\partial x_l} + w_i \frac{\partial f}{\partial v_i} = \int \sigma(v, v')\,[f(\boldsymbol{v}') - f(v)]\, d\Omega.$$

Пусть изотропия газа нарушена тем, что вдоль оси Oz направлено внешнее поле или имеются градиенты температуры, плотности или скорости направленного движения газа. В равновесном состоянии функция распределения f_0 будет в этом случае функцней z и абсолютной величины скорости v. Неравновесная функция распределения остается симметричной функцией проекцнй скорости & Нη, но, очевидно, может зависеть от ζ. Таким образом, f будет функцией аргументов z, v, ζ. Для небольших отклонений от равновесного состояния естественно искать f в виде

$$f = f_0 + \xi f_1(z, v).$$

Подставляя это выражение в ннтеграл столкновенний, получим

$$J = f_1(z, v) \int \sigma(v, \theta)\,(\xi' - \xi)\,d\Omega,$$

где θ - угол между векторами $\boldsymbol{v}$ и $\boldsymbol{v}'$ (ясно, что $\sigma\,(v, \boldsymbol{v}')$ зависит только от модуля v и угла θ). Обозначим через α угол $\widehat{\tau}$ и через φ - угол между плоскостями $(v0z)$ и $(\nu 0v')$. Тогда имеем

$$\xi = v\cos\alpha, \quad \zeta' = v(\cos\theta\cos\alpha + \sin\theta\sin\alpha\cos\varphi)$$

н, интегрируя по φ от 0 до 2π и по θ от 0 до π, получим

$$J = -\zeta f_1(z, v) \int_0^{\pi} \sigma(v, \theta)(1 - \cos\theta)2\pi\sin\theta d\theta.$$

Обозначая интеграл в этом выражении (нмеющий размерность, обратную размерности времени) τ^{-1}, получим кинетическое уравнение в форме

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_i\frac{\partial f}{\partial x_i} + w_i\frac{\partial f}{\partial v_i} = -\frac{f - f_0}{\tau}.$$

Величиу т принято называть временем релаксатии. Это название связано с тем, что если снитать силу F не завнсящей от времени, а τ не зависящим от скорости ($\tau = \text{const}$), то частное решение (72.7), получаемое методом разделения переменных $f - f_0 = \Phi(t)\psi(r, v)$, зависит от времени по закону $\Phi = \Phi_0 e^{-t/\tau}$ и действительно описывает приблнжение к состоянию равновесия (релаксацию) с характерным временем τ. Вводя вместо τ длину сво- бодного пробега λ согласно формуле $\tau = \lambda/v$, запишем уравнение (72.7) в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_i\frac{\partial f}{\partial x_i} + w_i\frac{\partial f}{\partial v_i} = -v\frac{f - f_0}{\lambda}.$$

Мы должны теперь убедиться в том, что выражение (72.5) при малых отклонениях от равновесия действительно представляет собой решение кинетического уравнения. Сделаем это на конкретном примере электронного газа в металле. Допустим, что равновесная фуюкция распределения представляет собой обычную функцию Фермн - Дирака

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu(z)}{kT(z)}} + 1}.$$

в которой температура и химический потенцнал меняются вдоль оси Oz, и будем считать процесс стационарным: $\partial f/\partial t = 0$.

При малых отклонениях от равновесия правая, а, следовательно, и левая часть (72.7а) малы, и мы можем в левой части с точностью до малых следующего порядка малости подставить $f \approx f_0$. Тогда получим (подставляя $\because= -e6/m$, где ? - напряженность электрического поля)

Замечая, что

$$f - f_0 = -\frac{\lambda}{v}\left[\xi\cdot\frac{\partial}{\partial z} - \frac{eG}{m}\frac{\partial}{\partial\xi}|f_0.\right.$$

имеем

$$\frac{\partial f_0}{\partial\zeta} = \frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\xi} = m\zeta\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon},$$

$$f - f_0 = -\xi\frac{\lambda}{v}\left[\frac{\partial}{\partial z} - eE\frac{\partial}{\partial z}\right]f_0$$

что оправдывает сделаниое в формуле (72.5) допущение, так как правая часть действительно есть пронзведение ζ на функцио аргументов 2 и v.

Заметим теперь, что

$$\frac{\partial f_0}{\partial e} = \frac{1}{kT(z)}\left(f_0^2 - f_0\right),$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial z} = \frac{1}{kT(z)}\left(f_0^2 - f_0\right)\left[\frac{\mu-\varepsilon}{T(z)} - \frac{d\mu}{dT}\right]\frac{dT}{dz} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\left[\frac{\mu-8}{T(z)} - \frac{d\mu}{dT}\right]\frac{dT}{dz}.$$

Отсюода имеем

$$f - f_0 = \lambda\frac{\varepsilon}{v}\left[\left(\frac{d\mu}{dt} + \frac{\varepsilon-\underline{\mu}}{T}\right)\frac{dT}{dz} + e^{\varepsilon}\right]\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}.$$

Найдем плотность электрического тока j_z (остальные компонеиты j равны, очевидно, нулю). Так как ток в равновесном состоянии

равен нулю, имеем

$$j_z = -\frac{2en^3}{h^3}\iiint^3 v\xi f(z,v,\zeta) =$$

$$= -\frac{2em^3}{h^3}\left\{\left[\left(\frac{d\mu}{dT} - \frac{\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz} + e\&\right]\iiint d^8 v\frac{\delta^2\lambda}{v}\frac{\partial f_0}{\partial z} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{T}\frac{dT}{dz}\iint d^3 v\frac{\zeta^2\lambda}{v}\varepsilon\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right\}.$$

(Дополнительный множитель 2 в этом выражении возникает из-за двух возможных значеннй проекцин спина электрона.) Переходя к ннтегрированию по энергнн $\boldsymbol{\varepsilon}$ и углу θ с помощью формул

$$v = \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2}, \xi = v\cos\theta,$$

$$d^3 v = 2\pi\sin\theta d\theta v^2 dv = \pi\sin\theta d\theta\left(\frac{2}{m}\right)^{3/2} e^{1/2} de$$

и выполняя интегрирование по углам, находим

$j_z = \frac{-16\pi em}{3h^2}\left\{\left[\left(\frac{d\mu}{dT} - \frac{\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz} + e\varepsilon\right]\int\limits_0^\infty \lambda\varepsilon\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}d\varepsilon + \frac{dT}{T}\int\limits_0^\infty \lambda\varepsilon^2\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}d\varepsilon\right\}.$

Введем обозначение $M_n = \int\limits_0^\infty \lambda(\varepsilon)\varepsilon^n\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}d\varepsilon$. Тогда последнее выражение примет вид

$$j_z = -\frac{16\pi em}{3h^3}\left\{\left[\left(\frac{d!}{dT} - \frac{\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz} + e\mathscr{E}|M_1 + \frac{1}{T}\frac{dT}{dz}M_2\right\}.\right.$$

Аналогичным образом может быть вычислен поток энергни (тепла) вдоль оси z:

$$q_z = \frac{2m^8}{h^3}\iiint d^3 v\varepsilon\zeta f(z,v,\zeta) = \frac{2m^3}{h^3}\left\{\left[\left(\frac{d\mu}{dT} - \frac{\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + e\int\right]\int d^3 v\frac{\lambda e\zeta^2}{v}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon} + \frac{1}{T}\frac{dT}{dz}\iiint d^3 v\frac{\lambda\varepsilon^2\zeta^2}{v}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right\}$$

Выполияя интегрирование по углу ɵ и переходя к интегрированию по энергии, находим

$$q_z = \frac{16\pi m}{3h^3}\left\{\left[\left(\frac{d\mu}{dT} - \frac{\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz} + ee^6\right]M_2 + \frac{1}{T}\frac{dT}{dz}M_3\right\}.$$

Будем пользоваться формулой (Н.6) «Математического приложения», согласно которой при $kT/\mu_0 \leqslant 1$

$$\int_0^\infty F(\varepsilon)\frac{\partial f_0}{\partial \mathrm{a}}d\varepsilon = -F(\mu) - \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\left(\frac{d^2F}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\mu} + \cdots$$

Найдем прежде всего плотность тока в металле при отсутствии температурного градиента. Имеем согласно (72.12)

$$i_z = -\frac{16\pi c^2 m}{3h^3}\mathscr{E}M_1.$$

При вычислении M_1 мы можем ограничиться первым членом разложения и положить $M_1 = -\lambda_0\mu_0$ (λ_0- длина свободного пробега при $\varepsilon = \mu_0$). Получнм

$$\dot{j}_z = \frac{16\pi e^2 m\lambda_0\mu_0}{3h^3}\mathscr{E}.$$

Козффициеит при напряженности поля есть электропроводность σ, которая равна

$$\sigma = \frac{16\pi e^2 m\lambda_0\mu_0}{3h^3}.$$

исключим из этого выражения квантовую постоянную h, выразив ее (μ_0) через максималыную скорость электрона при $T = 0°\mathrm{K}$ (скорость на поверхности Ферми) v_0 с помощью формулы

$$\mu_0 = \frac{mv_0^*}{2} = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/s}\frac{h^2}{2m}.$$

Окончательно получаем

$$\sigma = \frac{N}{V}\frac{e^2\lambda_0}{mv_0}.$$

Найдем коэффициент теплопроводности. Для этого следует вычислить поток тепла q_z в отсутствие электрического тока (подчеркнем, что при этом электрическое поле не равно нулю - градиент температуры индуцирует в проводнике электрическое поле). По формуле (72.12) имеем при $j_z = 0$

$$\left(\frac{d\mu}{dT} - \frac{\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz} + e\mathscr{E} = -\frac{M_2}{M_1}\frac{1}{T}\frac{dT}{dz}$$

и, подставляя в (72.14), находим

$$q_z = \frac{16\pi m}{3h^3T}\frac{dT}{dz}\frac{M_3M_1 - M_2^2}{M_1}.$$

Легко видеть, что при вычислении числителя дроби $\frac{M_3M_1-M_2^2}{M_1}$ надо учитывать, по крайней мере, два члена разложения по kT/μ в формуле (72.15), так как члены, не содержащие T, взаимно уничтожаются.

Вычисляя, находим

$$\frac{M_3M_1 - M_2^2}{M_1} = -\frac{\pi^2(kT)^2\lambda_0\mu_0}{3},$$

откуда

$$q_z = -x\frac{dT}{dz},$$

где коэффицнент теплопроводности $\varkappa$ равен

$$x = \frac{16\pi^3 m\lambda_0\mu_0 k^2T}{9h^3} = \frac{\pi^2}{3}\frac{N}{V}\frac{\lambda_0 k^2}{mv_0}.$$

Сравнивая выражения для коэффицнентов электропроводности и теплопроводности (72.16) и (72.18), находим для отношения x/σ выражение

$$\frac{x}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 T.$$

Мы видим, что отношение x/σ одинаково длия всех металлов (оно содержит только универсальные постоянные, а все величины, характерные для данного металла: $N/V, \lambda_0, v_0$, выпали) и пропорционально температуре. Соотношение (72.19) выражает закон Видемама Ф. Заметим, что классическое вычисление $/\sigma$ приводит также к формуле вида (72.19), ио с числеиьгм коэффициентом 2 вместо $\pi^2/3$. Согласие с опытом, как и следовало ожидать, гораздо лучне при коэффицненте $\pi^2/3$.

27.1.10 Density Matrix

Теория

Кроме методов решения задач кинетики, рассмотренных в предыдущих параграфах, в последние годы был развит весьма плодотворный квантовомеханический метод, основанный на использовании так называемой матрицы плотности.

Представим себе макроскопическую подсистему, являющуюся частью полной системы (подсистема плюс среда). С точки зрения квантовой механики описание подсистемы с помощьо волновой функции, зависящей от координат всех частиц системы $\psi(r_1, r_2, ..., r_n)$, было бы возможно в том случае, если бы наблюдатель мог произвести измерение полного набора механических велнчин, описывающих мнкросостояние подсистемы. Для макроскопических подсистем такое измерение практически невозможно. Более того, если бы такое измерение в момент времени $t = 0$ и было произведено, то полученная $\psi(r_1, r_2, ..., r_n, t = 0)$ не могла бы быть продолжена во времени, ибо благодаря наличию взаимодействия между частицами подсистемы и среды имеет смысл только волновая функцня полной системы.

В связи с этим состояние макроскопической подсистемы должио описываться не в термннах волновой функции, а с помощью дру* гого математического аппарата - аппарата матрицы плотности. Пусть $\psi^{(i)}(r_1, r_2, ..., r_n)$ - иабор мгновенных «волновых функций» подсистемы, в которых подсистема могла бы находиться, если бы взаимодействие со средой в данный моментт времени отсутствовало. (Символом i здесь обозначен набор квантовых чисел, определяющнх мгновенное состояиие подсистемы.) Если бы взаимодействне оставалось выключеипым и в дальнейшем, подсистема имела бы стационарную волновую функцию $\psi^{(t)}$. В этом случае принято говорить о «чистом» состоянии. В реальном же случае подсистемы, взаимодействующей со средой, мы можем лишь указать для каждого из чистых состояний статистические веса P_i, с которыми они входят в истинное состояние подсистемы, называемое в этом случае «смешанным». Следует, однако, подчеркнуть, что коэффициенты P_i приписываются при этом не волновым функцням $\psi(i)$ (комбинация $\sum_i P_i \psi^{(t)}$ в силу принципа суперпозицин опять представляла бы собой волновую фунКцню и соответствовала бы «чистому» состоянию), а их билинейным комбинациям. Например, плотность вероятностн, определенной конфнгурации системы, которая в чистом состоянии равна $|\psi^{(i)2}$, в смешанном состоянни принимается равной

$$\rho = \sum_i P_i \left|\psi^{(l)}\right|^2, \quad \sum_i P_i = 1,$$

а среднее значение физической величины L равно

$$\langle L \rangle = \sum_i P_i \bar{L}_i = \sum_i P_i \int \psi^{(l)*} \hat{L} \psi^{(i)} d^3 r_i,$$

где $\langle L \rangle$ обозначает среднее значение величины в "смешанном» состоянии, а $\bar{L}_i$ - среднее значение ее в i-м «чистом» состоянии. Пусть ψ_n - некоторый полный набор

ортонормированных функций (например, набор собственных функций пронзвольного эрмнтова оператора $\hat{M}$). Тогда в M-представлении для L_i имеем выражение

$$\bar{L}_l = \sum_{n,m} a_n^{(i)*} a_m^{(i)} L_{nm+}$$

где $a_n^{(n)}$ - коэффициенты разложения $\psi^{(n)} = \sum_n a_n^{(n)} \psi_n$, а L_{nm} - матричные элементы оператора $\hat{L}$, т. е. $L_{nm} = \int \psi_n{}^* \hat{L} \psi_m d^3r$. Отсюда для $\langle L \rangle$ находим

$$\langle L \rangle = \sum_{i.n,m} P_i a_n^{(i)*} a_m^{(i)} L_{nm}$$

Введем матрицу? с элементами ρ_{rnn}:

$$\rho_{mn} = \sum_l P_i a_n^{(i)^*} a_m^{(l)},$$

которую мы будем иазывать матрицей плотности. Тогда выражение (73.3) для $\langle L \rangle$ примет вид

$$\langle L \rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn} L_{nm} = \sum_m (\rho L)_{mm} = \mathrm{Sp}(\hat{\rho}\hat{L}).$$

Таким образом, зная матрииу плотностн, можно найтн среднее значение любой физической величины, и поэтому матрица плотности полностью характеризует «смешанные состояния. Элементы матрицы плотности подчинены определенным соотношениям. Из определения (73.4) следует эрмитовость матрицы $\hat{0}$:

$$\rho_{nn} = \rho^*_{mn}.$$

Далее, выбрав в качестве оператора $\hat{L}$ единичный оператор L_{nm}, мы должны получить среднее значение, равное единице, откуда следует

$$\mathrm{Sp}\,\hat{\rho} = 1.$$

Это условне имеет простой физический смысл. Величина $\rho_{nn} = \sum_i P_i \left| a_n^{(i)} \right|^2$ дает вероятность того, что подсистема иаходится в состоянии с волновой функцией ψ_n. Поэтому $\Sigma\rho_{nn} = \mathrm{Sp}\ \rho$ есть вероятность того, что подсистема иаходится в каком-либо из состояний полного набора ψ_n. Заметим, что шпур матрицы инвариантен по отношению к унитарным преобразованиям, и поэтому условие (73.7) и формула (73.5) остаются неизменными в любом представленнн. Число строк и столбцов матрицы плотности зависит от того, сколько независимых состояний ψ_n используется для характеристики чистого состояння. Например, для системы спиновых моментов ($s = 1/2$) возможны только два состояния с различными значениями проекцин спина на избранное направление ψ : и $\psi\downarrow$ матрица плотности является двухрядиой.

Заметим далее, что описание с помощыо матрицы плотности возможно и в том случае, когда рассматрнваемая система нзолировата от окружающей среды и находится в чистом состоянии. Более того, если речь идет о макроскопической системе, знание волновой функции чцстого состояния фактическн недостижимо (поскольку практически невозможно измерение полного набора величин, описывающих состояние системы) и не нужно (поскольку нас ннтересует макроскопическое состояние системы, характеризуемое средними значениями). Знание же матрицы плотности требует значительно меньшей информации и, с другой стороны, дает аденватное термодинамическое описание поведения макроскопичсской системы в термннах средних значений.

Укажем на наличие простого критерия, позволяющего по матрице плотности судить о том, является ли состояние системы чистым или смешанным. В случае чистого состояния $P_i = \delta_{ik}$, и, следовательно, из (72.4) находим $\rho_{mn} = a_n^* a_m$, откуда

$$\left(\rho^2\right)_{mn} = \sum_l \rho_{ml}\rho_{ln} = \sum_l a_l^* a_m a_n^* a_l = a_n^* a_m = \rho_{mn}, \text{ или } \quad \hat{\rho^2} = \hat{\rho}.$$

В случае же смешанного состояния подобного соотношения не суцеств ует.

Выведем уравнение движения для матрицы плотности в случае отсутствия взаимодействня с окружающей средой. Имеем согласно (73.4)

$$\frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \sum_i P_i \left[\frac{\partial a_n^{(t)*}}{\partial t} a_m^{(i)} + a_n^{(i)*} \frac{\partial a_m^{(n)}}{\partial t} \right].$$

Из разложения $\psi^{(t)} = \sum_n a_n^{(i)} \psi_n$ и уравнения Шредингера iħ $\left(\hat{\partial}\psi^{(i)/\partial t)} = \hat{H}\psi^{(i)}\right.$ находим

$$i\hbar \frac{\partial a_n^{(i)}}{\partial t} = \sum_i H_{nl} a^{(t)},$$

где H_{nl} - матричный элемент гамильтониана подсистемы (без учета взаимодействия со средой): $H_{nl} = \int \psi_n^* H_l d^3 r$. Подставляя (73.9) в (73.8), по.гучаем

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = H_{ml}\rho_{ln} - H^k_{ni\rho_{ml}} = H_{ml}\rho_{ln} - \rho_{ml}H_{ln} = (H\rho - \rho H)_{mn}$$

(мы воспользоеались эрмитовостью оператора $\hat{H}$). Следовательнон, изменение матрицы плотности $\hat{0}$ с течением времени описывается уравнением

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H} = \lfloor \hat{H}, \hat{\rho} \rfloor.$$

Таиим образом, в стацнонарном состоянии замкнутой системы матрица плотности коммутирует с гамильтонианом этой системы.

27.1.11 Kubo Formula

Теория

Мы обнаружили в параграфах, посвященных кинетике явлений в плотных газах, что кинетические уравнения, опнсывающие изменепие функций распределения, удается получить только в некоторых предельных случаях, далеко не исчерпывающнх многообразие возможных физических условий. Кубо предложил метод решения задач кинетики без использования кинетических уравненнй, связанный с непосредственным использованием уравнения для матрицы Плотности.

Решим задачу об изменении матрицы плотности макроскопической системы под действием внешнего возмушающего поля. Пусть гамильтониан системы равен $\hat{H} + \hat{u}$, где $\hat{u}$ - внениее поле, которое в дальнейшем будет рассматриваться как возмущение.

Будем считать систему с гамильтонианом $\hat{H} + \hat{\sqcap}$ не вполне изолированной от внешней среды. Воздействие внешней среды проявляется в том, что система, предоставленная самой себе (внениее поле выключено), релаксирует, приближается к равновесному состоянию с равновесной матрицей плотности $\hat{\rho}_0 \left(\left[\hat{\rho}_0, \hat{H} \right] = 0 \right)$ с характерным временем релаксации τ. Запишем уравнение для матрицы плотности в виде

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + [\hat{\rho}, \hat{H} + \hat{u}] + \frac{i\hbar(\rho - \rho_0)}{\tau} = 0,$$

где последннй член описывает процесс релаксации в результате взаимодействия со средой. В конце расчета мы устраним этот член (устремнв τ к бесконечности) и будем считать систему вновь изолированной. Таким образом, введеиие члена $i\hbar(\rho - \rho_0)/\tau$ в уравнение (74.1) приобретает смысл формального приема, обеспечивающего сходимость интегралов, фигурирующих в теории на промежуточных этапах.

Преобразуем уравнение (74.1) в интегральное, вводя понятие гейзенберговского образа. Гейзенберговским образом произвольного оператора $\hat{A}$ называется оператор $\hat{A}$, определяемый формулой

$$\hat{\tilde{A}} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{A}e^{-\frac{t}{\hbar}\hat{H}t}.$$

Очевидно, имеет место и обратное соотношение

$$\hat{A} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{A}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}.$$

Заметим, что если $\hat{A}$ коммутирует с гамильтонианом $\hat{H}$, то $\hat{\tilde{A}} = \hat{A}$. Для матрицы плотности имеем

$$\hat{\rho} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{\tilde{\rho}}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \quad i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial\hat{t}} = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H} + i\hbar e^{-\frac{t}{\hbar}\hat{A}t}\frac{\partial\hat{\tilde{\rho}}}{\partial t}e^{\frac{t}{\tilde{\hbar}}\hat{H}},$$

и, подставляя в уравнение (74.1), получим

$$\frac{\partial\hat{\tilde{\rho}}}{\partial t} + \frac{\hat{\tilde{\rho}} - \hat{\rho}_0}{\tau} + \frac{[\hat{\rho}, \hat{\boldsymbol{\varphi}}]}{i\hbar} = 0.$$

Так как равновесная матрица плотности не зависит от времени, мы можем записать это уравнение в виде

$$\frac{\partial\left(\hat{\tilde{\rho}} - \hat{\tilde{\rho}}_0\right)}{\partial t} + \frac{\overset{*}{\rho} - \overset{*}{\rho}_0}{\tau} = \frac{i}{\hbar}[\hat{\tilde{\rho}}, \hat{\boldsymbol{u}}].$$

Будем формазьно рассматривать правую часть как неоднородность. Тогда решение уравнения первого порядка для $\left(\hat{\tilde{\rho}} - \hat{\rho}_0\right)$, удовлетворяющего начальному условию $\hat{\tilde{\rho}} - \rho_0^s = 0$ при $t \to -\infty$, имеет Вид

$$\tilde{\tilde{\rho}} - \hat{\rho}_0 = \frac{i}{\hbar}e^{-\frac{t}{\tau}}\int\limits_{-\infty}^{t} e^{\frac{\xi}{\tau}[\hat{\tilde{\rho}}(\xi), \hat{u}(\xi)}\Bigg] d\xi.$$

Возвращаясь с помощью соотношения (74.3) от гейзенберговскнх образов к операторам $\hat{\rho}$ и $\hat{\rho}_0$, получим

$$\hat{\rho} - \hat{\rho}_0 = \frac{i}{\hbar}e^{-\frac{t}{\tau}}\int\limits_{-\infty}^{t} e^{\frac{\xi}{\tau}}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(\xi-t)}[\hat{\rho}(\xi), \hat{u}(\xi)]e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(\xi-t)}d\xi.$$

Переходя от ξ к переменной $\eta = t - \xi$, имеем

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 + \frac{i}{\hbar}\int\limits_{0}^{\infty} e^{-\frac{\eta}{\tau}}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta}[\hat{\rho}(t-\eta), \hat{u}(t-\eta)]e^{\frac{i}{\hbar}\hat{A}\eta}d\eta.$$

Итак, мы нашли интегральное уравнение для матрицы плотности $\hat{\rho}(t)$. Решая его методом итераций и ограничиваясь первым приближением, получим для добавки первого порядка малости к матрнце плотности

$$\hat{\rho}_1(t) = \frac{l}{\hbar}\int\limits_{0}^{\infty} e^{-\frac{\eta}{\tau}}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta}\left[\hat{\rho}_0, \hat{u}(t-\eta)\right]e^{\frac{t}{\hbar}\hat{H}\eta}d\eta.$$

Соотношеиие (74.9) иазывается формулой Кубо.

В качестве примера применения формулы Кубо рассмотрим задачу о нахождении тензора проводимости вещества. Пусть возмущение представляет собой однородное электрическое поле, меняiощеес со временем по гармоническому закону:

$$\mathcal{U}(t) = -\sum_i q^{\mathscr{E} r^{(i)}} e^{i\omega t} = -\sum_i q^{E_a} x_a^{(i)} e^{i\omega t}$$

(по индексу $\alpha = 1, 2, 3$ подразумевается суммироваиие, j - номер частицы). Тогда согласно (74.9)

$\hat{\rho}_1(t) = -\frac{iq}{\hbar} e^{i\omega t} \mathscr{E}_a \int\limits_0^\infty e^{-\frac{\eta}{\tau}} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta} \sum\limits_j \left[\hat{\rho}_0, \hat{x}_\alpha^{(i)}\right| e^{-i\omega\eta + \frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta} d\eta.$

Найдем среднее значение вектора плотности тока в системе заряженных частиц с зарядом q и массой m:

$\langle j_\alpha \rangle = \sum\limits_i q \left\langle v_a^{(j)} \right\rangle = \frac{q}{m} \sum\limits_j \left\langle p_a^{(j)} \right\rangle = \frac{q}{m} \sum\limits_j \mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}\hat{p}_a^{(j)}\right) = \frac{q}{m} \sum\limits_j \mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}_1 \hat{\rho}_a^{(j)}\right).$

(Мы воспользовались формулой (73.5), а также тем, что в равновесном состоянии без поля ток отсутствует $\sum\limits_j S_p\left(\hat{\rho}_0 \hat{p}_\alpha^{(i)}\right) = 0.$) Согласно (74.10) находим

$$\langle j_\alpha \rangle = \sigma_{a\beta} \ell_\beta e^{i\omega t},$$

где тензор проводимости $\sigma_{a\rho}$ равен

$\sigma_{a\rho} = \frac{q^2}{im\hbar} \int\limits_0^\infty e^{-i\omega\eta - \frac{\eta}{\tau}} \sum\limits_{k_0 l} \mathrm{Sp}\left\{\hat{p}_\alpha^{(k)} \left[\hat{\rho}_0, e^{-\frac{i}{n}\hat{H}\eta} \hat{x}_\beta^{(i)} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta}\right]\right\} d\eta_\eta.$ Отсюда получим для σ_a; эквивалентиое выражение

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{q^2}{im\hbar} \int\limits_0^\infty e^{-i\omega\eta - \frac{\eta}{\tau}} \sum_{k,t} Sp\left\{\tilde{\tilde{p}}_\alpha^{(k)} | \hat{\rho}_0, \hat{x}_\beta^{(j)}\right] \Bigg\} d\eta$$

(оно основано иа возможности циклической перестановки операторов под знаком Sp и на коммутативности аператоров $\hat{\rho}_0$ и $\hat{H}$).

Может, наконец, оказаться удобным сделать преобразование

$$\mathrm{Sp}\left\{\hat{\tilde{p}}_\alpha^{(k)} \hat{\rho}_0 \hat{x}_\beta^{(i)} - \hat{\tilde{p}}_\alpha^{(k)} \hat{x}_\beta^{(j)} \hat{\rho}_0\right\} = \mathrm{Sp}\left(\hat{x}_\beta^{(j)} \hat{p}_\alpha^{(k)} \hat{\rho}_0 - \hat{p}_\alpha^{(k)} \hat{x}_\beta^{(j)} \hat{\rho}_0\right) =$$

$$= \mathrm{Sp}\left\{\left[\ \hat{x}_\beta^{(l)},\ \ \hat{\tilde{p}}_\alpha^{(k)}\ \right] \hat{\rho}_0\right\},$$

так что тензор проводимости может быть записан также в виде

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{q^2}{im\hbar} \int\limits_0^\infty e^{-i\omega\eta - \frac{\eta}{\tau}} \sum_{k+j} Sp\left\{\left[\hat{x}_\beta^{(j)}, \hat{p}_\alpha^{(k)}\right] \hat{\rho}_0\right\} d\eta.$$

В простейшеx случае газа невзаимодействующих частиц

$$\hat{H} = \sum_j \frac{\hat{p}^{(f)^2}}{2m}, \quad \hat{p}_a^{(h)} = \hat{p}_a^{(h)}.$$

Тогда, учитывая, что $\left[\hat{x}_\beta^{(j)}, \hat{p}_a^{(k)}\right] = in\delta_{\alpha_3}\delta_{kj}$, получим для тензора проводимости изотропное выражение

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{nq^2}{m}\delta_{\alpha\beta} \int\limits_0^\infty e^{-i\omega\eta - \frac{\eta}{\tau}} d\eta = \frac{nq^2}{m\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)}\delta_{\alpha\beta}$$

)n - число электронов в единице объема). Положив $\tau \to \infty$, иаходим

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha\beta}, \quad \sigma = \frac{nq^2}{i\omega m}.$$

Поскольку проводимость входит вместе с диэлектрической проницаемостью в комплеккную диэлектрическ ую проницаемость в комбинации $\varepsilon + 4\pi\sigma/i\omega$, этот результат приводит к вкладу электроиов в диэлектрическую проиицаемость, равному

$$\Delta\varepsilon = -\frac{4\pi n q^2}{m\omega^2}.$$

27.1.12 Principle of Symmetry of Kinetic Coefficients

Теория

Рассмотрим в заключение важное свойство неравновесных процессов, имеющее многочисленные физические приложения, называемое принципом Опзагера или принципом симметрии кинетических коэффиţиентов.

Пусть a_i - некоторый физический параметр, который в неравновесном состоянии меняется от точки к точке. Наличие граднента этого параметра вызывает некоторый основной процесс переноса. Так, например, существование градиента температуры порождает в качестве основного процесса переноса теплопроводность - перенос тепла, пропорцнональный ∇T; существование градиента плотности вызывает диффузню - перенос массы, пропорциональный $\nabla\rho$; существование градиента электрического потенциала (напряженности поля) порождает электрическнй ток - перенос заряда, пропорциональный $\nabla\varphi = -8$; и т. Д.

Одиако наряду с этими «основными» процессами переноса существуют и «побочные» процессы, неразрывно связанные с «основными». Так, иапример, перенос заряда под действнем электрического поля (например, движение ионов в электролите или электроиов в металле) означает одновременно и перенос их кинетической энергии (тепла) и массы (диффузня), причем эти «сопряжеиные» процессы переноса тоже в первом приближении пропорциональны . Наоборог, перенос массы под действием градиента плотности или перенос тепла под действнем градиента температуры означает (если речь идет о системе заряжеиных частиц) одновременно и перенос заряда, и возникновение электродвижущей силы, пропорциональной в этих двух случаях градиеиту плотности $\nabla\rho$ и градиенту температуры ∇T. Для подобных сопряженных процессов имеет место принцип Онзагера, который мы сейчас и докажем в общем виде.

Пусть в состоянии равновесия параметры a_i принимают значения $a^{t0}i$. Энтропия замкнутой системы есть функция параметров a_i, причем в состоянии равновесия она максимальна и, следовательно, $(\partial S/\partial a_i)_0 = 0$. Будем рассматривать скорости da_i/dt изменения параметров a_i. Так как по мере приближения к состоянию равновесия параметры a_i приближаются к постоянным значениям $a'''_{,,}$ то в состоянии равновесия $(da_i/dt)_0 = 0$. Отсюда следует, что с точностью до малых первого порядка между $\dot{a}_i = da_i/dt$ и $\partial S/\partial a_p$ должна существовать линейная зависимость

$$\dot{a}_i = \gamma_{ik}\frac{\partial S}{\partial a_k}$$

(подразумевается суммирование по k).

принцип Онзагера утверждает, что коэффициенты γ_{ik} ооладают свойством симметрии

$$\gamma_{ki} = \gamma_{ik}.$$

Для доказательства этого утверждения рассмотрим произведение $a_i(t)a_k(t+\tau)$, где τ - физнчески малый промежуток времени, так что с хорошей точностью имеем

$$a_k(t+\tau) = a_k(t) + \tau\dot{a}_k = a_k(t) + \tau\gamma_{kl}\frac{\partial S}{\partial a_l}.$$

Задаине значения $a_i(t)$ не определяет однозначно состояние системы в момент времени $t+\tau$, так как существует еще ряд параметров $a_k(t)(k \neq i)$, и тем более не определяет значение $a_k(t+\tau)$, так как при заданном $a_i(t)$ возможен ряд процессов, ведуцих к разным значенияя $a_k(t+\tau)$. Найдем среднее значение выражения $a_i(t)a_k(t+\tau)$:

$$\overline{a_i(t)a_k(t+\tau)} = \overline{a_i(t)a_k(t)} + \tau\gamma_{kl}\overline{a_i(t)\frac{\partial S}{\partial a_t}}.$$

Воспользуемся выражением равновесной функцин распределения $\rho = Ae^{(F-E)/kT} \approx Ae^{S/k}$ (в равиовесном состоянии энергня системы E с большой точностью совпадает с виутренией энергией $U = \bar{E}$). Нмеем отсюда

$$\overline{a_i(t)}\frac{\partial S}{\partial a_l} = A\int a_i(t)\frac{\partial S}{\partial a_l}e^{\frac{S}{i}}d\Gamma = Ak\int a_i(t)\frac{\partial}{\partial a_t}\left(e^{\bar{R}}\right)d\Gamma.$$

Проннтегрируем это выражение по частям и воспользуемся тем, что вероятность $Ae^{S/k}$ отклонения от равновесия очень быстро падает с ростом этого отклонения, так что внеинтегральный член может считаться равным нулю. Вследствие этого получим

$$\overline{a_i(t)}\frac{\partial S}{\partial a_l} = -Ak\int e^{\frac{S}{k}}\frac{\partial a_i}{\partial a_l}d\mathbf{\Gamma} = -k\delta_{il}$$

(так как $\partial a_i/\partial a_i = \delta_{it}$ и $A\int e^{s/k}d\Gamma = 1$ в силу условия нормировки). Штак, мы имеем

$$\overline{a_i(t)a_k(t+\tau)} = \overline{a_i(t)a_k(t)} - k\tau\gamma_{ki}.$$

Совершенно аналогично мы можем получить соотношение

$$\overline{a_k(t)a_i(t+\tau)} = \overline{a_k(t)a_i(t)} - k\tau\gamma_{ik}.$$

Если параметры a_i, a_h таковы, что оии не меияются при изменении знака всех скоростей, то в силу симметрии уравнений механики по отношению k операции отражения времеии безразлично, какую из величнн a_i, a_k мы берем в более ранний, а какую в более поздний момент времени, и, следовательно,

$$\overline{a_k(t)a_i(t+\tau)} = \overline{a_i(t)a_k(t+\tau)}.$$

Отсюда следует формула (75.2). Это соотношение справедливо и в том случае, если обе величины a_l и a_k пропорциональны первой (или, вообще, нечетной) степени скорости ч меняют знак при отражении времени. Если же при этом только одиа из величнн a_i или $a_\hbar$ меняет знак, то

$$\gamma_{ik} = -v_{ki}.$$

Наконец, следует отметить, что при наличии магнитного поля уравнения движения симметричны по отношению к изменению знака времени только при одновременном нзменении знака напряженности магнитного поля ℓ и принцип снмметрни кинетическнх коэффициентов запишется при этом в виде

$$\gamma_{ik}(\mathscr{H}) = \pm\gamma_{ni}(-\mathscr{K}).$$

27.1.13 Fundamentals of Mathematical Nonequilibrium Statistical Physics

(мб напишу по Козлову В В, потом посмотрим. такой детальный статфиз, мб он и не нужен. пока ни разу это не было нужно, вот я и забил.)

отличие от равновесной

как-то к кинетике что ли переходим мы?

27.2 Fluctuation Effects in Microphysics by Lebedev

(тут только статфизные модели, подробнее - в физике твердого тела.)

27.2.1 Landau Theory: Review

(it is written somewhere before, but here is a theory by Lebedev, so there are some ideas which I don't know)

Теория

Теория Ландау в значительной мере применима также к окрестностям критических точек (таких, как критическая точка на диаграмме газ-жидкость). Центральным понятием в теории Ландау является так называемый параметр порядка, который мы будем обозначать φ. Параметр порядка связан с симметрийной природой фазовых переходов второго рода. А именно, при понижении температуры в точке фазового перехода происходит спонтанное (самопроизвольное) нарушение (понижение) симметрии системы, связанное с появлением ненулевого среднего значения параметра порядка.

Параметр порядка может иметь различную физическую природу. Упомянем, как примеры параметров порядка, намагниченность (для ферромагнитного фазового перехода), волновую функцию Бозе-конденсата атомов (для сверхтекучего перехода) или электронных пар (для сверхпроводящего перехода), взаимное смещение подрешеток кристалла (для сегнетоэлектрического перехода). Роль, аналогичную параметру порядка, в окрестности критической точки системы газ-жидкость играет отклонение плотности массы от критического значения. В приведенных примерах число компонент параметра порядка n варьируется от одного до трех. А именно, $n = 1$ для одноосного сегнетоэлектрического перехода, $n = 2$ для сверхтекучего или сверхпроводящего перехода (в этом случае параметр порядка является комплексным, что эквивалентно двум компонентам), $n = 3$ для ферромагнитного перехода. Бывают случаи, когда параметр порядка имеет еще больше компонент. Так, например, для жидкокристаллического фазового перехода параметр порядка является неприводимым симметричным тензором, то есть имеет пять независимых компонент, $n = 5$.

По самому своему смыслу параметр порядка является макроскопической величиной, связанной с коллективными свойствами атомов, составляющих среду. С другой стороны, параметр порядка может изменяться на масштабах, намного превышающих атомный (молекулярный) размер. Поэтому формально параметр порядка можно записать в виде разложения Фурье

$$\varphi(\boldsymbol{r}) = \sum_q \varphi_q \exp(i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}),$$

где $\boldsymbol{r}$ - радиус-вектор, а волновые вектора $\boldsymbol{q}$ имеют величину меньше, чем обратный атомный размер. Для системы данного размера число слагаемых в сумме (1.1) велико, но конечно. Вообще говоря, параметр порядка является также функцией времени t.

Как мы уже упомянули во Введении, все наблюдаемые величины могут быть выражены через корреляционные функции флуктуирующих величин. Поэтому основной задачей, которая будет стоять перед нами в ближайших параграфах, будет исследование корреляционных функций параметра порядкач $(t, \boldsymbol{r})$.

Для вычисления корреляционных функций параметра порядка можно стартовать с функции распределения вероятности тех или иных реализаций параметра порядка. Хорошо известно, что в равновесных системах вероятности определяются распределением Гиббса, которое на микроскопическом уровне имеет вид

$$\exp\left(\frac{F - \hat{\mathcal{H}}}{T}\right),$$

где $\hat{\mathcal{H}}$ - Гамильтониан (квантовый оператор) системы, F - ее свободная энергия, и T - температура. Суммируя функцию распределения (1.2) по микроскопическим степеням свободы при данном значении параметра порядка $\varphi(\boldsymbol{r})$, мы приходим к макроскопической функции распределения вероятности

$$\mathcal{P}(\varphi) = \exp\left(\frac{F - \mathcal{F}}{T}\right),$$

где $\mathcal{F}$ является некоторым функционалом от φ, который мы будем называть функционалом Ландау. Функция распределения (1.3) определяет одновременные корреляционные функции φ. Например, среднее значение $\langle\varphi\rangle$ параметра порядка задается следующим интегралом

$$\langle\varphi\rangle = \int \mathcal{D}\varphi \exp\left(\frac{F-\mathcal{F}}{T}\right)\varphi.$$

Здесь $\int \mathcal{D}\varphi$ обозначает функциональный интеграл, который может интерпретироваться, как многократный интеграл $\prod_q \int d\varphi_q$ по коэффициентам φ_q разложения (1.1). Правила обращения с функциональным интегралом могут быть найдены в монографиях [6, 9]. Условие нормировки (суммарной единичной вероятности) для функции распределения (1.3) гласит

$$\exp(-F/T) = \int \mathcal{D}\varphi \exp(-\mathcal{F}/T).$$

Это соотношение дает принципиальный метод вычисления свободной энергии F.

Функционал Ландау $\mathcal{F}$ записывается в виде суммы $\mathcal{F}_{reg} + \mathcal{F}_{add}$, где $\mathcal{F}_{reg}$ - некоторая регулярная функция температуры T, независимая от φ, и $\mathcal{F}_{add}$ является (аналитической) функцией φ. Мы интересуемся случаем (реализующемся вблизи точки фазового перехода) когда параметр порядкач мал, и мы можем разложить $\mathcal{F}_{add}$ в ряд по φ. Предположим, что нечетные члены этого разложения отсутствуют в силу той или иной симметрии (что характерно для фазовых переходов второго рода). Тогда первый первые два члена разложения функционала Ландау для скалярного параметра порядка имеют вид

$$\mathcal{F}_a = \int d^3r \frac{a}{2}\varphi^2,$$
$$\mathcal{F}_\lambda = \int d^3r \frac{\lambda}{24}\varphi^4,$$

где a и λ - некоторые коэффициенты. Локальность приведенных выражений связана с тем, что параметр порядка 'живет' на больших масштабах, в то время как функционал Ландау формируется за счет интегрирования по микроскопическим (мелкомасштабным) степеням свободы.

Если $a > 0$ и a не содержит никакой специальной малости, то флуктуации параметра порядка связаны с большой энергией и потому сильно подавлены. В этом случае, который соответствует температуре существенно выше точки фазового перехода, четверной член (1.7) оказывается несущественным. Отметим, что именно такая ситуация имеет место для термодинамических флуктуаций давления, плотности массы и так далее [2]. При температурах существенно ниже точки перехода параметр порядка не является малым, и потому нельзя ограничиваться первыми членами разложения функционала Ландау (1.6, 1.7). Рассмотрение в терминах (1.6, 1.7) адекватно при малых $|a|$, то есть как раз в окрестности точки фазового перехода T_c, где a обращается в ноль. Вблизи температуры перехода величина a может быть разложена по $T - T_c$, главный член этого разложения имеет вид

$$a = \alpha\left(T - T_c\right).$$

Отметим, что $\alpha > 0$ в соответствии с тем, что коэффициент a положителен выше температуры перехода T_c и отрицателен ниже этой температуры. (Впрочем, изредка встречаются случаи, когда фазовый переход с образованием ненулевого среднего параметра порядка происходит при повышении температуры, тогда $\alpha < 0$.)

До сих пор мы рассматривали однородный случай, то есть считали, что параметр порядка не зависит от координат. Теперь мы учтем неоднородность параметра порядка. Такого сорта неоднородность неизбежно возникает флуктуационно, и потому связанный с ней вклад в функционал Ландау обязательно должен быть принят во внимание. Квадратичным по параметру порядка вкладом, который чувствителен к неоднородности параметра порядка, является градиентный член

$$\mathcal{F}_{\text{grad}} = \int d^3r \frac{b}{2}(\nabla\varphi)^2,$$

который следует включить в разложение Ландау $\mathcal{F}_{add}$. Отметим, что (1.9) является первым членом разложения функционала Ландау по отношению атомного (молекулярного) размера к характерному масштабу неоднородности параметра порядка. Это отношение по самому смыслу параметра порядка является малым, так как параметр порядка определен на масштабах, намного превышающих атомный. Формальная причина, по которой малую поправку (1.9) следует принимать во внимание наряду с (1.6), заключается в малостиа, то есть оправдано в окрестности фазового перехода.

Выше мы считали, что параметр порядка является скалярной величиной, то есть $n = 1$. Если же число компонент параметра порядка n больше единицы, то φ^2 в выражении (1.6) следует понимать как $\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + ...$, а φ^4 в (1.7) следует понимать, как $(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + ...)^2$. Соответственно, $(\nabla\varphi)^2$ в (1.9) следует понимать, как $(\nabla\varphi_1)^2 + (\nabla\varphi_2)^2 + ...$ Вообще говоря, такие выражения подразумевают, что система обладает некоторой симметрией, в силу которой все компоненты параметра порядка оказываются равноправными. Как правило, именно так и бывает. Например, для волновой функции Бозе-конденсата, которая является параметром порядка для сверхтекучего фазового перехода, инвариантность энергии относительно сдвига фазы этой волновой функции приводит к тому, что действительная и мнимая части волновой функции (которые являются двумя компонентами параметра порядка) равноправно входят в ответы. Далее, если специально не оговорено обратное, мы подразумеваем равноправность компонент параметра порядка.

Если число компонент n параметра порядка равно 2, то удобно переписать параметр порядка в виде комплексного поля

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + i\varphi_2) = |\psi| \exp(i\phi),$$

где ϕ - фаза ψ. Именно такое представление наиболее естественно для свехпроводящего [8] и для сверхтекучего фазовых переходов [4]. В этих случаях функционал Ландау должен быть инвариантен относительно сдвига фазы параметра порядка $\phi \to \phi +$ const, что и объясняет отсутствие в этом функционале нечетных по ψ членов разложения. После подстановки (1.10) в (1.6, 1.7, 1.9) мы получаем

$$\mathcal{F}_{add} = \int d^3r \left(a|\psi|^2 + b(\nabla|\psi|)^2 + \right.$$
$$\left. \lambda|\psi|^4/6 + b|\psi|^2(\nabla\phi)^2\right).$$

Именно такое выражение характерно для сверхтекучего перехода, в то время как для сверпроводящего перехода функционал Ландау является более сложным при наличии внешнего магнитного поля.

Окрестность критической точки газ-жидкость может быть изучена аналогично окрестности фазового перехода второго рода. Для критической точки роль параметра порядка φ играет отклонение плотности массы от ее значения в критической точке. В этом случае появляются нечетные члены разложения $\mathcal{F}_{add}$ по φ. Первые (главные) такие члены имеют вид

$$\int d^3r \left(-h\varphi - \frac{\mu}{6}\varphi^3\right),$$

где h и μ - коэффициенты разложения. Вклад (1.12) должен быть добавлен к (1.6, 1.7), что дает новое (расширенное) выражение для $\mathcal{F}_{add}$. Член третьего порядка может быть устранен из $\mathcal{F}_{add}$ простым сдвигом $\varphi \to \varphi + \mu/\lambda$. Тогда мы приходим к следующему функционалу Ландау

$$\mathcal{F}_{add} = \int d^3r \left[-h\varphi + \frac{a}{2}\varphi^2 + \frac{b}{2}(\nabla\varphi)^2 + \frac{\lambda}{24}\varphi^4\right], ,$$

с переопределенными (несколько сдвинутыми) значениями a и h. Разложение (1.13) справедливо, если характерное значение φ мало, для этого как a, так и h в (1.13) должны

быть малы. Таким образом, речь идет об окрестности точки на $P-T$ диаграмме системы, которая определяется условиями $a=0$ и $h=0$, и является не чем иным, как критической точкой. Для сравнения заметим, что на $P-T$ диаграмме имеется целая линия фазовых переходов второго рода (которая определяется условием $a=0$).

Аналогичной критической точке является ситуация с ферромагнетиком во внешнем магнитном поле $\boldsymbol{H}$. В этом случае параметром порядка является, как мы уже отмечали, намагниченность $\boldsymbol{M}$. Во внешнем магнитном поле имеется дополнительный вклад в энергию ферромагнетика с плотностью- $\boldsymbol{HM}$, который надо включить в функционал Ландау. Таким образом, как и выше, в функционале Ландау возникает линейный по параметру порядка вклад.

Теория среднего поля

В этом разделе мы рассматриваем так называемую теорию среднего поля. Она соответствует ситуации, когда флуктуации параметра порядка φ около своего среднего значения $\langle\varphi\rangle$ слабы. Формально это означает, что интеграл (1.5) определяется узкой окрестностью среднего значения $\langle\varphi\rangle$. В свою очередь это значение определяется абсолютным минимумом функционала Ландау. Поэтому, в частности, $\langle\varphi\rangle$ является однородным, поскольку в

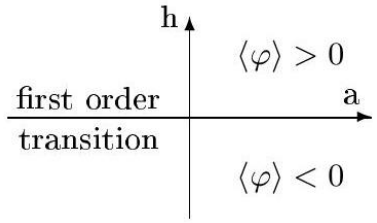


Рис. 1: Фазовая диаграмма на плоскости $a-h$.

неоднородном случае появляется дополнительный положительный вклад в энергию, связанный с градиентным членом (1.9). В теории среднего поля свободная энергия F весьма просто связана с функционалом Ландау, $F\simeq\mathcal{F}(\langle\varphi\rangle)$

Подставляя однородное значение $\langle\varphi\rangle$ в (1.6, 1.7), мы находим следующее выражение [1-3]

$$F=\mathcal{F}(\langle\varphi\rangle)=\mathcal{F}_{reg}+V\left(\frac{a}{2}\langle\varphi\rangle^2+\frac{\lambda}{24}\langle\varphi\rangle^4\right)$$

где V - объем системы. Чтобы найти $\langle\varphi\rangle$, мы должны найти минимум выражения (1.14). Этот минимум достигается при $\langle\varphi\rangle=0$ если $a>0$, и при $\langle\varphi\rangle=\pm\sqrt{6|a|/\lambda}$ если $a<0$. Мы видим, что $\langle\varphi\rangle\propto\sqrt{|a|}$ и, следовательно,значение $\langle\varphi\rangle$ мало вблизи точки перехода (которая соответствует $a=0$). Подстановка найденного значения $\langle\varphi\rangle$ в (1.14) показывает, что в приближении среднего поля $F=\mathcal{F}_{reg}$, если $a>0$, и

$$F=\mathcal{F}_{reg}-\frac{3a^2}{\lambda}V=\mathcal{F}_{reg}-\frac{3\alpha^2}{2\lambda}\left(T-T_c\right)^2V,$$

если $a<0$. Вычисляя энтропию $S=-\partial F/\partial T$ и, далее, теплоемкость $C_V=T\partial S/\partial T$, мы заключаем, что в точке перехода теплоемкость испытывает скачок

$$\Delta C_V=3V\alpha^2T_c/\lambda.$$

Теперь мы переходим к рассмотрению окрестности критической точки, которая может быть изучена в рамках выражения (1.13). Значение $\langle\varphi\rangle$ определяется абсолютным минимумом $\mathcal{F}_{add}(\langle\varphi\rangle)$. Подставляя однородное значение $\langle\varphi\rangle$ в (1.13) и варьируя по $\langle\varphi\rangle$, мы получаем следующие условия экстремума

$$a\langle\varphi\rangle+\lambda\langle\varphi\rangle^3/6=h.$$

Несложно найти решение уравнения (1.17) в различных предельных случаях. Если $a^3\gg\lambda h^2$, то $\langle\varphi\rangle\simeq h/a$, если $\lambda h^2\gg|a|^3$, то $\langle\varphi\rangle\simeq(6h/\lambda)^{1/3}$. Если a отрицательно и $|a|^3\gg$

λh^2 то $\langle\varphi\rangle \simeq \pm\sqrt{6|a|/\lambda}$, где знак $\langle\varphi\rangle$ определяется знаком h. Мы приходим к выводу, что при $h = 0$ значение $\langle\varphi\rangle$ испытывает скачок, равный $\lfloor\varphi\rfloor = 2\sqrt{6|a|/\lambda}$. Наличие такого скачка соответствует фазовому переходу первого рода. Таким образом мы приходим к фазовой диаграмме изображенной на рисунке 1. Фазовая диаграмма на плоскостиP - T будет иметь такую же топологию, хотя линия фазовых переходов уже не будет прямой. Мы заключаем, что критическая тока (где $a = h = 0$) завершает линию фазовых переходов первого рода (между паром и жидкостью).

Аналогичный вид имеет фазовая диаграмма ферромагнетика во внешнем магнитном поле на плоскостиH $H - T$. Только теперь фазовые переходы первого рода (соответствующие скачку намагниченности) приT $< T_c$ происходят при нулевом значении реального магнитного поля $H - T$. Во избежание недоразумений отметим здесь следующее. Во-первых, как и для всяких переходов первого рода, при изменении магнитного поля возможно явление гистерезиса, то есть фазовый переход при $T < T_c$ может реально происходить при ненулевом поле. Во-вторых, сказанное относится к монодоменному ферромагнетику, то есть к случаю, когда его собственным магнитным полем можно пренебречь. Это справедливо в некоторой окрестности точки Кюри T_c, но условия применимости этого приближения требуют дополнительного исследования.

В принципе значение $\langle\varphi\rangle$ может быть и неоднородным. Зависимость $\langle\varphi\rangle$ от координат может быть вызвана внешним воздействием, например неоднородным внешним полем или дефектом кристаллической решетки, а также влиянием границы (стенок). Неоднородность параметра порядка может возникнуть и спонтанно (ниже мы обсуждаем такую возможность). При наличии неоднородности вступает в игру градиентная энергия (1.9). Сравнивая между собой вклады (1.9) и (1.6), мы заключаем, что имеется характерная длина

$$r_c = \sqrt{b/|a|},$$

которая входит в пространственную зависимость параметра порядка в теории среднего поля. На масштабах больше, чем r_c, градиентная энергия становится малой поправкой по сравнению с однородной энергией. Величину r_c называют корреляционной длиной или корреляционным радиусом. Отметим что в соответствии с (1.18) r_c неограниченно растет при приближении к точке перехода.

Несколько слов об условиях применимости приближения среднего поля. Параметр порядка становится "мягче" при уменьшении $|a|$, так как уменьшается энергия, связанная с флуктуациями φ. Поэтому в некоторой окрестности точки фазового перехода второго рода, где флуктуации параметра порядка становятся сильными, теория среднего поля перестает работать. Количественный критерий для применимости теории среднего поля будет выведен в следующем параграфе, где мы начинаем изучать роль флуктуаций параметра порядка.

Низкотемпературная фаза

Сформулируем теперь, какие особенности простой картины среднего поля сохраняются и с учетом флуктуаций параметра порядка.

Прежде всего, остается в силе то фундаментальное свойство, что выше точки перехода второго рода среднее значение параметра порядка $\langle\varphi\rangle$ равно нулю, а ниже точки перехода возникает ненулевое среднее. Это утверждение требует, однако, дополнительных комментариев. Если вычислить интеграл в правой части (1.4) с функционалом Ландау, инвариантным относительно $\varphi \to -\varphi$ (а именно такой функционал брался выше для фазовых переходов второго рода), то результат, очевидно, будет равен нулю. Отсюда следует, что $\langle\varphi\rangle$ равен нулю и ниже точки перехода. Попробуем разобраться в ситуации на примере скалярного параметра порядка. Ниже точки перехода в функционале Ландау имеется два симметричных минимума, соответствующих разным знакам φ. И причина зануления интеграла в правой части (1.4) заключается в точном сокращении вкладов, соответствующих этим минимумам. Если же наблюдать систему в течении некоторого времени, то в каждый данный момент она будет находиться в состоянии, определяемым окрестностью одного из минимумов, и только изредка переходить в состояние, соответствующее другому минимуму. Нулевое же значение $\langle\varphi\rangle$ на этом языке означает усреднение по таким большим временам, что число перебросов туда-сюда велико ич с равной вероятностью принимает положительные и отрицательные значения. Однако переход системы между состояниями,

соответствующим окрестностям минимумов, происходит с малой вероятностью из-за характерного для этой вероятности фактора $\exp(-U/T)$, где U - высота потенциального барьера, который разделяет минимумы. Как следует из приведенных выше формул, U пропорционально объему системы. Этот закон надо несколько уточнить (смотри ниже), но в любом случае U оказывается намного больше температуры T, так что множитель $\exp(-U/T)$ очень мал. Поэтому время между переходами системы из состояния в состояние чрезвычайно велико, оно для реальных систем оказывается гораздо больше, чем время наблюдения. Таким образом, реальные времена наблюдения просто недостаточны для того, чтобы наблюдать полное усреднение. Другими словами система всегда наблюдается в состоянии, соответствующему одному из минимумов. И тогда $\langle\varphi\rangle$ не равно нулю. На формальном языке это означает, что интеграл в правой части (1.4) надо брать только по окрестности одного из миним умов. Аналогична ситуация для многокомпонентных параметров порядка. Разумеется, с учетом флуктуаций $\langle\varphi\rangle$ оказывается отличной от среднеполевого значения.

Далее, и с учетом флуктуаций сохраняет свое значение понятие корреляционной длиныr r_c, которая определяется, как масштаб, начиная с которого градиентная энергия, связанная с флуктуациями параметра порядка, становится меньше, чем однородная энергия. На масштабах больше, чем r_c, флуктуации параметра порядка подавлены, поскольку отсутствуют причины, мешающие быстрой релаксации параметра порядка к локальному равновесному значению. Можно сказать, что параметр порядка 'замерзает' на масштабах больше, чем r_c. Это утверждение, однако, требует уточнения, поскольку на этих масштабах остаются степени свободы параметра порядка, которые не 'замерзают'. Их характер различен для разного числа компонент параметра порядка.

Мы начнем со случая $n = 1$. В этом случае $\langle\varphi\rangle$ может иметь два различных значения (с разными знаками). Поэтому возможна такая ситуация, когда в разных областях пространства $\langle\varphi\rangle$ имеет разные знаки. Эти области разделяются поверхностями, которые (по аналогии с ферромагнетиками) можно назвать доменными стенками. Среднее $\langle\varphi\rangle$ изменяется вблизи доменной стенки на расстоянии порядка r_c. Можно сказать, что r_c определяет толщину доменной стенки. Заметим, что знак $\langle\varphi\rangle$ во всем объеме может быть изменен за счет появления на фоне данного однородного $\langle\varphi\rangle$ зародыша с другим знаком и последующего движения доменной стенки, в результате которого зародыш распространяется на весь объем. Такой процесс гораздо более вероятен, чем однородное изменение знака $\langle\varphi\rangle$, поскольку требует преодоления гораздо меньших потенциальных барьеров.

Рассмотрим теперь параметр порядка с$n = 2$. Нам удобнее будет иметь дело с комплексным представлением, введенным (1.10). На масштабах больше, чем r_c, 'замерзает' абсолютная величина параметра порядка, но не его фаза ϕ. Причина этого заключается в инвариантности энергии системы относительно однородного сдвига $\phi \to \phi+$ const. Поэтому имеется только вклад в энергию, связанный с градиентом ϕ. Эту энергию (на масштабах больше, чем r_c), можно записать в следующим виде

$$\mathcal{F}_{\text{long}} = \int d^3r \frac{B}{2}(\nabla\phi)^2,$$

где модуль B определяется близостью к температуре перехода. Отметим, что модуль B хорошо определен даже далеко от температуры перехода (при низких температурах). Для сверхтекучего ^{4}He вместо модуля B обычно используется величина $\rho_s = Bm^2/\hbar^2$, которая называется сверхтекучей плотностью (здесь m - масса атома ^{4}He) [4]. Тогда (1.19) записывается в виде

$$\mathcal{F}_{\text{long}} = \int d^3r \frac{\rho_s}{2} v_s^2,$$

где $\boldsymbol{v}_s = \hbar\nabla\phi/m$ - сверхтекучая скорость.

Для двухкомпонентного параметра порядка в низкотемпературной фазе имеются свои дефекты, которые называются квантовыми вихрями. Это линейные объекты, на линии вихрей абсолютная величина параметра порядка обращается в ноль, и потому фаза ϕ на этой линии не определена. При обходе же вокруг этой линии фаза ϕ может приобретать приращение, кратное 2π:

$$\oint d\boldsymbol{r}\nabla\phi = 2\pi k,$$

где k - целое число. Вокруг прямолинейного вихря $|\nabla\phi| = k/r$ где r - расстояние для вихревой линии. Абсолютное значение параметра порядка, которое равно нулю при $r = 0$, выходит на свое однородное значение при $r \sim r_c$. Таким образом, у вихря имеется ядро размера r_c. Подставляя $|\nabla\phi| = k/r$ в (1.19), мы приходим к логарифмическому интегралу, который снизу обрезается на критическом радиусе r_c, а сверху - на некотором характерном масштабе L_*, который является размером системы для одиночного вихря или межвихревым расстоянием для системы вихрей. В явном виде энергия вихря записывается в виде

$$\pi BLk^2 \ln\left(\frac{L_*}{r_c}\right),$$

где L - длина вихря. Реально наблюдаются вихри с $k = \pm 1$, поскольку, как видно из (1.21), вихрю с $|k| > 1$ энергетически выгодно развалиться на единичные вихри с $k = \pm 1$. То же выражение (1.21) справедливо для энергии произвольного вихря, если его радиус кривизны много больше r_c. Например, энергия вихревого кольца определяется (1.21) с $L = L_* = 2\pi R$(R - радиус кольца).

Аналогичная схема может быть сформулирована для многокомпонентного параметра порядка. Он может быть записан в следующем виде

$$\varphi_\mu = |\varphi| n_\mu,$$

где n_μ - единичный вектор (число компонент которого определяется числом компонент параметра порядка). Для ферромагнетика n_μ является единичным вектором в направлении намагниченности. На масштабах больше, чем r_c, функционал Ландау сводится к

$$\mathcal{F}_{\text{long}} = \int d^3 r \frac{B}{2} \left(\nabla n_\mu\right)^2.$$

Рассмотрим трехкомпонентный параметр порядка. В этом случае элементарным дефектом является 'еж'. Для одиночного ежа $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{r}/r$, где $\boldsymbol{r}$ - радиус-вектор с началом в точке расположения ежа. В отличие от доменной стенки и вихря, еж является точечным дефектом. В центре вихря направление $\boldsymbol{n}$ не определено, то есть абсолютная величина параметра порядка в этой точке обращается в ноль. Абсолютная величина параметра порядка выходит на свое однородное значение на расстоянии порядка r_c, то есть еж (как и вихрь) имеет ядро размера r_c. Подставляя $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{r}/r$ в (1.23), мы заключаем, что энергия ежа 'сидит' на больших r, то есть определяется размерами системы. Поэтому одиночные ежи в системе обычно не возникают, а возникают пары еж-атиеж (для одиночного антиежа $\boldsymbol{n} = -\boldsymbol{r}/r$), энергия такой пары линейно зависит от расстояния между ежом и антиежом.

Задача 1.1

Ниже точки перехода второго рода, характеризуемого однокомпонентным параметром порядка, возможно образование так называемых доменных стенок. В плоской геометрии $\langle\varphi\rangle$ зависит только от координаты z (вдоль оси, перпендикулярной к стенке), причем $\varphi \to \pm\varphi_0$ при $z \to \pm\infty$, где φ_0 - равновесное значение в однородном случае. Найти $\langle\varphi(z)\rangle$ в рамках теории среднего поля.

Решение задачи 1.1

В рамках теории среднего поля среднее $\langle\varphi\rangle$ совпадает просто с φ, поэтому ниже мы опускаем знак среднего у параметра порядка. В тех же рамках $\varphi_0 = \sqrt{6|a|/\lambda}$. Функция $\varphi(z)$ должна соответствовать экстремуму функционала $\mathcal{F}$, который определяется, как сумма членов (1.6, 1.7, 1.9). Варьируя эту сумму поч, мы получаем уравнение

$$a\varphi + \lambda\varphi^3/6 - b\partial_z^2\varphi = 0.$$

Основываясь на аналогии со вторым законом Ньютона, можно найти первый интеграл уравнения (1.24)

$$\frac{b}{2}\left(\partial_z\varphi\right)^2-\frac{a}{2}\varphi^2-\frac{\lambda}{24}\varphi^4,$$

который соответствует энергии на Ньютоновском языке. Величину этого первого интеграла можно найти, если подставить в найденное выражение асимптотическое значение $\varphi=\varphi_0$. Тогда мы приходим к уравнению первого порядка

$$\partial_z\varphi=\frac{1}{\sqrt{2}\varphi_0 r_c}\left(\varphi_0^2-\varphi^2\right),$$

где критический радиус r_c определен в (1.18). Решение этого уравнения первого порядка имеет вид

$$\varphi=\varphi_0\tanh\left(\frac{z-z_0}{\sqrt{2}r_c}\right),$$

где z_0 - произвольная константа, определяющая положение доменной стенки.
Задача 1.2
Найти значения модулей B в выражениях (1.19, 1.23) в теории среднего поля.

Решение задачи 1.2

Модуль B определяется равновесным значением абсолютной величины параметра порядка. Для двухкомпонентного параметра порядка $B=2b|\psi|^2=6|a|b/\lambda$. Для многокомпонентного параметра порядка мы получаем тот же ответ $B=6|a|b/\lambda$.

27.2.2 Fluctuations and Perturbation Theory (??)

Теория

Мы начинаем изучение роли флуктуаций параметра порядка. Как мы уже отмечали во Введении, все наблюдаемые величины выражаются через корреляционные функции флуктуирующих величин. Поэтому нашей основной задачей будет исследование корреляционных функций параметра порядка. Здесь мы изучаем одновременные корреляционные функции, которые являются многоточечными средними $\varphi\left(t,\boldsymbol{r}_1\right)\varphi\left(t,\boldsymbol{r}_2\right)\ldots$. Если система находится в тепловом равновесии, то теоретически эти корреляционные функции должны вычисляться при помощи функции распределения вероятности (1.3). Поскольку эта функция распределения не зависит от времени, не зависят от времени и одновременные корреляционные функции параметра порядка. Мы также пренебрегаем граничными эффектами, вследствие чего все пространственные точки можно считать эквивалентными, это свойство называется пространственной однородностью.

В силу пространственной однородности среднее значение параметра порядка $\langle\varphi\rangle$ не зависит от координат (если дефекты в системе отсутствуют). Мы используем специальное обозначение для неприводимой парной корреляционной функции параметра порядка:

$$G(\boldsymbol{r})=\langle\langle\varphi\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}_1\right)\varphi\left(\boldsymbol{r}_1\right)\rangle\rangle=\langle\varphi\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}_1\right)\varphi\left(\boldsymbol{r}_1\right)\rangle\langle\varphi\rangle^2.$$

В силу пространственной однородности парная корреляционная функция зависит только от разности своих аргументов. При $r\to\infty$ разрушается корреляция $\varphi\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}_1\right)$ и $\varphi\left(\boldsymbol{r}_1\right)$, так что среднее $\langle\varphi\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}_1\right)\varphi\left(\boldsymbol{r}_1\right)\rangle$ распадается на произведение средних. Поэтому вычитание квадрата среднего в (2.1) ведет к тому, что $G(r)\to 0$ при $r\to\infty$. Это позволяет ввести хорошо определенное Фурье-преобразование парной корреляционной функции, которое мы будем обозначать той же буквой G:

$$G(\boldsymbol{q})=\int d^3r\exp(-i\boldsymbol{q}r)G(\boldsymbol{r}).$$

В дальнейшем буква q будет использоваться для обозначения волновых векторов.
Напомним, что парную корреляционную функцию можно записать в виде функционального интеграла

$$\langle \varphi(\boldsymbol{r}_1)\,\varphi(\boldsymbol{r}_2)\rangle = \int \mathcal{D}\varphi \exp\left(\frac{F-\mathcal{F}}{T}\right)\varphi(\boldsymbol{r}_1)\,\varphi(\boldsymbol{r}_2)\,.$$

Здесь $\int \mathcal{D}\varphi$ обозначает интегрирование по всем степеням свободы параметра порядка. Его можно понимать, как многократный интеграл по коэффициентам разложения $\varphi(\boldsymbol{r})$ в ряд Фурье (1.1). Поскольку параметр порядка определен на масштабах больших, чем атомный размер, то имеется ограничение на волновые вектора в ряде (1.1). Мы будем считать, что $|\boldsymbol{q}| < \Lambda$, где Λ - волновой вектор, несколько меньший, чем обратный атомный размер. Этот волновой вектор Λ называют обычно обрезкой или ультрафиолетовой обрезкой (последний термин позаимствован из квантовой электродинамики [10, 11]). Главные вклады в функционал Ландау $\mathcal{F}$ были определены в параграфе 1. Эту величину можно записать, как сумму $\mathcal{F}_{reg} + \mathcal{F}_{(2)} + \mathcal{F}_{\rm int}$, где

$$\mathcal{F}_{(2)} = \int d^3r \left(\frac{a}{2}\varphi^2 + \frac{b}{2}(\nabla\varphi)^2\right),$$
$$\mathcal{F}_{int} = \int d^3r \frac{\lambda}{24}\varphi^4.$$

Если теперь разложить $\exp\left(-\mathcal{F}_{(2)}/T - \mathcal{F}_{int}/T\right)$ в (2.3) по $\mathcal{F}_{\rm int}$, то мы получим парную корреляционную функцию $G(r)$ в виде ряда по константе взаимодействия λ. Этот ряд называется рядом теории возмущений. Обычно в этот ряд включают также члены, которые происходят из разложения свободной энергии F по λ, которое можно найти из соотношения (1.5). Ясно, что ряд теории возмущений можно ввести для любой корреляционной функции параметра порядка.

Изучим прежде всего выражения для корреляционных функций параметра порядка, которые получаются в пренебрежение $\mathcal{F}_{int}$ (то есть при $\lambda = 0$), эти корреляционные функции называются обычно затравочными. Выражения для затравочных корреляционных функций могут быть найдены из интегралов типа (2.3), где вес заменен на $\exp\left[\left(F_0 - \mathcal{F}_{(2)}\right)/T\right]$. Здесь в соответствии с (1.5):

$$\exp\left(-\frac{F_0}{T}\right) = \int \mathcal{D}\varphi \exp\left(-\frac{\mathcal{F}_{(2)}}{T}\right) \equiv \prod_q \int d\varphi_q \exp\left(-\frac{\mathcal{F}_{(2)}}{T}\right).$$

Выражение же для затравочной парной корреляционной функции записывается в виде

$$G_0(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) = \langle \varphi(\boldsymbol{r}_1)\,\varphi(\boldsymbol{r}_2)\rangle_0 \equiv \int \mathcal{D}\varphi$$
$$\exp\left(\frac{F_0 - \mathcal{F}_{(2)}}{T}\right)\varphi(\boldsymbol{r}_1)\,\varphi(\boldsymbol{r}_2)\,.$$

Заметим, что $\mathcal{F}_{(2)}$ является суммой членов второго порядка по φ_q, то есть функциональный интеграл в (2.7) как и в (2.6), сводится к произведению единичных Гауссовых интегралов, каждый из которых легко может быть вычислен явно. В результате мы находим явное выражение в Фурье-представлении (подробности можно найти в приложении В)

$$G_0(\boldsymbol{q}) = \frac{T}{a + bq^2}.$$

Делая Фурье-преобразование, мы находим в $\boldsymbol{r}$-представлении

$$G_0(\boldsymbol{r}) = \frac{T}{4\pi br}\exp(-\sqrt{a/b}r).$$

Ясно, что приведенные выражения имеют смысл только для $a > 0$. Модификация схемы теории возмущений для $a < 0$ обсуждается ниже.



Рис. 2: Две первые диаграммы, представляющие флуктуационный вклад в G.

Правила для вычисления сингулярного вклада в свободную энергию $F_{sing} = F - F_{reg}$ (связанного с флуктуациями параметра порядка) могут быть сформулированы, исходя из формально точного соотношения

$$\exp\left(-\frac{F_{\text{sing}}}{T}\right) = \int \mathcal{D}\varphi \exp\left(-\frac{\mathcal{F}_{(2)} + \mathcal{F}_{\text{int}}}{T}\right),$$

приводящего к

$$\exp\left(\frac{F_0 - F_{\text{sing}}}{T}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left\langle \left(\mathcal{F}_{\text{int}}/T\right)^n \right\rangle_0,$$

где $\langle ... \rangle_0$ обозначает средние, определяемые интегралами типа выписанных в (2.7). Парная корреляционная функция (2.3) может быть записана в следующем виде

$$G(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) = \exp\left(\frac{F_{\text{sing}} - \mathcal{F}_0}{T}\right) \times$$
$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left\langle \left(\mathcal{F}_{\text{int}}/T\right)^n \varphi(\boldsymbol{r}_1)\varphi(\boldsymbol{r}_2) \right\rangle_0.$$

Ясно, что корреляционная функция любого порядка может быть представлена в виде, аналогичном (2.11).

В рядах теории возмущений для свободной энергии и корреляционных функций возникают интегралы вида

$$\langle \varphi(\boldsymbol{r}_1) ... \varphi(\boldsymbol{r}_n) \rangle_0 \equiv \int \mathcal{D}\varphi \exp\left(\frac{F_0 - \mathcal{F}_{(2)}}{T}\right) \varphi(\boldsymbol{r}_1) ... \varphi(\boldsymbol{r}_n).$$

Так как $\mathcal{F}_{(2)}$ является выражением второго порядка по φ, то все такие интегралы являются Гауссовыми и могут быть вычислены явно. Для них справедлива так называемая теорема Вика. А именно, $\langle \varphi(\boldsymbol{r}_1) ... \varphi(\boldsymbol{r}_n) \rangle_0$ равно сумме произведений затравочных функций G_0, представляющих средние $\langle \varphi\varphi \rangle_0$ для всех возможных попарных спариваний. Выпишем в качестве примера четырехточечное среднее

$$\langle \varphi(\boldsymbol{r}_1)\varphi(\boldsymbol{r}_2)\varphi(\boldsymbol{r}_3)\varphi(\boldsymbol{r}_4) \rangle_0 = G_0(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) G_0(\boldsymbol{r}_3 - \boldsymbol{r}_4) +$$
$$G_0(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_3) G_0(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_4) + G_0(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_4) G_0(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_3).$$

Аналогично могут быть выписаны и средние для корреляционных функций более высокого порядка.

Члены ряда теории возмущений для корреляционной функции $\langle \varphi(\boldsymbol{r}_1) ... \varphi(\boldsymbol{r}_n) \rangle$ могут быть представлены Фейнмановскими диаграммами, на которых изображены линии, соединяющие по определенным правилам точки. Часть точек соответствует аргументам корреляционной функции $\boldsymbol{r}_1 ... \boldsymbol{r}_n$), а часть точек (вершины) представляет собой аргументы параметра порядка в разложении по $\mathcal{F}_{int}$, по их координатам $\boldsymbol{R}_1 ... \boldsymbol{R}_m$) производится интегрирование. Кроме того, каждой вершине $\boldsymbol{R}_1 ... \boldsymbol{R}_m$) сопоставляется множитель $-\lambda/T$. К каждой точке $\boldsymbol{r}_1 ... \boldsymbol{r}_n$) прикреплена одна линия, а в точках $\boldsymbol{R}_1 ... \boldsymbol{R}_m$) сходится по четыре линии. (Точнее говоря, к вершине прикрепляется четыре конца линий.) Каждой линии сопоставляется затравочная парная функция G_0, зависящая от соответствующей разности координат. Таким образом, любая диаграмма содержитn 'внешних' точек и m 'внутренних' точек (вершин), последнее число определяет порядок разложения теории возмущений.

Ряд теории возмущений для функции G определяется выражением (2.11). Рассмотрим вклад в G первого порядка по λ. Он содержит два слагаемых, одно из которых дается разложением экспоненты в (2.11) по $\mathcal{F}_{int}$:

$$\langle \varphi(\boldsymbol{r}_1) (-\mathcal{F}_{\text{int}}/T) \varphi(\boldsymbol{r}_2) \rangle_0.$$

На диаграммном языке член (2.12) может быть представлен в виде суммы двух диаграмм, приведенных на рисунке 2. Здесь первая диаграмма является неприводимой

(то есть не распадается на отдельные блоки), а вторая диаграмма является приводимой (то есть распадается на отдельные блоки), Приводимая диаграмма дает



Рис. 3: Диаграммное уравнение для G.

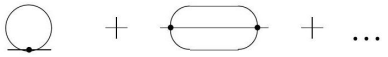


Рис. 4: Сумма одночастично неприводимых блоков.

произведение G_0 и $\langle(-\mathcal{F}_{int}/T)\rangle_0$. Этот вклад в G сокращается слагаемым, которое происходит из разложения $\exp\left[\left(F_{sing}-F_0\right)/T\right]$ в (2.11) по λ. Таким образом только первая (неприводимая) диаграмма дает вклад в G. Это наблюдение обобщается и на вклады более высокого порядка по λ: только неприводимые диаграммы дают вклад в G, а приводимые диаграммы, происходящие из разложения $\exp\left(-\mathcal{F}_{int}/T\right)$, сокращаются за счет разложения $\exp\left(\left(F_{\text{sing}}-F_0\right)/T\right)$

Разность $G-G_0$ представляется суммой неприводимых диаграмм, каждая из которых имеет две 'внешние' G_0-линии и некоторый блок между ними. Выделим блоки, которые нельзя разрезать по единичной G_0 - линии. Такие блоки называют одночастично неприводимыми (или, на языке квантовой теории поля, собственноэнергетическими). Введем сумму одночастично неприводимых блоков, которую мы будем обозначать Σ и представлять прямоугольником на диаграммах. Тогда можно сформулировать следующее диаграммное уравнение, приведенное на рисунке 3. Здесь толстая линия обозначает G (а тонкие линии, как и выше, обозначают G_0). В аналитической форме это уравнение имеет вид

$$G(\boldsymbol{r})=G_0(\boldsymbol{r})+\int d^3r_1d^3r_2G_0\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1\right)\Sigma\left(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2\right)G\left(\boldsymbol{r}_2\right).$$

Переходя в Фурье-представление и принимая во внимание (2.8), мы получаем

$$G(\boldsymbol{q})=\frac{T}{a+bq^2-T\Sigma(q)}.$$

Из выражения (2.14) следует, что $G(\boldsymbol{q}=0)$ обращается в бесконечность, если

$$a-T\Sigma(0)=0.$$

Именно это соотношение и определяет истинную температуру фазового перехода. В дальнейшем мы будем считать, что вклад $\Sigma(0)$ уже включен в переопределение температуры перехода T_c, то есть произведено преобразование $a\to a-T\Sigma\left(T_c,q=0\right)$, так что $a\propto T-T_c$ для истинной температуры перехода. Тогда вместо Σ в выражении для $G(\boldsymbol{q})$ будет фигурировать разность

$$\Sigma(\boldsymbol{q})-\Sigma\left(T_c,q=0\right),$$

которая только и имеет физический смысл. Само же значение температуры перехода T_c не может быть вычислено в рамках используемого нами феноменологического подхода.

Диаграммное представление для Σ дано на рисунке 4. Приведем явное выражение для вклада в Σ, соответствующее первой диаграмме, представленной на этом рисунке:

$$\Sigma^{(1)}(\boldsymbol{r})=-\frac{\lambda}{2T}G_0(\boldsymbol{r}=0)\delta(\boldsymbol{r}),$$

В Фурье-представлении (2.17) переписывается в виде

$$\Sigma^{(1)}(\boldsymbol{k})=-\frac{\lambda}{2}\int\frac{d^3q}{(2\pi)^3}\frac{1}{a+bq^2}.$$

Реально $\Sigma^{(1)}(\boldsymbol{k})$ не зависит от волнового вектора $\boldsymbol{k}$. Интеграл по q в (2.18) формально расходится при больших q, то есть величина этого интеграла набирается вблизи $q\sim\Lambda$ (напомним, что Λ - обрезка, то есть максимальный волновой вектор поля φ). Так как главный вклад в $\Sigma^{(1)}$ определяется большими волновыми векторами $q\sim\Lambda$,

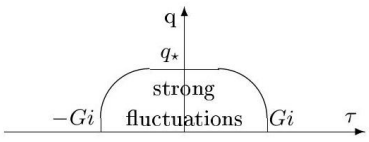


Рис. 5: Область, где существенны флуктуации.

его значение не может быть найдено в рамках нашей длинноволновой теории. К счастью, это и не требуется, так как упомянутый вклад должен быть включен в переопределение температуры перехода T_c, как мы объяснили выше. Что же касается разности (2.16) для $\Sigma^{(1)}$, то она сидит на малых волновых векторах (из-за малости a) и может быть вычислена явно

$$\Sigma^{(1)}(a) - \Sigma^{(1)}\left(T_c, q=0\right) = -\frac{\lambda}{2}\int \frac{d^3q}{(2\pi)^3}\left(\frac{1}{a+bq^2} - \frac{1}{bq^2}\right) = \frac{\lambda a^{1/2}}{4\pi b^{3/2}}.$$

Как и следует, это выражение обращается в ноль в точке перехода, то есть приа $= 0$. Выражение (2.19) следует сравнить с затравочной величиной a. Поправка (2.19) пренебрежима по сравнению с a, если $|\tau| \gg \lambda^2 T_c/\alpha b^3$. Это неравенство представляет собой не что иное, как критерий Гинзбурга$|\ \tau| \gg Gi$ (смотри параграф 1).

Рассмотрим теперь вклад, соответствующий второй диаграмме на рисунке 4:

$$\Sigma^{(2)}(\boldsymbol{r}) = \frac{\lambda^2}{6T^2} G_0^3(\boldsymbol{r}).$$

Подставляя сюда выражение (2.9) и производя Фурье-преобразование, мы находим оценку

$$\Sigma^{(2)}(\boldsymbol{q}) \sim \frac{\lambda^2 T}{b^3}\ln(\Lambda/q),$$

справедливую при $T = T_c$. В силу логарифмического характера зависимости от обрезки Λ этот член не дает вклада в ренормировку температуры перехода. Выражение (2.21) пренебрежимо по сравнению с затравочным значением bq^2 в (2.14), если $q \gg q_\star$, где

$$q_\star = T\lambda/b^2.$$

Мы заключаем, что флуктуационный вклад Σ в парную корреляционную функцию является существенным, если $q \lesssim q_\star$ и $|\tau| \lesssim Gi$ где Gi - так называемое число Гинзбурга

$$\mathrm{Gi} = \frac{T_c\lambda^2}{\alpha b^3}.$$

Эти два условия определяют область вблизи начала координат на плоскости $\tau - q$, приведенную на рисунке 5, где флуктуации существенно меняют поведение корреляционных функций параметра порядка.

Таким образом, мы установили критерий применимости теории среднего поля, которая работает вне области сильных флуктуаций. Заметим, что область применимости теории среднего поля существует, только еслиGi « 1. В противном случае область применимости теории среднего поля отсутствует. Такая ситуация реализуется, например, для перехода жидкого ^{4}He в сверхтекучее состояние, для этого перехода Gi ~ 1.

Строго говоря, все сказанное выше относилось к случаю $a > 0$, так как в противном случае, при $a < 0$, парная корреляционная функция (2.8) перестает быть положительно определенной величиной, хотя она должна быть положительной в силу своего определения. Это несоответствие свидетельствует о том, что система неустойчива по отношению к спонтанному образованию ненулевого значения параметра порядка \langle\rangle. Обсуждение смысла этой величины (связанного с конечностью времени наблюдения) приведено в параграфе 1. При наличии среднего значения $\langle\varphi\rangle$ следует иметь дело с неприводимыми корреляционными функциями φ, которые получаются вычитанием из полных корреляционных функций вклада, который соответствует $\langle\varphi\rangle$. Например, неприводимая парная корреляционная функция равна

$$G(\boldsymbol{r}) = \langle\varphi\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}_1\right)\varphi\left(\boldsymbol{r}_1\right)\rangle - \langle\varphi\rangle^2.$$

Неприводимая парная корреляционная функция (2.24) стремится к нулю при $r \to \infty$. Поэтому эта функция обладает хорошо определенным преобразованием Фурье.

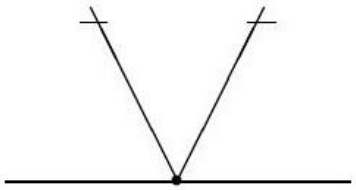


Рис. 6: Первая поправка к парной корреляционной функции φ по полю h.

При наличии среднего значения $\langle\varphi\rangle$ (возникающего при $a < 0$) правила теории возмущений должны быть несколько модифицированы. Прежде всего, функционал Ландау $\mathcal{F}$ должен раскладываться вблизи $\langle\varphi\rangle$, по отклонениям $\varphi - \langle\varphi\rangle$. При этом, помимо членов четвертого порядка, в этом разложении возникает также член третьего порядка, пропорциональный $\lambda\langle\varphi\rangle$. Затравочно в качестве среднего $\langle\varphi\rangle$ следует взять значение, возникающее в рамках среднего поля (смотри параграф 1). Удерживая в функционале Ландау член второго порядка разложения по разности $\varphi - \langle\varphi\rangle$, мы находим Гауссову функцию распределения вероятности, которая ведет к следующему затравочному выражению для неприводимой парной корреляционной функции (2.24)

$$G_0(\boldsymbol{r}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \exp(i\boldsymbol{qr}) \frac{T}{2|a| + bq^2} = \frac{T}{4\pi br} \exp(-\sqrt{2|a|/b}r),$$

справедливое для однокомпонентного параметра порядка. Мы видим, что единственная разница по сравнению с выражениями (2.8, 2.9) заключается в том, что a заменяется на $2|a|$.

Несколько сложнее обстоит дело с многокомпонентным параметром порядка. В этом случае парную корреляционную функцию надо определять следующим образом:

$$G_{\mu\nu}(\boldsymbol{r}) = \langle\varphi_\mu(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{r}_1)\,\varphi_\nu(\boldsymbol{r}_1)\rangle - \langle\varphi_\mu\rangle\langle\varphi_\nu\rangle .$$

При $a > 0$ для затравочной парной корреляционной функции мы имеем прямое обобщение (2.8, 2.9):

$$G_{0\mu\nu}(\boldsymbol{r}) = \delta_{\mu\nu} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \exp(i\boldsymbol{qr}) \frac{T}{a + bq^2} = \delta_{\mu\nu} \frac{T}{4\pi br} \exp(-\sqrt{a/b}r).$$

Однако при $a < 0$ возникает выделенное направление в 'изотопическом' пространстве (пространстве компонент параметра порядка), связанное со средним значением параметра порядка. Будем считать, что отлична от нуля только первая компонента параметра порядка $\langle\varphi_1\rangle \neq 0$. Тогда мы находим

$$G_{011}(\boldsymbol{r}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \exp(i\boldsymbol{qr}) \frac{T}{2|a| + bq^2} = \frac{T}{4\pi br} \exp(-\sqrt{2|a|/b}r),$$
$$G_{0\mu\nu}(\boldsymbol{r}) = \delta_{\mu\nu} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \exp(i\boldsymbol{qr}) \frac{T}{bq^2} = \delta_{\mu\nu} \frac{T}{4\pi br},$$

в последнем выражении $\mu, \nu \neq 1$. Обратим внимание на отсутствие экспоненциального затухания в этом выражении. Этот факт связан с обсуждавшейся в параграфе 1 'мягкостью' степеней свободы параметра, связанных с его вращением в 'изотопическом' пространстве, которая сохраняется и в длинноволновом пределе.

Как корреляционные функции параметра порядка, так и его среднее значение $\langle\varphi\rangle$ сильно ренормируются в области сильных флуктуаций, представленной на рисунке 5. Принципиально среднее значение $\langle\varphi\rangle$ должно определяться следующим образом. Необходимо задаться некоторым значением $\langle\varphi\rangle$, вычислить свободную энергию системы F при этом $\langle\varphi\rangle$, а затем найти минимум F, который и соответствует значению $\langle\varphi\rangle$, который реализуется в системе.

Теперь мы приступаем к рассмотрению теории возмущений при наличии линейного по параметру порядка члена в разложении Ландау, тогда главные члены разложения

имеют вид (1.13). Напомним, что такого типа функционал Ландау относится к окрестности критической точки пар-жидкость или к ферромагнетику во внешнем магнитном поле. Поправки к корреляционным функциям, связанные с коэффициентом в выражении (1.13), могут быть учтены по теории возмущений, в результате разложения $\exp(-\mathcal{F}/T)$ по h. В результате на диаграммах появляется новый объект $-h$, который мы будем обозначать крестиком. Первая поправка к парной корреляционной функции соответствует диаграмме, представленной на рисунке 6.

На рисунке 6 имеется объект, который является линией с крестом на конце. Ему соответствует аналитическое выражение

$$\int d^3 r_1 G_0 \left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1 \right) h$$

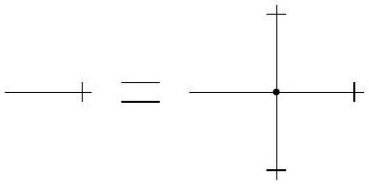


Рис. 7: Диаграммное уравнение для среднего значения параметра порядка в 'древесном приближении'.

которое, как мы уже установили в параграфе 1, является средним значением параметра порядка, которое возникает, как отклик на внешнее поле. Это выражение получено в первом порядке поh и в нулевом порядке. Далее можно принимать во внимание как более высокие порядки по полюh, так и более высокие порядки теории возмущений. Они суммируются в полное значение $\langle \varphi \rangle$. Таким образом, мы приходим к теории возмущений, где помимо линий, которым соответствуют функции G и вершин, которым соответствуют λ, возникают также и линии, которым соответствует среднее значение параметра порядка. Такие линии одним концом прикрепляются к вершинам, а другой конец (с крестом соответствует полю h.

В таком виде диаграммная техника работает при $a > 0$. При $a < 0$ формально работает та же диаграммная техника. Чтобы избежать отрицательных значений $G(q)$ в этом случае, требуется произвести перенормировку G, которая сводится к суммированию лестничного ряда диаграмм типа приведенных на рисунке 6. Отметим, что такая процедура дает ненулевую ренормировку даже в пределе $h \to 0$. Тогда среднее значение φ следует интерпретировать, как самостоятельный объект, независимый от h. Его затравочное значение определяется диаграммным соотношением, приведенным на рисунке (7), которое совпадает с уравнением на среднее значение параметра порядка, которое получается в теории среднего поля. Обычно о диаграммах типа приведенного на рисунке (7), где отсутствуют петли, говорят, как о древесных диаграммах. В результате суммирования упомянутой лестницы мы находим выражение (2.25) или (2.28). Можно и работать приа < 0 и с ненулевым h. Отметим, что значения $\langle \varphi \rangle$, возникающие в пределах $h \to +0$ и $h \to -0$, отличаются знаками.

Скейлинг

Для того, чтобы исследовать поведение парной корреляционной функции (а также всех других корреляционных функций) в области сильных флуктуаций (приведенной на рисунке 5, необходимо просуммировать вклады в $G(q)$ всех порядков по λ. Это исключительно сложная задача, которая далека от своего решения. Мы знаем только главные особенности поведения корреляционных функций в области сильных флуктуаций, эта информация происходит в основном из экспериментальных данных и до некоторой степени объясняется теоретически в рамках так называемого ϵ-разложения, которое обсуждается в следующих параграфах.

Как мы объяснили, окрестность начала координат на плоскости $\tau - q$ является областью сильных флуктуаций, где можно ожидать сингулярного поведения корреляционных функций параметра порядка. Реально наблюдается некоторое скейлинговое поведение. Например, среднее значение параметра порядка $\langle \varphi \rangle$

(возникающее ниже точки фазового перехода) степенным образом зависит от близости к точке перехода:

$$|\langle\varphi\rangle| \propto |\tau|^{\beta},$$

где β - некоторое число. Такого сорта показатели называют критическими индексами. Их значение зависит от числа компонент параметра порядка.

Скейлинг означает, что любая корреляционная функция парметра порядка (в Фурье-представлении) является произведением некоторого размерного фактора, степени τ и функции безразмерных комбинаций $q_i r_c$. Здесь q_i - волновые вектора, а r_c - критический радиус, который ведет себя, как некоторая степень τ:

$$r_c \propto |\tau|^{-\nu}.$$

Здесь ν - еще один критический индекс. Например, парная корреляционная функция (2.2) может быть записана в следующем виде:

$$G(q) \propto |\tau|^{-\gamma} g\left(q r_c\right)$$

где γ - дополнительный критический индекс. Еще один критический индекс характеризует поведение следующей корреляционной функции

$$\int d^3 r \exp(-i\boldsymbol{q}r) \left\langle\left\langle \varphi^2(\boldsymbol{r})\varphi^2(0)\right\rangle\right\rangle \propto |\tau|^{-\alpha} g_1\left(q r_c\right)$$

где двойные угловые скобки означают неприводимое среднее (кумулянт). По определению, $\langle AB\rangle\rangle = \langle AB\rangle$ - $\langle A\rangle\langle B\rangle$. Имеется ряд соотношений между критическими индексами, например $\alpha = 2 - d\nu$ (где $d = 3$ - размерность пространства), только два критических индекса являются независимыми.

Продемонстрируем, каким образом можно установить скейлинговое поведение ряда наблюдаемых величин. Из соотношений (2.4, 2.10) можно найти

$$C_{\text{sing}} \simeq \frac{V}{4}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)^2 \int d^3 r \left\langle\left\langle \varphi^2(\boldsymbol{r})\varphi^2(0)\right\rangle\right\rangle,$$

где V - объем системы. Сравнивая (2.31) и (2.32), мы находим, что при $\tau \ll Gi$ сингулярный вклад в теплоемкость ведет себя, как

$$C_{\text{sing}} \propto |\tau|^{-\alpha}.$$

Это означает, что сингулярный вклад в свободную энергию определяется соотношением $F_{\text{sing}} \propto |\tau|^{2-\alpha}$. Предположим, что на систему наложено 'внешнее поле' h, с которым связан дополнительный член

$$\mathcal{F}_h = -\int d^3 r h\varphi$$

в функционале Ландау $\mathcal{F}$. Среднее $\langle\varphi\rangle$, индуцированное при $\tau > 0$ 'внешним полем' h, определяется в соответствии с соотношением типа (2.3). Раскладывая экспоненциальный фактор по $\mathcal{F}_h$, мы находим, что в линейном приближении

$$\left\langle\varphi\left(\boldsymbol{r}_1\right)\right\rangle_h = T^{-1}\int d^3 r_2 G\left(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2\right) h\left(\boldsymbol{r}_2\right).$$

Сравнивая это соотношение с (2.30), мы заключаем, что для однородного поля

$$\left\langle\varphi\left(\boldsymbol{r}_1\right)\right\rangle_h = \chi h, \quad \chi \propto |\tau|^{-\gamma}.$$

Таким образом, в соответствии с (2.33, 2.36) критические индексы α и ν могут быть непосредственно извлечены из эксперимента.

Задачи

Задача 2.1

Функционал Ландау для гайзенберговского ферромагнетика на масштабах много больших r_c может быть записан в следующем виде:

$$\mathcal{F} = \int d^3r \frac{B}{2} \left(\nabla n_i\right)^2,$$

где $\boldsymbol{n}$ - единичный вектор вдоль направления намагниченности. Во внешнем магнитном поле $\boldsymbol{H}$ в ферромагнетике имеется дополнительный вклад в функционал Ландау

$$\mathcal{F}_H = -\int d^3r M \boldsymbol{H}\boldsymbol{n},$$

где M - абсолютное значение намагниченности. Найти флуктуационный вклад в продольную магнитную восприимчивость ферромагнетика.

Решение задачи 2.1

Пусть $\boldsymbol{H}$ направлен по Z оси. Тогда средняя намагниченность $\langle \boldsymbol{M} \rangle$ направлена вдоль той же оси. Таким образом, мы должны найти $M_z = M \langle n_z \rangle$. Флуктуации единичного вектора $\boldsymbol{n}$ в $3d$ слабы, и потому мы можем использовать разложение $n_z \approx 1 - n_x^2/2 - n_y^2/2$. Поэтому продольная магнитная восприимчивость $\chi_\parallel$может быть записана, как

$$\chi_\parallel \equiv \frac{\partial \langle M_z \rangle}{\partial H} \approx -M \frac{\partial}{\partial H} \left\langle n_x^2 \right\rangle.$$

Далее, используя то же разложение $n_z \approx 1 - n_x^2/2 - n_y^2/2$ мы находим из функции распределения $\exp(-\mathcal{F}/T\mathcal{F}_H/T)$ в квадратичном приближении для $\mathcal{F} + \mathcal{F}_H$:

$$\langle n_x n_x \rangle = \frac{T}{Bq^2 + MH}.$$

Затем мы находим

$$\chi_\parallel = M^2 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{T}{\left(Bq^2 + MH\right)^2} = \frac{TM^{3/2}}{8\pi B^{3/2} H^{1/2}}.$$

27.2.3 Parquet Diagrams by Lebedev (???)

Теория

Мы установили, что поведение корреляционных функций параметра порядкач вблизи температуры перехода T_c в размерности $d = 3$ является весьма сложным. В то же время проблема исследования корреляционныг функций параметра порядка φ может быть последовательно решена в пространстве размерности $d = 4$. Основная идея, используемая в современной теории фазовых переходов, заключается в том, что размерность $d = 3$ не слишком далека от размерности $d = 4$. Тогда имеет смысл исследовать проблему в пространстве размерности $4 - \epsilon$ (где ϵ - произвольный малый параметр), и экстраполировать полученные результаты на случай $\epsilon = 1$ [Wilson, 1972]. Такого сорта процедура, дающая критические индексы (введенные в параграфе 2) в виде (асимптотического) ряда по ϵ, называется ϵ-разложением. Нельзя сказать, что ϵ-разложение является хорошо определенной процедурой, поскольку нас интересуют значения индексов при $\epsilon = 1$, которая ни в каком смысле не является малой величиной. Тем не менее, если при возрастании ϵ от 0 до 1 не происходит никаких бифуркаций, то можно надеяться, что полученная экстраполяция дает качественно правильную картину фазовых переходов. Как показывает сравнение результатов ϵ-разложения с

экспериментом, первые члены разложения критических индексов по ϵ дают даже неплохое согласие с наблюдаемыми индексами.

Попробуем реализовать намеченную программу. Прежде всего, необходимо решить проблему в размерности $d = 4$. Она может быть сформулирована в терминах того же разложения функционала Ландау $\mathcal{F}_{reg} + \mathcal{F}_{(2)} + \mathcal{F}_{int}$ (смотри параграфы 1,2), где

$$\mathcal{F}_{(2)} = \int d^4r \left(\frac{a}{2}\varphi^2 + \frac{b}{2}(\nabla\varphi)^2 \right),$$
$$\mathcal{F}_{\text{int}} = \int d^4r \frac{\lambda}{24}\varphi^4.$$

Единственная разница по сравнению с трехмерным случаем заключается в том, что интегрирование в (3.1, 3.2) производится по четырехмерному пространству. Как и раньше (смотри параграф 2), можно сформулировать теорию возмущений, которая позволяет представить корреляционные функции параметра порядка в виде (асимптотического) ряда по λ. Затравочная парная корреляционная функция G_0 имеет в Фурье-представлении (при $a > 0$) следующий вид

$$G_0(\boldsymbol{q}) = \frac{T}{a + bq^2},$$

формально совпадающий с выражением при $d = 3$. Однако в обычном $\boldsymbol{r}$-представлении для $d = 4$ мы получаем иное выражение

$$G_0(\boldsymbol{r}) \simeq \frac{T}{4\pi^2 b r^2},$$

справедливое при $r \ll \sqrt{(b/a)}$. При $r \gg \sqrt{(b/a)}$ функция $G_0(\boldsymbol{r})$ падает экспоненциально при увеличении r.

Рассмотрим опять 'собственно-энергетическую' функцию Σ, определенную, как сумму одночастично неприводимых диаграмм. Она следующим образом связана с G (смотри параграф 1)

$$G(\boldsymbol{q}) = \frac{T}{a + bq^2 - T\Sigma(\boldsymbol{q})}.$$

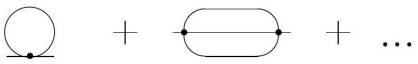


Рис. 8: Одно- и двухпетлевой вклады в Σ.

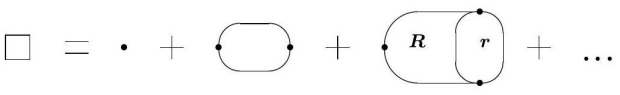


Рис. 9: Диаграммный ряд для вершинной функции.

Воспроизведем снова первые два вклада в Σ, которые называются обычно однопетлевым и двухпетлевым (смотри рисунок 8). Однопетлевой вклад в $d = 4$ имеет формально такой же вид, как и в $d = 3$:

$$\Sigma^{(1)}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\lambda}{2T} G_0(\boldsymbol{r} = 0)\delta(\boldsymbol{r}).$$

Переходя в Фурье-представление и вычитая в соответствии с (2.16) константу, которая включается в переопределение температуры перехода, мы получаем

$$\Sigma^{(1)}(\boldsymbol{k}) - \Sigma^{(1)}(T_c, \boldsymbol{k} = 0) =$$
$$-\frac{\lambda}{2}\int \frac{d^4q}{(2\pi)^4}\left(\frac{1}{a + bq^2} - \frac{1}{bq^2}\right) \simeq \frac{\lambda a}{16\pi^2 b^2} \ln\left(\frac{\Lambda}{\sqrt{a/b}}\right)$$

где, как и раньше, Λ является 'ультрафиолетовой' обрезкой. Сравнивая выражение (3.7) с (3.5), мы заключаем, что вклад (3.7) дает логарифмическую ренормировку коэффициента α в соотношении $a = \alpha\,(T - T_c)$.

Двухпетлевой вклад, представленный на рисунке 8, в $\boldsymbol{r}$-представлении имеет вид

$$\Sigma^{(2)}(\boldsymbol{r}) = \frac{\lambda^2}{6T^2} G_0^3(\boldsymbol{r}) \simeq \frac{\lambda^2 T}{3 \cdot 2^7 \pi^6 b^3 r^6},$$

последнее выражение справедливо при $r \ll \sqrt{b/a}$. Переходя в Фурье-представление и вычитая в соответствии с (2.16) константу, которая включается в переопределение температуры перехода, мы получаем выражение

$$\Sigma^{(2)}(\boldsymbol{q}) - \Sigma^{(2)}(\boldsymbol{q} = 0, a = 0) \simeq$$
$$\frac{\lambda^2 T}{3 \cdot 2^7 \pi^6 b^3} \int \frac{d^4 r}{r^6} (\exp(i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}) - 1) \simeq -\frac{\lambda^2 T}{3 \cdot 2^9 \pi^4 b^3} q^2 \ln\left(\frac{\Lambda}{q}\right),$$

справедливое при $q \gg \sqrt{a/b}$. Сравнивая (3.9) с (3.5), мы заключаем, что вклад (3.9) в Σ дает логарифмическую ренормировку коэффициента b.

Приведенные выше результаты обобщаются и на вклады в Σ более высокого порядка: все они дают логарифмические поправки к коэффициентам α, b. Эти поправки становятся существенными при условии

$$\xi > b^2/(T\lambda), ,$$

где $\xi = \ln(\Lambda/q)$. Разумеется, невозможно точно отсуммировать все эти вклады. Тем не менее, можно просуммировать их главную последовательность, которая дает правильную асимптотику Σ при $\xi \gg 1$.

На диаграммах высокого порядка для G (или других корреляционных функций) имеются блоки, которые можно рассматривать, как усложнение вершин четвертого порядка, которым сопоставляется множитель λ. Введем соответствующий объект, который мы будем называть вершинной функцией. Вершинная функция представляется суммой неприводимых диаграмм, которые нельзя разрезать на две части вдоль одной линии, и к каждой из которых можно присоединить 4 'ноги' (внешние линии, представляющие G-функции). Этот диаграммный ряд представлен на рисунке 9. Мы будем изучать Фурье-преобразование вершинной функции по разностям координат, считая, что все волновые вектора в этом преобразовании одного порядка, q. Этот объект мы будем обозначать λ_r. Нулевой вклад в λ_r совпадает просто с λ (и не содержит зависимости от волновых векторов), а вклады более высокого порядка (n-петлевые) пропорциональны λ^{n+1}.



Рис. 10: У равнение для ренормированной константы взаимодействия.

Первый (однопетлевой) вклад в вершинную функцию аналитически записывается, как

$$-\frac{3\lambda^2}{2T} G_0^2(r),$$

где r - расстояние между точками, к которым присоединяются 'ноги'. Делая Фурье-преобразование выражения (3.11), мы находим вклад первого порядка в λ_r

$$\lambda_r^{(1)} = -\frac{3\lambda^2 T}{2^4 \pi^2 b^2} \ln(\Lambda/q),$$

где подразумевается условие $q \gg \sqrt{a/b}$, и мы использовали выражение (3.4). Ответ (3.12) приведен с логарифмической точностью, то есть в главном порядке по большому логарифму $\xi = \ln(\Lambda/q)$. Мы снова убеждаемся в том, что поправки к исходным (затравочным) величинам носят логарифмический характер, и что они становятся существенными при условии (3.10).

Рассмотрим теперь следующий (двухпетлевой) вклад в вершинную функцию, соответствующий второй диаграмме на рисунке 9 . Соответствующий вклад (второго порядка) в λ_r получается в результате Фурье-преобразования, на этот раз по двум переменным. Результирующая величина имеет порядок $\left(\lambda^2 T\xi/b^2\right)^2$ и является, следовательно, существенной, если выполняется условие (3.10). Нетрудно сообразить, что вторая степень логарифма ξ происходит из области интегрирования $\Lambda^{-1} \ll r \ll R \ll q^{-1}$, где R и r - расстояния между вершинами, изображенные на рисунке 9. Это наблюдение допускает широкое обобщение. А именно, для диаграммы данного порядка главный по ξ вклад в λ_r происходит из области интегрирования, которая характеризуется следующей иерархией расстояний между вершинами $\Lambda^{-1} \ll r_1 \ll r_2 \ll ...q^{-1}$. Отнюдь не всякая диаграмма допускает такую полную иерархию. Для этого в диаграмме не должно быть самопересечений линий.

Такие диаграммы называются паркетными, так как составляющие ее петли 'мостят', как паркет, часть плоскости. Диаграммы, не являющиеся паркетными, производят меньшую степень логарифма ξ, чем паркетные с тем же числом вершин. Поэтому сначала мы сосредоточимся на паркетной последовательности.

Рассмотрим паркетную последовательность диаграмм для λ_r. В силу сформулированной иерархии в главной области интегрирования на каждой такой диаграмме можно выделить петлю с наибольшей длиной составляющих ее линий. Тогда блоки слева и справа от этой петли также будут представлять собой вклады в вершинную функцию, но характеризуемые меньшими размерами. При суммировании паркетной последовательности эти блоки соберутся в полные вершинные функции (точнее, в λ_r), которые будут зависить от $\ln(\Lambda R)$, где R - расстояние между блоками. И, наконец, необходимо произвести интегрирование по (Rq). В результате мы приходим к уравнению, которое в диаграммном виде представлено на рисунке 10, где ренормированная константа взаимодействия λ_r обозначена большим кругом, а затравочная - малым. В аналитическом виде (в главном логарифмическом приближении) это уравнение записывается в следующем виде

$$\lambda_r(\xi) = \lambda - \frac{3T}{2^4\pi^2 b^2}\int\limits_0^\xi d\xi' \lambda_r^2\left(\xi'\right),$$

где, как и выше, $\xi = \ln(\Lambda/q)$. Интегральное уравнение (3.13) эквивалентно дифференциальному уравнению

$$d\lambda_r/d\xi = -\frac{3T}{2^4\pi^2 b^2}\lambda_r^2,$$

которое имеет следующее решение

$$\lambda_r(\xi) = \lambda\left(1 + \frac{3T\lambda}{2^4\pi^2 b^2}\xi\right)^{-1},$$

где $\xi = \ln(\Lambda/q)$. В пределе $\xi \gg b^2/(T\lambda)$ мы находим следующую асимптотику

$$\lambda_r(\xi) \propto \xi^{-1}$$

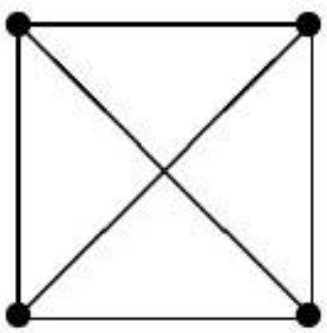


Рис. 11: 'Конверт' - пример непаркетной диаграммы.

Мы заключаем, что эффективная константа связи λ_r стремится к нулю в длинноволновом пределе, то есть при $\xi \to \infty$. Это свойство называется обычно нуль-зарядным, поскольку такое явление было обнаружено первоначально в рамках квантовой электродинамики, где роль константы связи играет заряд электрона.

Теперь мы должны обратиться к отброшенным нами непаркетным диаграммам. Пример такой диаграммы (которую называют обычно 'конверт') приведен на рисунке 11. Такая диаграмма дает вклад в λ_r, пропорциональный $\lambda^4\xi^2$, который содержит на один логарифм меньше, чем паркетные диаграммы того же порядка. Тем не менее, в пределе $\xi \to \infty$ вклад, соответствующий 'конверту', неограниченно растет, в то время как в соответствии с (3.15) λ_r стремится к нулю. Поэтому требуется дополнительное обоснование отбрасывания непаркетных диаграмм, которое заключается в следующем. Просуммируем все диаграммы, содержащие данный непаркетный 'скелет'. Тогда паркетные блоки соберутся в ренормированные константы взаимодействия (3.15). В результате такой процедуры ('одевания'), например, на 'конверте', приведенном на рисунке 11, затравочные вершины заменятся на 'одетые', которые дадут множители λ_r. Таким образом, 'одетый' конверт будет пропорционален $\lambda_r^4\xi^2$. Это дает $\propto \xi^{-2}$ в длинноволновом пределе, что много меньше, чем $\lambda_r \propto \xi^{-1}$. Таким образом, процедура 'одевания' делает непаркетные вклады в λ_r малыми.

Основываясь на введенной выше технике, мы можем приступить к исследованию значений параметров $a_r = \alpha_r (T - T_c)$ и b_r, которые входят в ренормированное значение парной корреляционной функции G и логарифмически зависят от характерного масштаба. Чтобы найти уравнения для α_r, необходимо проделать ту же процедуру, что и для λ_r, то есть выделить на диаграммах для Σ петлю с самыми длинными линиями, после чего правый и левый блоки соберутся при суммировании в ренормированные величины. В результате получается диаграммное уравнение для α_r. Чтобы выписать его аналитически, можно воспользоваться (3.7), где затравочные величины следует заменить на ренормированные. В результате находим

$$\alpha_r(\xi) = \alpha - \frac{T}{2^4\pi^2 b^2} \int\limits_0^\xi d\xi' \lambda_r \alpha_r$$

где $\xi = \ln(\Lambda/q)$. Мы можем снова перейти к дифференциальному уравнению. Его решение, которое получается после подстановки (3.15), при $\xi \gg b^2/(T\lambda)$ ведет себя следующим образом:

$$\alpha_r(\xi) \propto \xi^{-1/3}.$$

Аналогичным образом, чтобы найти уравнение для b_r, мы должны заменить в (3.9) затравочные значения λ и b на их ренормированные значения. В результате мы находим уравнение

$$b_r - b = \int\limits_0^\xi d\xi' \frac{T^2}{3 \cdot 2^9\pi^4} \frac{\lambda_r^2}{b_r^3}.$$

Уравнение (3.19) имеет решение $b_r \to \text{const}$ при $\xi \to \infty$. Формальная причина такого поведения заключается в том, что в силу (3.15) интеграл по ξ' в (3.19) сходится, если $b_r = \text{const}$. Это свойство оправдывает все приведенные выше вычисления, так как они подразумевали условие $b = const$. Мы заключаем, что, строго говоря, явные выражения типа (3.15) справедливы только в асимптотической области $\xi \gg b^2/(T\lambda)$(где под b надо понимать длинноволновый предел b_r). В то же время асимптотические законы типа (3.16, 3.18) являются универсальными.

Все, что было сказано выше, справедливо при условии, что в выражении для ренормированной парной корреляционной функции

$$G(\boldsymbol{q}) = T/\left(a_r + b_r q^2\right),$$

величиной a_r можно пренебречь по сравнению $cb_r q^2$. Это справедливо, если $q > \sqrt{a_r/b_r}$ или, другими словами, если характерный масштаб задачи меньше $\sqrt{b_r/a_r}$. На масштабе $R_c = \sqrt{b_r/a_r}$ ренормировка заканчивается,

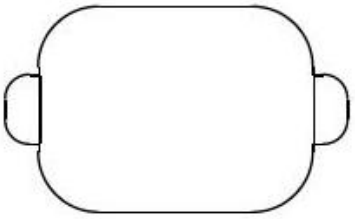


Рис. 12: Диаграммное представление сингулярного вклада в теплоемкость.

так как флуктуации на больших масштабах подавлены из-за наличия члена a_r в (3.20). На масштабах больше, чем R_c, все константы, фигурирующие в ренормированном разложении Ландау, остаются неизменными.

Найдем сингулярный вклад в теплоемкость вблизи точки фазового перехода. Как известно из термодинамики, теплоемкость (при постоянном объеме) определяется через вторую производную от свободной энергии $C_V = -Td^2F/dT^2$. Дифференцируя дважды соотношение (1.5) и принимая во внимание, что главная зависимость от температуры вблизи точки перехода связана с членом (1.6) в разложении Ландау, мы находим для сингулярного вклада в теплоемкость следующее выражение

$$C_{\text{sing}} = \frac{V}{4}\int d^4r \left\langle\left\langle \alpha^2\varphi^2(\boldsymbol{r})\varphi^2(0)\right\rangle\right\rangle .$$

Как и выше, при вычислении среднего (3.21) мы можем применить метод 'одевания', который означает, что мы выделяем петлю с самыми длинными линиями в каждой диаграмме, после чего суммирование блоков слева и справа от этой петли даст ренормированные объекты, в данном случае ренормированные значения α_r. В результате мы получаем диаграммное представление, приведенное на рисунке 12, где полукруги соответствуют α_r, а линии - (ренормированным) функциям G. В аналитической форме это соотношение имеет вид

$$C_{sing} = \frac{V}{2}\int d^4r \alpha_r^2 G^2(\boldsymbol{r}).$$

После перехода к Фурье-представлению и подстановки (3.18, 3.20) мы приходим к логарифмическому интегрированию, которое производится в пределах $R_c^{-1} < q < \Lambda$. В результате мы получаем

$$C_{\text{sing}} \propto \xi^{1/3},$$

где $\xi = \ln(\Lambda R_c)$

До сих пор мы имели в виду случай, когда число компонент параметра порядка n равно единице. Легко обобщить приведенный анализ на случай произвольного числа компонент n параметра порядка. Это несколько изменит коэффициенты в рассмотренных соотношениях, но асимптотические законы (3.16, 3.18, 3.23) и $b \to \text{const}$ остаются в неприкосновенности. Таким образом, универсальными оказываются степени логарифма в этих асимптотических законах.

Трикритическая точка

До сих пор мы рассматривали случай, когда коэффициент a в разложении Ландау (3.1, 3.2) является аномально малым. Если имеется симметрия, которая делает функционал Ландау инвариантным относительно изменения знака параметра порядка $\varphi \to -\varphi$, то a является малым в окрестности линии фазовых переходов второго рода на $P-T$ диаграмме системы, которая определяется условием $a = 0$. Возможна ситуация, когда и коэффициент λ в (3.2) также является аномально малым. Это происходит в

окрестности некоторых изолированных точек на $P-T$ диаграмме системы, в которых оба коэффициента a и λ обращаются в ноль. Такие точки называются трикритическими, окрестность трикритической точки требует особого рассмотрения. Прежде всего, необходимо включить в рассмотрение дополнительный член в разложении ЛЛандау, шестого порядка по параметру порядка:

$$\mathcal{F}_6 = \int d^3r \frac{\lambda_6}{6!}\varphi^6,$$

который надо добавить к (3.1, 3.2). При этом следует полагать $\lambda_6 > 0$.

Несложно проанализировать фазовую диаграмму системы в рамках теории среднего поля. Функционал Ландау $\mathcal{F}_2 + \mathcal{F}_4 + \mathcal{F}_6$ приводит к следующему условию экстрем ума для параметра порядка

$$\left(a + \lambda\varphi^2/6 + \lambda_6\varphi^4/5!\right)\varphi = 0.$$

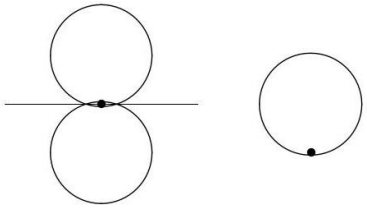


Рис. 13: Первые поправки к парной корреляционной функции и четверной вершинной функции.

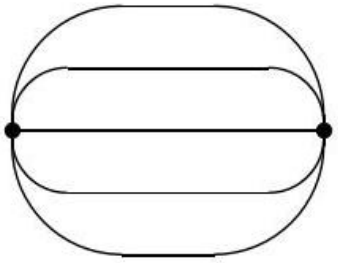


Рис. 14: Первый нетривиальный вклад в собственно-энергетическую функцию.

Решая это уравнение и определяя затем абсолютный минимум $\mathcal{F}_2 + \mathcal{F}_4 + \mathcal{F}_6$, мы приходим к следующей фазовой диаграмме. При больших положительных a этот минимум соответствует $\varphi = 0$, то есть в этой области реализуется симметричная фаза. Если $\lambda > 0$, то при уменьшении a в точке $a = 0$ происходит фазовый переход второго рода (то есть при изменении a среднее $\langle\varphi\rangle$ меняется непрерывно). Если $\lambda < 0$, то фазовый переход происходит в точке $a = 5\lambda^2/(8\lambda_6)$ и сопровождается скачком $\langle\varphi\rangle$, то есть он является фазовым переходом первого рода. Таким образом точка $a = 0, \lambda = 0$ является точкой окончания линии переходов второго рода, с которой начинается линия фазовых переходов первого рода. И при учете флуктуаций сохраняется та же топология: на $P-T$ диаграмме системы трикритические точки разделяют линии фазовых переходов на части, соответствующие фазовым переходам первого и второго родов.

Построим теперь теорию возмущений для окрестности трикритической точки. Мы начинаем с самой трикритической точки, когда $a = \lambda = 0$. Тогда затравочная парная корреляционная функция имеет следующий вид

$$G_0(r) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3}\frac{T}{bq^2}\exp(i\boldsymbol{qr}) = \frac{T}{4\pi br}.$$

Разложение теории возмущений идет по члену взаимодействия (3.24), что дает ряд по λ_6. Членам разложения в ряд теории возмущений соответствуют диаграммы с линиями, которым соответствуют функции (3.25) и с вершинами шестого порядка, каждой из которых сопоставляется множитель λ_6. Первая поправка к парной корреляционной

функции изображена на рисунке 13. На том же рисунке приведен фрагмент диаграммы для парной корреляционной функции, который можно интерпретировать, как первую поправку к четверной вершинной функции. Эта поправка содержит петлю, которая аналитически записывается, как

$$G_0(0) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{T}{bq^2},$$

то есть является ультрафиолетово расходящимся интегралом. Мы уже знаем, что такого рода интегралы надо включать в переопределение соответствующей величины, в данном случае коэффициента при φ^4 в разложении Ландау. То же относится и к собственно-энергетическому блоку, представленному на первой диаграмме на рисунке 13: он содержит ультрафиолетовые расходимости, которые следует включить в переопределениеа, то есть температуры перехода.

Таким образом, первый нетривиальный вклад в собственно-энергетическую функцию имеет второй порядок по λ_6. Единственная нетривиальная диаграмма для собственно-энергетической функции в этом порядке приведена на рисунке 14. Соответствующее аналитическое выражение имеет вид

$$\Sigma(\boldsymbol{r}) = \frac{\lambda_6^2}{120T^2} G_0^5,$$

где определение Σ соответствует (2.13). Делая Фурье-преобразование и подставляя (3.25), мы находим

$$\Sigma^{(2)}(\boldsymbol{q}) = \frac{\lambda_6^2 T^3}{120(4\pi)^5 b^5} \int \frac{d^3r}{r^5} \exp(-i\boldsymbol{qr})$$

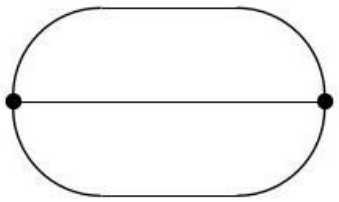


Рис. 15: Первая поправка к шестерной вершинной функции.

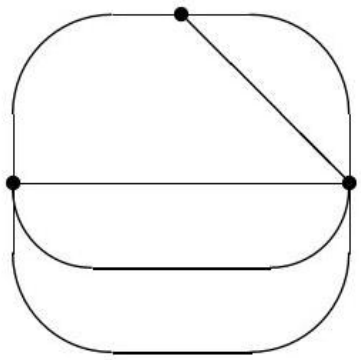


Рис. 16: Поправка к шестерной вершинной функции, содержащая ξ^2.

Это выражение содержит ультрафиолетовую расходимость (при малых r), которую надо включить в переопределение a. Вычитая эту расходимость, то есть делая замену $\exp(-i\boldsymbol{qr}) \to \exp(-i\boldsymbol{qr}) - 1$ в приведенном выше интеграле, мы находим

$$\Sigma^{(2)}(\boldsymbol{q}) = -\frac{\lambda_6^2 T^3 q^2}{720(4\pi)^4 b^5} \ln\left(\frac{\Lambda}{q}\right).$$

В соответствии с (3.5) этот вклад можно рассматривать, как следующую поправку к параметруb:

$$\Delta b = \frac{\lambda_6^2 T^4}{720(4\pi)^4 b^5} \ln\left(\frac{\Lambda}{q}\right).$$

Следуя той же логике, что и ранее, мы переходим к рассмотрению шестерной вершинной функции, которая представляется суммой неприводимых диаграмм, которые нельзя разрезать на две части вдоль одной линии, и к каждой из которых можно присоединить 6 'ног' (внешних линий, представляющих G-функции). В $\boldsymbol{r}$-представлении шестерная вершинная функция зависит от координат $\boldsymbol{r}_i$ шести точек (из которых 'исходят' G-линии), точнее (в однородном случае) от пяти векторов, которые являются разностями типа $\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$. Мы будем изучать Фурье-преобразование вершинной функции по разностям координат, считая, что все волновые вектора в этом преобразовании одного порядка, $\sim q$. Этот объект мы будем обозначать λ_{6r}. Нулевой вклад в λ_{6r} совпадает просто с λ_6 (и не содержит зависимости от волновых векторов), а вклады более высокого порядка пропорциональны степеням λ_6.

Рассмотрим первую поправку к λ_{6r}, которая представляется диаграммой, изображенной на рисунке 15. Аналитическое выражение, соответствующее этой диаграмме, имеет следующий вид

$$\lambda_{6r}^{(1)} = -\frac{5\lambda_{6r}^2}{3T} \int d^3 r \exp(-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}) G_0^3(\boldsymbol{r}).$$

Подставляя сюда (3.25), мы находим

$$\lambda_{6r}^{(1)} = -\frac{5\lambda_6^2 T^2}{48\pi^2 b^3}\xi,$$

где $\xi = \ln(\Lambda/q)$. Таким образом, первая поправка к λ_{6r} содержит в себе логарифм, который является большим в длинноволновом пределе. Перейдем теперь к поправкам более высокого порядка к λ_{6r}. Примеры поправок третьего порядка по λ_6 приведены на рисунках 16 и 17. При этом диаграмма, приведенная на рисунке 16, дает поправку, пропорциональную квадрату логарифма $\ln(\Lambda/q)$, в то время как диаграмма, приведенная на рисунке 17, содержит лишь первую степень этого логарифма.

Таким образом, мы сталкиваемся с ситуацией, подобной той, которая возникла при анализе ряда теории возмущений для вершины λ. Поэтому дальше можно двигаться в том же направлении, отбирая главную последовательность диаграмм для λ_{6r}, дающих старшие степени логарифмов. Несложно сообразить, что, как и раньше, для диаграммы данного порядка главный по ξ вклад в λ_r происходит из области интегрирования, которая характеризуется следующей иерархией расстояний между вершинами $\Lambda^{-1} \ll r_1 \ll r_2 \ll ...q^{-1}$. При

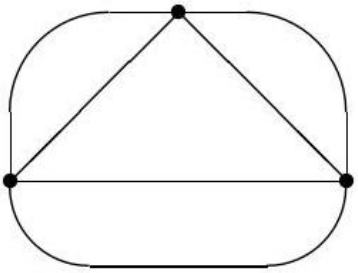


Рис. 17: Поправка к шестерной вершинной функции, не содержащая ξ^2.



Рис. 18: Уравнение для ренормированной константы взаимодействия λ_6.

этом каждому расстоянию в этой иерархии должны соответствовать три G-линии (иначе при интегрировании по соответствующему расстоянию логарифм не будет произведен). Отнюдь не всякая диаграмма допускает удовлетворяет этим условиям.

Например, диаграмма, приведенная на рисунке 16, этим условиям удовлетворяет (и дает ξ^2), а диаграмма, приведенная на рисунке 17, не удовлетворяет, несмотря на отсутствие самопересечений (и дает только первую степень ξ).

Выделим последовательность диаграмм, дающих главные степени логарифма. В силу сформулированной иерархии в главной области интегрирования на каждой такой диаграмме можно выделить тройкуG-линий с наибольшей длиной. Тогда блоки слева и справа от этой петли также будут представлять собой вклады в вершинную функцию, но характеризуемые меньшими размерами. При суммировании главной последовательности диаграмм эти блоки соберутся в полные вершинные функции (точнее, в λ_r), которые будут зависеть от $\ln(\Lambda R)$, где R - расстояние между блоками. И, наконец, необходимо произвести интегрирование $\mathrm{noln}\,(Rq)$. В результате мы приходим к уравнению, которое в диаграммном виде представлено на рисунке 18, где ренормированная константа взаимодействия λ_{6r} обозначена черным кругом. В аналитическом виде (в главном логарифмическом приближении) это уравнение записывается в следующем виде

$$\lambda_{6r}(\xi) = \lambda_6 - \frac{5T^2}{48\pi^2 b^3} \int\limits_0^\xi d\xi' \lambda_{6r}^2\left(\xi'\right),$$

Интегральное уравнение (3.29) эквивалентно дифференциальному уравнению

$$d\lambda_{6r}/d\xi = -\frac{5T^2}{48\pi^2 b^3}\lambda_{6r}^2,$$

которое имеет следующее решение

$$\lambda_{6r}(\xi) = \lambda_6 \left(1 + \frac{5T^2\lambda_6}{48\pi^2 b^3}\xi\right)^{-1},$$

где $\xi = \ln(\Lambda/q)$. В пределе $\xi \gg b^3/\left(T^2\lambda_6\right)$ мы находим следующую асимптотику

$$\lambda_{6r}(\xi) \propto \xi^{-1},$$

аналогично (3.16).

Далее можно проверить, что отброшенные диаграммы (точнее, блоки в которых главные последовательности собраны в ренормированную вершину) дают малые поправки к шестерной вершине. Это дает обоснование приведенного ответа. Таким образом, мы получили схему, которая весьма близка к суммированию паркетных диаграмм, и дает логарифмическую ренормировку эффективной константы взаимодействия непосредственно в трехмерном пространстве.

Теперь мы можем рассмотреть ренормировку коэффициентов a, b и λ, входящих в функционал Ландау $\mathcal{F}_2 + \mathcal{F}_4 + \mathcal{F}_6$. Их исследование производится также, как это делалось для самой вершинной функции λ_6 (и в полной аналогии с тем, как это делалось для паркетных диаграмм). А именно, для каждого объекта мы должны выделить главную последовательность диаграмм и просуммировать ее. Выделение идет по степеням



Рис. 19: Уравнение для ренормированной константы взаимодействия λ.

логарифма, которые производят 'пучки' из трех G-линий. Опять-таки, старшие степени логарифма производят диаграммы, в которых имеется иерархия размеров G-линий. Выделяя сечение с максимальным размером G-линий и суммируя блоки слева и справа от этого сечения, мы получаем для ренормированной четверной вершинной функции λ_r уравнение, в диаграммном виде представленное на рисунке 19, где, как и выше, малый кружок представляет затравочное значение λ, а большой - ренормированное значение λ_r. Это диаграммное уравнение переписывается в виде интегрального уравнения, которое сводится к следующему дифференциальному

$$\frac{d\lambda_r}{d\xi} = -\frac{T^2\lambda_{6r}}{96\pi^2 b^3}\lambda_r,$$

решение которого имеет вид

$$\lambda_r = \lambda \left(1 + \frac{5T^2\lambda_6}{48\pi^2 b^3}\xi\right)^{-2/5}$$

то есть в длинноволновом пределе $\lambda_r \propto \xi^{-2/5}$. Также можно получить и уравнение для b. Выделяя сечение с максимальным размером G-линий и суммируя блоки слева и справа от этого сечения, мы получаем для поправки к b выражение, которое определяется диаграммой, представленной на рисунке 14, где затравочные вершинные функции λ_6 следует заменить на ренормированные λ_{6r}. В результате мы получаем интегральное уравнение, которое сводится к следующему дифференциальному

$$\frac{db_r}{d\xi} = \frac{T^4\lambda_r^2}{5 \cdot 3^2 \cdot 2^8\pi^4 b_r^5}.$$

Отсюда следует, что в длинноволновом пределе (то есть при $\xi \to \infty$) b_r выходит на константу. Это оправдывает наши вычисления, в которых мы считали b константой.

Интересно, что логарифмических поправок к параметру a нет, как нет их и коэффициенту пропорциональности α. Это означает, что поправки к этом величинам малы. Далее, аномальный вклад в теплоемкость определяется той же диаграммой, представленной на рисунке 12. Соответствующее аналитическое выражение пропорционально $\int d^3rG^2(r) \propto R_c$, где R_c - критический радиус. Таким образом, сингулярный вклад в теплоемкость ведет себя $\propto |a|^{-1/2}$ при $\lambda > 0$. Этот закон (при данном λ) справедлив до тех пор, пока не станет существенным вклад четвертого порядка. Чтобы найти соответствующий масштаб, надо сравнить $\lambda_{6r}G(r)$ с λ_r, откуда мы находим масштаб $T\lambda_{6r}/(b\lambda_r)$. Если R_c превышает этот масштаб, то система выходит на поведение, характерное для обычного фазового перехода второго рода (оно исследуется в следующих параграфах). При $\lambda < 0$ наличие перехода первого рода не позволяет реализоваться закону $\propto |a|^{-1/2}$????

27.2.4 On Other Topics of Lebedev's course (???)

(отдельная про них запись, потом в этой уже буду дописывать о них.)

О флуктуациях мембран (?)

О флуктуациях в двумерных ферромагнетиках (?)

О критической динамике (?)

О пассивном скаляре (?)

О проблеме KPZ (?)

28 Some Paradoxes, Philosophical Questions, Details of Fundamentals (???)

(all exotic details and features which people try to avoid, because they are useless are here. there are many such discussions)

29 Special Applied Models

29.1 Models of Non-Physical Phenomena

29.1.1 On Models of Infections and Stavskaya's Model (???)

(тут жесть какая-то.)

Суть

Теория

Stavskaya's model is a one-dimensional probabilistic cellular automaton (PCA) proposed in the end of the 1960's by the Russian school of Markov processes as an example of an interacting particle system presenting a nonequilibrium phase transition [1-3]. The model is related with the directed site percolation (DP) process, of which it can be viewed as a onesided version, as well as with the Domany-Kinzel PCA in one of its manifolds (cf. Sec. II) [4]. Roughly speaking, the phase transition in Stavskaya's model follows from its attractiveness (its tendency for forming clusters) and the existence of an absorbing state, and is well understood nowadays.

However, while many rigorous results exist for this model $[1-3, 5-11]$, it has never received a full numerical treatment to estimate its critical point and critical exponents. In this brief report we proceed to such an investigation of Stavskaya's model by Monte Carlo simulations and finite-size scaling techniques. Besides closing a gap in the characterization of the model, our results add another bit of evidence in favor of the DP conjecture, according to which phase transitions into an absorbing state in short-ranged single component systems in the absence of conserved quantities all belong to the same universality class of critical behavior [12, 13]. Remind that although the DP conjecture is grounded on solid theoretical arguments and has been verified in a host of model systems, it (i) could not be proved rigorously yet, and (ii) has only very thin experimental evidence [14, 15], so that it continues to rely on model systems to sustain itself.

Stavskaya's model is a two-state PCA defined on a onedimensional periodic lattice of L cells specified by the configuration $\boldsymbol{\eta}(t) = (\eta_1(t), \eta_2(t), ..., \eta_L(t)) \in \{0, 1\}^L$ and evolving in discrete time $t \in \mathbb{N}$ according to the following

very simple rule: with probability $\varepsilon \in [0, 1], \eta_i(t+1) = 1$, otherwise $\eta_i(t+1) = \eta_{i-1}(t) \cdot \eta_i(t)$.

Clearly, $\mathbf{1} = (1, 1, ..., 1)$ is an absorbing state of the model. It can be proven that there exists a critical ε^* such that for $\varepsilon > \varepsilon^*$ the only invariant measure of Stavskaya's PCA is δ_1, the measure concentrated in 1, and that for $\varepsilon < \varepsilon^*$ the invariant measures are translation-invariant convex combinations of the form $\alpha\mu_\varepsilon + (1-\alpha)\delta_1$, with $0 < \alpha < 1$ and μ_ε the measure that puts mass on configurations with density $0 < \mu_\varepsilon(1) < 1$[2, 3, 6]. Early bounds on the critical point estimate $0.09 < \varepsilon^* < 0.323$[3, 6]. The upper bound was eventually confirmed, but not improved, by different techniques [8], while the lower bound never received a reassessment; it should be remarked that lower bounds on critical values of interacting particle systems are notoriously difficult to obtain. Stavskaya's PCA is related with the Domany-Kinzel (DK) PCA [4] by taking the complementary (negated) variables $\bar{\eta}_i = 1 - \eta_i$. It can then be seen that Stavskaya's PCA corresponds to the DK PCA on the line $p_1 = p_2 = 1 - \varepsilon$, i.e., over the directed site percolation (site DP) line of the DK PCA parameter space. Notice, however, that the dynamics in the DK PCA is defined for each of its two sublattices in the time direction (even and odd time steps), while the dynamics in Stavskaya's PCA is direct. On the site DP line, the DK PCA displays an inactive-active phase transition at the critical point $p_1^* = p_2^* = 0.705489(4)$[17], corresponding to $\varepsilon^* = 0.294511(4)$, within the rigorous bounds mentioned before (the numbers between parentheses indicate the uncertainty in the last digit or digits of the data). Curiously, the relationship between Stavskaya's PCA and the DK PCA seems to have gone unnoticed in previous investigations [6-11], although a coupling scheme with an "independent oriented percolation" process equivalent with site DP was used in [8]. It is worth mentioning that Stavskaya's model, together with another PCA introduced by the same epoch, Vasil'ev's model [6, 18] - which corresponds to the $p_2 = 0$ line in the DK PCA or, equivalently, to a probabilistic version of CA rule 18 in Wolfram's classification scheme [19] predates the DK PCA and related models by almost two decades, but did not receive much attention, not even when CA and PCA reentered the mainstream scientific agenda in the 1980 's.

III. THE CRITICAL BEHAVIOR

Our Monte Carlo (MC) simulations of Stavskaya's model ran as follows. For a given ε, the PCA is initialized with each $\eta_i(0) = 1, 1 \leqslant i \leqslant L$, drawn independently with probability 1/2. Stationary state quantities, e.g. the density of active cells $\rho_L = L^{-1} \sum_i \eta_i$, are then sampled after the system is relaxed through $100L$MC steps (MCS), with one MCS equivalent to a synchronous update of the states of all L cells of the automaton. This amount of relaxation

proved enough for our purposes. Moreover, except for the data shown in Figure 1, our results were obtained from time-dependent simulations, so that estimates on the stationary state did not concern us much. We refer the reader to [16] for a nice exposition of the time-dependent techniques employed in what follows.

The critical behavior of the model can be determined by assuming the scaling relation

$$1 - \rho_L(t;\Delta) \sim t^{-\beta/\nu_\parallel} \Phi\left(\Delta t^{1/\nu_\parallel}, t^{\nu_\perp/\nu_\parallel}/L\right)$$

close to the critical point ε_L^*, with $\Delta = \varepsilon - \varepsilon_L^* \geqslant 0$. We do not put a subscript ' L ' on Δ or the critical exponents to lighten the notation. For a very large system, relation (1) becomes $1 - \rho_L(t;\Delta) \sim t^{-\beta/\nu_\parallel} \Phi\left(\Delta t^{1/\nu_\parallel}\right)$, with $\Phi(x \ll 1) \sim$ constant and $\Phi(x \gg 1) \sim x^\beta$. The investigation of the timedependent profiles $\rho_L(t;\Delta)$ then allow for the simultaneous determination of ε_L^* and $\delta = \beta/\nu_\parallel$, and judicious perusal of (1) and derived relations furnish the other exponents.

Figure 1 displays the density profile ρ_L for an automaton of $L = 8000$ cells in the stationary state. We actually plot the density of inactive cells $1 - \rho_L$ instead, because it is this quantity that enters the scaling relation (1). The steep transition about ε_L^* anticipates a small value for the exponent β. To estimate ε^* more precisely, we plot $1 - \rho_L(t)$ close to $\varepsilon \simeq 0.294$ for some large L. On the critical point, $1 - \rho_L(t) \sim t^{-\delta}$ and we can estimate δ by plotting $\log_b \left[(1 - \rho_L(t/b)) \,/\, (1 - \rho_L(t))\right]$ against $1/t$ for some small b. Our data for $L = 20000$ and $b = 10$ appear in Figure 2. From these data we could extract the estimates $\varepsilon^* = 0.29450(5)$ and $\delta = 0.155(5)$. Similar estimates using $4000 \leqslant L \leqslant 16000$ confirm these values.

Notice that this estimate of ε^* completely agrees with the critical point $p_1^* = p_2^* = 0.705489(4) = 1 - \varepsilon^*$ found for the site DP transition in the DK PCA [17].

The exponent $\nu_\parallel$can be obtained by plotting $t^\delta\,(1 - \rho_L(t))$ versus $t\Delta^{\nu_\parallel}$and tuning $\nu_\parallel$to achieve data collapse with different Δ. The collapsed curves shown in Figure 3 were obtained with a combination of central values $\varepsilon^* = 0.29451$, $\delta = 0.157$, and $\nu_\parallel = 1.73$. We found it hard to discern values of $\nu_\parallel$by less than $\pm\, 0.02$. Otherwise, we found the data collapse very sensitive to the choice of ε^*; in fact, it could have been used to locate ε^* within quite tight bounds. Combining δ and $\nu_\parallel$furnishes $\beta = \delta\nu_\parallel = 0.27$ (1) (or $\beta = 0.268(10)$).

The third independent exponent can be obtained by plotting $t^\delta\,(1 - \rho_L(t))$ versus t/L^z for different L and tuning z until data collapse for some z. Since $z = \nu_\parallel/\nu_\perp$ by definition, this procedure also gives $\nu_\perp$ once $\nu_\parallel$is known. The finite-size curves appear in Figure 4. We found $z = 1.6(1)$. These three exponents, $\delta, \nu_\parallel$, and z, suffice to determine the universality class of critical behavior of the model, the other exponents following from well known hyperscaling relations [16].

The best values available for $\delta, \nu_\parallel, \beta$, and z for the DP process on the square lattice are $\delta_{\mathrm{DP}} = 0.159464(6)$, $\nu_{\parallel\mathrm{DP}} = 1.733847(6)$, $\beta_{\mathrm{DP}} = 0.276486(8)$, and $z_{\mathrm{DP}} = 1.580745(10)$ [20]. Thus, within the error bars our estimates for these exponents put the critical behavior of Stavskaya's model phase transition in the DP universality class, as it would be expected on the basis of the DP conjecture.

IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

We estimated the critical point of Stavskaya's model at $\varepsilon^* = 0.29450(5)$ and found that the model belongs to the DP universality class of critical behavior. The value of $1 - \varepsilon^*$ is in excellent agreement with the critical point $p_1^* = p_2^* = 0.705489(4)$ for the site DP transition in the DK PCA [17]. The estimates of the critical point as well as of the critical exponents could be improved by larger simulations, but we believe that this would be superfluous, since both the location of the critical point of the model within better bounds than those provided by rigorous and mean-field analyses and the determination of its universality class of critical behavior could be established within the computational efforts reported here, namely, a few thousand hours of CPU time on Intel i7860 processors running GCC/Linux at 2.8GHz.

Taken together, our numerical results for Stavskaya's PCA and the rigorous results existent on its relationship with the general theory of cellular automata and percolation processes provide a reasonably complete characterization of the model. The establishment of its relationship with the DK PCA on its site DP line allows the translation of results between the two models, with potential benefits for future developments involving either model per se or as approximations (e.g., on coupling schemes) to models of greater complexity.

Обзор

Другие вопросы

29.1.2 On random graph models (????)

(хз что это, и не актуально вообще смотреть пока что.)

О фазовых переходах в 1д линейных графах

Формулировка (??)

....
в итоге только при 1 есть путь

О связи с леммой Бореля-Кантелли (??)

О фазовых переходах в 2д клеточных графах

тут путь есть при p от 0.5 - 1.

О фокусе про угадывание цифры в 1д последовательности повторяющихся случайных числах (?????)

(???? почему 3 имеет гораздо большую вероятность чем другие цифры???)
(про это также много вопросов еще есть.)

29.2 Electromagnetic Fluctuations by Landau 5

(абсолютно не нужно для теормина, так что не вникаю особо!!!!вроде чисто для полноты добавил и все.)

29.2.1 Photon Green's Function in a Medium

370

Суть

Theory

29.2.2 Fluctuations of the Electromagnetic Field

376

Суть

Theory

29.2.3 Electromagnetic Fluctuations in an Unbounded Medium

378

Суть

Theory

29.2.4 Current Fluctuations in Linear Circuits

384

Суть

Theory

29.2.5 Photon Temperature Green's Function in a Medium

385

Суть

Theory

29.2.6 Stress Tensor of van der Waals Forces

Суть

Theory

29.2.7 Molecular Interaction Forces Between Solids. General Formula

398

Суть

Theory

29.2.8 Molecular Interaction Forces Between Solids. Limiting Cases

402

Суть

Theory

29.2.9 Asymptotic Behavior of the Correlation Function in a Liquid

407

Суть

Theory

29.2.10 Operator Expression for the Dielectric Permittivity

411

Суть

Theory

29.2.11 Degenerate Plasma

414

Суть

Theory

29.3 Hydrodynamic Fluctuations by Landau 5

абсолютно не нужно для теормина, так что не вникаю особо!!!!

29.3.1 Dynamic Structure Factor of a Liquid

422

Суть

Theory

29.3.2 Sum Rules for the Structure Factor

427

Суть

Theory

29.3.3 Hydrodynamic Fluctuations

432

Суть

Theory

29.3.4 Hydrodynamic Fluctuations in an Unbounded Medium

Суть

Theory

29.3.5 Operator Expressions for Kinetic Coefficients

Суть

Теория

29.3.6 Dynamic Structure Factor of a Fermi Liquid

Суть

Theory

29.4 Thermodynamics of Bodies at High Densities

(интересно, но пока не актуально к сожалению. сделаю основы и будет время - додумаю.)

29.4.1 Equation of State of Matter at High Densities

Суть

Теория

Принципиальный интерес представляет исследование свойств вещества при чрезвычайно больших плотностях. Проследим качественно за изменением этих свойств по мере постепенного увеличения плотности.

Когда объем, приходяшийся на один атом, становится меньше обычных атомных размеров, атомы теряют свою индивидуальность, так что вещество превращается в сильно сжатую электронно-ядерную плазму. Если температура вещества не слишком высока, то электронная компонента этой плазмы представляет собой вырожденный ферми-газ. В конце $ 57 было отмечено своеобразное свойство такого газа: его идеальность возрастает по мере увеличения плотности. Поэтому при достаточном сжатии вещества роль взаимодействия электронов с ядрами (и друг с другом) становится несущественной, так что мозкно пользоваться формулами идеального ферми-газа.

Согласно условию (57,9) это наступает при выполнении неравенства

$$n_e \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 Z^2$$

где n_e -плотность числа электронов, m_e -масса электрона, Z некоторый средний атомный номер вещества.

Отсюда получаем для полной плотности массы вещества неравенство

$$\rho \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2 \sim 20 Z^2 2/CM^3$$

где m' -масса, приходящаяся на один электрон, так что $\rho = n_e m'^1$). Что касается «ядерного газа», то благодаря большой массе ядра Он еще может быть далек от вырождения, но его вклад, например, в давление вещества во всяком случае совершенно несуществен по сравнению с давлением электронного газа.

Таким образом, термодинамические величины вещества в рассматриваемых условиях определяются полученными в $ 57 формулами, примененными к электронной компоненте.

В частности, для давления имеем

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m_e}\left(\frac{\rho}{m'}\right)^{5/3}$$

Условие для плотности (106,1) дает для давления численное неравенство $P \geqslant 5 \cdot 10^{\circ} Z^{10/3}$ бар.

В написанных формулах электронный газ предполагается нерелятивистским. Это требует малости граничного импульса Ферми p_F по сравнению с mc (см. $61), что приводит к численным неравенствам

$$\rho \ll 2 \cdot 10^6 \mathrm{e/cm}^3, \quad P \ll 10^{17} \text{ бар}.$$

Когда плотность и давление газа становятся сравнимыми с указанными значениями, электронный газ делается релятивистским, а при выполнении обратных неравенств - ультрарелятивистским. В последнем случае уравнение состояния вещества определяется формулой $(61,4)$, согласно которой [2])

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar c\left(\frac{\rho}{m'}\right)^{4/3}$$

Дальнейшее повышение плотности приводит к состояниям, в которых термодинамически выгодными оказываются ядерные реакции, заключающиеся в захвате электронов ядрами (с одновременным испусканием нейтрино).

В результате такой реакции уменьшается заряд ядра (при нензменном его весе), что, вообще говоря, приводит к уменьшению энергии связи ядра, т. е. уменьшению его масс-дефекта. Энергетическая невыгодность такого процесса при достаточно больших плотностях вещества с избытком компенсируется уменьшением энергии вырожденного электронного газа вследствие уменьшения числа электронов.

Не представляет труда написать термодинамические условия, определяющие «химическое равновесие» описанной ядерной реакции, которую можно записать в виде символического равенства

$$A_z + \mathrm{e}^- = A_{z-1} + v$$

где A_z обозначает ядро с весом A и зарядом Z; e^- -электрон, v - нейтрино. Нейтрино не задерживаются веществом и покидают тело; такой процесс должен вести к непрерывному охлаждению тела. Поэтому тепловое равновесие в этих условиях имеет смысл рассматривать, только принимая температуру вещества равной нулю. Химический потенциал нейтрино при этом в уравнение равновесия не должен входить. Х имический потенциал ядер определяется в основном их внутренней энергией, которую мы обоЗначим посредством $-\varepsilon_{A,Z}$ (энергией связи обычно называют положительную величину $\varepsilon_{A,z}$). Наконец, обозначим посредством $\mu_e(n_e)$ химический потенциал электронного газа как функцию ПлОтнОсти n_e числа частиц в нем. Тогда условие химического равновесия напишется в виде $-\varepsilon_{A,Z} + \mu_e(n_e) = -\varepsilon_{A,Z-1}$ Или, вводя обозначение $\varepsilon_{A,Z} - \varepsilon_{A,Z-1} = \Delta$:

$$\mu_e(n_e) = \Delta$$

Воспользовавшись формулой (61,2) для химического потенциала ультра релятивистского вырожденного газа, получаем отсюда

$$n_e = \frac{\Delta^3}{3\pi^2(c\hbar)^3}$$

Таким образом, условие равновесия приводит к некоторому постоянному значению электронной плотности. Это значит, что при постепенном увеличении плотности вещества рассматриваемая ядерная реакция начнется, когда электронная плОтность достигнет значения (106,4). При дальнейшем сжатии вещества все большее число ядер

будет захватывать по электрону, так что общее число электронов будет уменьшаться, но их плотность будет оставаться неизменной.

Вместе с электронной плотностью будет постоянным также и давление вещества, которое по-прежнему определяется в основном давлением Электронного газа; Именно, подстановка (106,4) в (106,3) дает

$$P = \frac{\Delta^4}{12\pi^2(\hbar c)^3}$$

Так будет продолжаться до тех пор, пока все ядра не захватят по электрону.

При еще больших плотностях и давлениях будет пронсходить дальнейший захват электронов ядрами, сопровождающийся дальнейшим уменьшением заряда последних. В конце концов ядра, содержащие слишком много нейтронов, станут неустойчивыми и распадутся. При плотности $\rho \sim 3.10^{11}2/cm^3$ (и давлении $P \sim 10^{24}6ap$) нейтроны начинают преобладать по своему числу над электронами, а уже при $\rho \sim 10^{12}$ е/см ^{3} начинают преобладать и по создаваемому ими давлению (F. Hund, 1936). Здесь начинается область плотностей, в которой вещество можно рассматривать в основном как вырожденный нейтронный ферми-газ с небольшой примесью электронов и различных ядер, концентрации которых определяются условиями равновесия соответствующих ядерных реакций. Уравнение состояния вещества в этой области есть

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m_n^{8/3}}\rho^{5/3} = 5,5 \cdot 10^3\rho^{5/3}6ap$$

где m_n -масса нейтрона. Наконец, при плотностях $\rho \gg 6.10^{15}$е/сμ^3 вырожденный нейтронный газ станет ультрарелятивистским, а уравнение состояния будет определяться формулой

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar c\left(\frac{\rho}{m_n}\right)^{4/3} = 1,2 \cdot 10^9\rho^{4/3}6ap$$

Следует, однако, иметь в виду, что при плотностях порядка плотности вещества ядер становятся существенными специфические ядерные силы (сильное взаимодействие нуклонов). В этой области значений плотности формула (106,7) может иметь лишь качественный смысл. При современном состоянии наших знаний о сильных взаимодействиях нельзя сделать сколько-нибудь определенных заключений и о состоянии вещества при плотностях, значительно превосходящих ядерную. Отметим лишь, что в этой области следует ожидать возникновения, наряду с нейтронами, также и других частиц. Поскольку частицы каждого рода заполняют свой отдельный ряд состояний, то превращение нейтронов в другие частицы может оказаться термодинамически выгодным деления нейтронов.

29.4.2 Equilibrium of High-Mass Bodies

Суть

Теория

Рассмотрим тело очень большой массы, части которого удерживаются вместе силами гравитационного притяжения. Реальные тела большой массы известны нам в виде звезд, непрерывно излучающих энергию и отнюдь не находящихся в состоянии тепЛового равновесия. Представляет, однако, п ринцип иальный интерес рассмотрен ие равновесного тела большой массы. При этом мы будем пренебрегать влиянием температуры на уравнение состоян ия, т. е. будем рассматривать тело находящимся при абсолютном нуле («холодное» тело). Поскольку в реальных условиях температура наружной поверхности значительно ниже, чем внутреннЯя температура, рассмотрение тела с отличной от нуля постоянной температурой во всяком случае лишено Физического смысла,

Будем далее предполагать тело невращающимся; тогда в равновесии оно будет иметь сферическую форму, и распределение плотности в нем будет центрально-симметричным.

Равновесное распределение плотности (и других термодинамических величин) в теле будет определяться следующими уравнениями. Ньютоновский гравитационный потенциал φ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\Delta\varphi = 4\pi G\rho$$

где ρ -плотность вещества, G -ньютоновская гравитационная постоянная; в центрально-симметричном случае имеем

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right) = 4\pi G\rho$$

Кроме того, в тепловом равновесии должно выполняться условие (25,2); в гравитационном поле потенциальная энергия частицы с массой m ' есть m' ф, так что имеем

$$\mu + m'\varphi = \text{ const},$$

где m' -масса частицы тела, а у химического потенциала вещества в отсутствие поля для краткости опущен индекс нуль. Выразив)через μ из (107,2) и подставив в уравнение $(107,1)$, мы можем написать последнее в виде

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right) = -4\pi m' G\rho$$

При увеличении массы гравитирующего тела возрастает, естественно, и его средняя плОтность (это обстоятельство будет подтверждено следующими ниже вычислениями). Поэтому при достаточно большой полной массе M тела можно, согласно изложенному в предыдушем параграфе, рассматривать вещество тела Как вырожденный электронный ферми-газ -сначала нерелятивистский, а затем, при еще больших массах, релятивистский. Химический потенциал нерелятивистского вырожденного электронного газа связан с плотностью тела ρ равенством

$$\mu = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2}\frac{\hbar^2}{m_e m'^{2/3}}\rho^{2/3}$$

(формула $(57,3)$, в которую подставлено $\rho = m'N/V; m'$ - масса, приходяшаяся на один электрон, m_e - электронная масса). Выразив отсюда ρ через μ и подставив в $(107,3)$, получим следующее уравнение [1]):

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right) = -\lambda\mu^{3/2}, \quad \lambda = \frac{2^{7/2}m_e^{3/2}m'^2G}{3\pi\hbar^3}$$

Обладающие физическим смыслом решения этого уравнения не должны иметь особенности в начале координат: $\mu \to \text{const}$ при $r \to 0$. Это требование автоматически приводит к условию для первой производной

$$\frac{d\mu}{dr} = 0 \quad \text{при} \quad r = 0$$

как это непосредственно следует из уравнения (107,5) после интегрирования по dr :

$$\frac{d\mu}{dr} = -\frac{\lambda}{r^2}\int_0^{'} r^2\mu^{3/2}dr$$

Ряд существенных результатов можно получить уже путем применения к уравнению (107,5) простых соображений размерности. Решения уравнения (107,5) содержат лишь два постоянных параметра - постоянную λ и, например, радиус тела R, заданием которого однозначно определяется выбор решения. Из этих двух величин можно образовать всего одну величину с размерностью длины- -самый радиус R, и одну величину с размерностью

энергии: $1/\lambda^2 R^4$ (постоян ная λ имеет размерность $\mathrm{cm}^{-2}\cdot$ эре $^{-1/2}$). Поэтому ясно, что функция $\mu(r)$ должна иметь вид

$$\mu(r) = \frac{1}{\lambda^2 R^4} f\left(\frac{r}{R}\right)$$

r/R. Поскольку плотность p пропорциональна $\boldsymbol{\mu}^{3/2}$, то распределение плотности должно иметь вид

$$\rho(r) = \frac{\mathrm{const}}{R^6} F\left(\frac{r}{R}\right)$$

Таким образом, при изменении размеров сферы распределение плотности в ней меняется подобным образом, причем в подобных точках плотность меняется обратно пропорционально R^6. В частности, средняя плотность сферы будет просто обратно пропорциональна R^6 :

$$\bar{\rho} \sim \frac{1}{R^6}$$

Полная же масса M тела, следовательно, обратно пропорциональна кубу радиуса:

$$M \cup \frac{1}{R^3}$$

Эти два соотношения можно написать также в виде

$$R \subset M - 1/3, \quad \bar{\rho} \cup DM^2$$

Таким образом, размеры равновесной сферы обратно пропорциональны кубическому корню из ее полной массы, а средняя плотность пропорциональна квадрату массы. Последнее обстоятельство подтверждает сделанное выше предположение о том, что плотность гравитирующего тела растет с увеличением его массы.

Тот факт, что гравитируюшая сфера из нерелятивистского вырожденного ферми-газа может находиться в равновесии при любом значении полной массы M, можно было усмотреть заранее из следующих качественных соображений. Полная кинетическая энергия частиц такого газа пропорциональна $N(N/V)^{2/3}$(cm.(57, 6)) или, что то же, $M^{5/3}/R^2$, а гравитационная энергия газа в целом отрицательна и пропорциональна M^2/R. Сумма двух выражений такого типа может иметь минимум (как функция от R) при любом M, причем в точке минимума $R \subset M - 1/3$.

Подставляя (107,7) в (107,5) и вводя безразмерную переменную $\xi = r/R$, найдем, что функция $f(\xi)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2 \frac{df}{d\xi}\right) = -f^{3/2}$$

с граничными условиями $f'(0) = 0, f(1) = 0$. Это уравнение не может быть решено в аналитическом виде и должно интегрироваться численно. Укажем, что

$$f(0) = 178,2, \quad f'(1) = -132,4$$

С помощью этих численных значений легко определить значение постоянной MRз. Умножив уравнение (107,1) на $r^2 dr$ и интегрируя от 0 до R, получим

$$GM = R^2 \frac{d\varphi}{dr}\bigg|_{r=R} = -\frac{R^2}{m'}\frac{d\mu}{dr}\bigg|_{r=R} = -\frac{f'(1)}{m'\lambda^2 R^3}$$

откуда

$$MR^3 = 91,9\frac{'\hbar^6}{G^3 m_e^3 m' 5} = 2,2 \cdot 10^{13}\left(\frac{m_n}{m'}\right)^5 \odot \kappa M^3$$

где $\odot = 2 \cdot 10^{33}$ е-масса Солнца. Наконец, для отношения центральной плотности $\rho(0)$ к средней плотности $\bar{\rho} = 3M/4\pi R^3$ легко найти

$$\frac{\rho(0)}{\bar{\rho}} = -\frac{f^{3/2}(0)}{3f'(1)} = 5,99$$

На рис. 50 (кривая 1) изображен график отношения $\rho(r)/\rho(0)$ как функции r/R^1).

Перейдем к исследованию равновесия сферы, состоящей из вырожденного ультрарелятивистского электронного газа. Полная кинетическая энергия частиц такого газа пропорциональна $N(N/V)^{2/3}$ (см. (61,3)), или иначе $M^{4/3}/R$; гравитационная же энергия про-

порциональна - Ма $/R$. Таким образом, обе эти величины зависят от R одинаковым образом, и их сумма тоже будет иметь вид const. R^{-1}. Отсюда следует, что тело вообще не сможет находиться в равновесии: если const > 0, то оно будет стремиться расширяться (до тех пор, пока газ не станет нерелятивистским); если же const < 0, то уменьшению полной энергии будет соответствовать стремление R к нулю, т. е. тело будет неограниченно сжиматься. Лишь в особом случае const $=0$ тело может находиться в равновесии, причем в безразличном равновесии с произвольными размерами R.

Эти качественные соображения, разумеется, полностью подтверждаются точным количественным анализом. Химический потенциал рассматриваемого релятивистского газа связан с плотностью (см. (61,2)) посредством

$$\mu = \left(3\pi^2\right)^{1/3} \hbar c \left(\frac{\rho}{m'}\right)^{1/3}$$

Вместо уравнения (107,5) получаем теперь

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right) = -\lambda\mu^3, \quad \lambda = \frac{4Gm^2}{3\pi c^3\hbar^3}$$

находим, что химический потенциал как функция от r должен иметь вид

$$\mu(r) = \frac{1}{R\sqrt{\lambda}} f\left(\frac{r}{R}\right)$$

а распределение плотности

$$\rho(r) = \frac{\text{const}}{R^3} F\left(\frac{r}{R}\right)$$

Таким образом, средняя плотность будет теперь обратно пропорциональна R^3, а полная масса M с R^3 р оказывается не зависящей от размеров постоянной:

$$\vec{\rho}\,\text{cs}\,\frac{1}{R^3}, \quad M = \text{ const } \equiv M_0$$

M_0 есть единственное значение массы, при котором возможно равновесие; при $M > M_0$ тело будет стремиться неограниченно сжиматься, а при $M < M_0$ оно будет расширяться.

Для точного вычисления «критической массы» M_0 необходимо произвести численное интегрирование уравнения

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\varepsilon}\left(\xi^2\frac{df}{d\xi}\right) = -f^s, \quad f'(0) = 0, \quad f(1) = 0$$

которому удовлетворяет функция $f(\xi)$ в (107,14). Теперь получается

$$f(0) = 6,897, \quad f'(1) = -2,018$$

Для полной массы находим

$$GM_0 = R^2\frac{d\varphi}{dr}\bigg|_{r=R} = \frac{f'(1)}{m'\sqrt{\lambda}}$$

откуда

$$M_0 = \frac{3,1}{m'^2}\left(\frac{\hbar c}{G}\right)^{3/2} = 5,8\left(\frac{m_n}{m'}\right)^2 \odot$$

Положив $m' = 2m_n$, получим $M_0 = 1,45 \odot$. Наконец, отношение цент ральной плотности к средней оказывается равным

$$\frac{\rho(0)}{\bar{\rho}} = -\frac{f^3(0)}{3\dot{f}'(1)} = 54,2$$

На рис. 50 (кривая 2) дан график $\rho(r)/\rho(0)$ в ультрарелятивистском случае как функции r/R^i).

Полученные результаты о зависимости между массой и радиусом равновесного «холодного» сферического тела можно представить во всей области измерения $\hat{R}$ в виде единой кривой, определяюшей зависимость $M = M(R)$. При больших R (и соответственно малых плотностях тела) электронный газ можно рассматривать как нерелятивистский, и функция $M(R)$ спадает по закону $M \cup R^{-3}$. При достаточно же малых R плотность настолько велика, чтс имеет место ультрарелятивистский случай, и функция $M(R)$ имеет почти постоянное (равное M_0) значение (строго говоря, $M(R) \to M_0$ при $R \to 0$). На рис. 51 изображена кривая $M = M(R)$, вычисленная с $m' = 2m_n{}^2$). Следует обратить внимание на то, что предельное значение $1,45\odot$ достигается лишь весьма постепенно; это связано с тем, что плотность быстро падает по мере удаления от центра тела; поэтому газ может быть уже ультрарелятивистским вблизи центра и в то же время нерелятивистским в значительной части объема тела. Отметим также. что начальная

часть кривой (слишком малые R) не имеет реального физического смысла. Действительно, при достаточно малых радиусах плотность станет настолько большой, что в веществе начнут происходить ядерные реакции. При этом давление будет возрастать с увели-

чением плОтности медленнее чем $\rho^{4/3}$, а при таком уравнении состояния никакое равновесие вообще невозможно [1]).

Наконец, эта кривая теряет смысл также и при сл ИШкОм больших значениях R (и малых M); как уже было указано (см. примечание на стр. 352), в этой области становится неприменимым испОльзованное нами уравнение состояния вещества. В этой связи следует указать, что существует верхний предел размеров, которыми вообще может обладать «холодное» тело. Действительно,

большим размерам тела соответствуют на кривой рис. 51 малые массы и малая плотность вещества. Но при достаточно малых плотностях вещество будет находиться в обычном «атомном» состоянии, и при интересующих нас низких температурах оно будет твердым. Размеры тела, построенного из такого вещества, будут, очевидно, уменьшаться при дальнейшем уменьшении его массы,

а не увеличиваться, как на рис. 51. Истинная кривая $R = R(M)$ должна, следовательно, иметь при некотором значении M максимум. Порядок величины максимального значения радиуса легко определить, заметив, что он должен соответствовать плотности, при которой становится существенным взаимодействие электронов с ядрами, т. е. при

$$\rho \sim \left(\frac{m_e e_1^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2$$

(см. (106,1)). Комбинируя это соотношение с равенством (107, 10), получим

$$R_{\max} \sim \frac{\hbar^2}{G^{1/2} e m_e m' Z^{1/3}} \sim 10^5 \frac{m_n}{m' Z^{1/3}} \kappa M$$

29.4.3 Energy of a Gravitating Body

Суть

Теория

Гравитационная потенциальная энергия тела $E_{\text{гр}}$ определяется, как известно, интегралом

$$E_{rp} = \frac{1}{2} \int \rho \varphi dV, \quad (108,1)$$

взятым по всему объему тела. Нам, однако, будет удобнее исходить из другого представления этой величины, которое можно получить следующим образом. Представим себе, что тело постепенно «составляется» из вещества, «приносимого» из бесконечности. Пусть $M(r)$ есть масса вещества, заключенного внутри сферы радиуса r. Предположим, что масса $M(r)$ с некоторым определенным r уже принесена из бесконечности; тогда работа, необходимая для доставления дополнительной массы $d\dot{M}(r)$, равна потенциальной энергии этой массы (распределенной в виде шарового слоя радиуса r и толщины dr) в поле массы $M(r)$, т. е.

$$-\frac{GM(r)dM(r)}{r}$$

Поэтому полная гравитационная энергия сферы радиуса R есть

$$E_{\text{гр}} = -G\int \frac{M(r)dM(r)}{r}$$

Продифференцировав условие равновесия $(107,2)$, получим

$$v\frac{dP}{dr} + m'\frac{d\varphi}{dr} = 0$$

(дифференцирование должно производиться при постоянной температуре, $(\partial\mu/\partial P)_T = v$ -объем, отнесенный к одной частице). Производная - $d\varphi/dr$ есть сила тяготения, действующая на единицу массы на расстоянии r от центра; она равна $-GM(r)/r^2$. Вводя также плотность $\rho = m'/v$, получаем

$$\frac{1}{\rho}\frac{dP}{dr} = -\frac{GM(r)}{r^2}$$

Выразив отсюда $GM(r)/r$ через dP/dr и написав $dM(r) = \rho(r)\cdot 4\pi r^2 dr$, представим выражение (108,2) в виде

$$E_{\text{гр}} = 4\pi\int_0^R r^3\frac{dP}{dr}dr$$

Интегрируя теперь по частям (и учитывая, что на границе тела $P(R) = 0$ и что $r^3P \to 0$ при $r \to 0$) , получим

$$E_{\text{гр}} = -12\pi\int_0^R Pr^2dr = -3\int PdV$$

Таким образом, гравитационная энергия равновесного тела может быть выражена в виде интеграла от его давления по объему. Применим эту формулу к рассмотренным в предыдущем пара графе телам из вырожденного ферми-газа. При этом произведем вычисления в общем виде, положив, что химический потенциал вещества пропорционален некоторой степени его плотности:

$$\mu = K\rho^{1/n}$$

Имея в виду, что $d\mu = vdP = \frac{m'}{\rho}dP$, находим давление

$$P = \frac{K}{(n+1)m'}\rho^{1+1/n}$$

В условии равновесия $(\mu/m') + \varphi = \text{const}$ постоянная в правой стороне равенства есть не что иное, как потенциал на границе тела, где. μ обращается в нуль; этот потенциал равен $-GM/R(M = M(R)$ -полная масса тела), так что можно на писать

$$\varphi = -\frac{\mu}{m'} - \frac{GM}{R}$$

Подставляем это выражение в интеграл (108,1), определяющий гравитационную энергию, и, воспользовавшись формулами $(108,5-6)$, находим

$$E_{\text{гр}} = -\frac{1}{2m'}\int \mu\rho dV - \frac{GM}{2R}\int \rho dV = -\frac{n+1}{2}\int PdV - \frac{GM^2}{2R}$$

Наконец, выразив интеграл в правой части равенства через $E_{\text{гр}}$, согласно $(108,4)$, получим

$$E_{\text{гр}} = -\frac{3}{5-n}\frac{GM^2}{R}$$

Таким образом, гравитационная энергия тела выражается простой формулой через его полную массу и радиус. Аналогичную формулу можно получить и для внутренней энергии тела E. Внутренняя энергия, отнесенная к одной частице, равна $\mu - Pv$ (при равной нулю темтературе и энтропии); поэтому нергия, отнесенная к единине объема. есть

$$\frac{1}{v}(\mu - Pv) = \frac{\rho\mu}{m'} - P = nP$$

(в последнем равенстве использованы $(108,5-6)$). Поэтому внутренняя энергия всего тела

$$E = n\int PdV = -\frac{n}{3}E_{\text{гр}} = \frac{n}{5-n}\frac{GM^2}{R}$$

Наконец, полная энергия тела

$$E_{\text{поли}} = E + E_{\text{гр}} = -\frac{3-n}{5-n}\frac{GM^2}{R}$$

Для нерелятивистского вырожденного газа имеем $n = 3/2$, так что [1])

$$E_{\text{гр}} = -\frac{6}{7}\frac{GM^2}{R}, \quad E = \frac{3}{7}\frac{GM^2}{R}, \quad E_{\text{полн}} = -\frac{3}{7}\frac{GM^2}{R} \cdot (108,10)$$

В ультрарелятивистском же случае имеем $n = 3$, так что

$$E_{\text{гр}} = -E = -\frac{3}{2}\frac{GM^2}{R}, \quad E_{\text{полн}} = 0$$

Полная энергия равна в этом случае нулю в соответствии с изло- женными в предыдущем параграфе качественными соображениями о равновесии такого тела [2]).

29.4.4 Equilibrium of a Neutron Sphere

Суть

Теория

Для тела с большой массой существуют две возможности равновесного состояния. Одна из них соОтветствует электронно-ядернОМу состоянию вещества, как это предлолагалось при численных оценках в $107. Другая же соответствует нейтронному состоянию вещества, в котором почти все электроны захвачены протонами и вещество можно рассматривать как нейтронный газ. При достаточно

больших массах тела вторая возможность во всяком случае должиа стать термодинамически более выгодной, чем первая (W. Baade, F. Zwicky, 1934). Хотя превращение ядер и электронов в свободные нейтроны и связано со значительной затратой энергии, но при достаточно большой полной массе тела эта затрата будет с избытком компенсирована освобождением гравитационной энергии, связанным с уменьшением размеров и увеличением плотности тела. Прежде всего исследуем вопрос о том, при каких условиях нейтронное состояние тела вообще может соответствовать

какому бы то ни было термодинамическому равновесию (хотя бы и метастабильному). Для этого исходим из условия равновесия $\mu + m_n\varphi = \text{const}$, где μ - химический потенциал (термодинамический потенциал, отнесенный к одному нейтрону), m_n -масса ней трона, ф - гравитационный потенциал.

Поскольку на границе тела давление должно быть равно нулю, ясно, что в некотором внешнем слое вещество будет иметь небольшие давление и плотность и, следовательно, будет находиться в электронно-ядерном состоянии. Хотя толщина такой «оболочки» и может оказаться сравнимой с радиусом внутреннего плотного нейтронного «ядра», тем не менее благодаря значительно меньшей п.тотности этого слоя его полную массу можно считать малой по сравнению с массой ядра [1]).

Сравним значения $\mu + m_n\varphi$ в двух местах: в плотном ядре вбл иЗи его границы и вблизи внешней границы оболочки. Гравитационный потенциал В этих точках можно считать равным -GM1R и -GM/R', где R и R' -радиусы ядра и оболочки, а M -масса ядра, совпадающая в нашем приближении с полной массой тела. Что касается химического потенциала, то он в обонх случаях определяется в основном внутренней энергией (энергией свяЗн) соответствующих частиI, большой по сравнению с их тепловой энергией. Поэтому разность обоих химических потенциаЛОВ можно положить равной просто разности приходящейся на

единицу атомного веса энергии покоя нейтрального атома (т. е. Ядра И Z электронов) и энергии покоя нейтрона; обозначим эту величину посредством $\triangle$. Таким образом, приравнивая значения $\mu + m_n$ (р в двух рассматрIваемых местах, получим

$$m_n MG\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R'}\right) = \Delta$$

Отсюда видно, что, каким бы ни был радиус R', масса и радиус нейтронного ядра должны удовлетворять неравенству

$$\frac{m_n MG}{R} > \Delta$$

С другой стороны, применив результаты \$107 к сферическому телу, состоящему из вырожденного (нерелятивистского) нейтронного газа, мы найдем, что M и R связаны друг с другом соотношением

$$MR^3 = 91,9\frac{\hbar^6}{G^3 m_n^8} = 3,6 \cdot 10^3 \odot \kappa\mu^3$$

(формула (107, 10), в которой надо заменить m_e и m' на m_n) . Выразив отсюда M через R и подставив в (109, 1), получим неравенство для M. Численно оно дает

$$M >\sim 0,2\odot$$

Так, взяв значение Δ для кислорода, получим $M > 0,17\odot$, для железа $M > 0,18\odot$. Таким массам соответствуют радиусы $R < 26$ км [1]). Полученное неравенство определяет нижний предел масс, за которым нейтронное состояние тела вообще не может быть устойчивым. Однако оно еще не обеспечивает полной устойчивости состояния, которое может оказаться метастабильным. Для определения границы метастабильности надо сравнить полные энергии тела в обоих состояниях: нейтронном и электронно-ядерном. С одной стороны, переход всей массы M из электронно-ядерного состояния в нейтронное требует затраты энергии

$$\frac{M}{m_n}\Delta$$

для компенсации энергии связи ядер. С другой стороны, при этом пронзойдет освобождение энергии за счет сжатия тела; согласно формуле (108,10) этот выигрыш в энергии равен

$$\frac{3GM^2}{7}\left(\frac{1}{R_n} - \frac{1}{R_e}\right)$$

где R_n -радиус тела в нейтронном состоянии, определяемый формулой $(109, 2)$, аR_e - радиус тела в электронно-ядерном состоянии, определяемый формулой (107,10).

Поскольку $\hat{R}_e \gg R_n$, то величиной $1/R_e$ можно пренебречь, и мы получаем следующее условие, обеспечивающее полную устойчивость нейтронного состояния тела (индекс у R_n оп ускаем):

$$\frac{3GMm_n}{7R} > \Delta$$

Сравнивая это условие с условнем (109,1) и учитывая (109,2), мы видим, что определяемый неравенством (109,3) нижний предел массы в $(7/3)^{3/4} = 1,89$ раз выше, чем получающийся из $(109, 2)$.

Численно граница метастабильности нейтронного состояния лежит, таким образом, при массе

$$M \approx 1/3\odot$$

(и радиусе $R \approx 22$ км) [1]). Перейдем к вопросу о верхнем пределе значений массы, при которых нейтронное тело может находиться в равновесии. Если мы применили бы результаты \$107 (формулу (107,17) с m_n вместо m'), то мы получили бы для этого предела значение $6\odot$.

В действительности, однако, эти результаты неприменимы к данному случаю по следующей причине. В релятивистском нейтрон ном газе кинетическая энергия частиц порядка величины (или больше) энергии покоя, а гравитанионный потенциал $\varphi \sim c^{22}$). Ввиду этого становится незаконным применение ньютОновской теории тягОтения, и вычисления доліжны производиться на основе общей теории относительности. При этом, как мы увидим ниже, ОКазывается, что ультрарелятивистский случай вообще не достигается; поэтому вычисления должны производиться с помощьЮ точного уравнения состояния вырожденного ферми-газа (см. задачу 3 К\$61) Вычисления пронзводятся путем численного интегрирования уравнений центрально-симметрического статического гравита ционного поля и приводят к следующим результатам [3]).

Предельное значение массы равновесного нейт ронного шара ОКазывается равным всего $M_{\max} = 0,76\odot$, причем это значение достигается уже при конечнОм (равном $R_{\min} = 9,4$ κм) его радиусе; на рис. 52 изображен график получаюшцейся зависимости массы M от радиуса R. Устой чивые нейтронные сферы большей массы или меньшего радиуса, таким образом, не могут существовать. Следует указать, что под массой M мы понимаем здесь произведение $M = Nm_n$, где N -полное число частиц (нейтронов) в сфере. Эта величина не совпадает с гравитационной массой тела $M_{\text{гр}}$, определяющей создаваемое им в окружаюшем пространстве гравитационное поле. Благодаря «гравитационному масс-дефекту» в устойчивых состояниях всегда $M_{\text{гр}} < M$ (в частности, при $R = R_{\min}$ $M_{rp} = 0,95M$) [1]).

Что касается вопроса о поведении сферического тела с массой, превышаюшей $M_{\max}$, то за ранее ясно, что оно должно стремиться неограниченно сжиматься. Исследование характера такого неудержимого гравитационного коллапса изложено в другом то-

Следует отметить, что принципиальная возможность гравнтационного коллапса, неизбежиIого (для рассматриваемой модели сферического тела) при $M > M_{\max}$, не ограничена в действительнОсти большими массами. «Коллапсирующее» состояние сушествует для любой массы, но при $M < M_{\max}$ оно отделено ог статического равновесного состояния очень высоким энергетическим барьером.

29.5 Statistical Physics of Chains and Polymers

(про это есть много задач, разберу теорию для них потом)

29.6 Topics in neuronal networks

(многие профессионалы в статфизе этим занимаются, потом важную теорию про это тут обсужу)

29.7 Non-Physical Applications of Statistical Physics (???)

(о том, где в жизни нужно и в нефизических науках. тоже круто и важно для мастерства проработать. потом подумаю.)

29.7.1 Everyday Life (??)

(потом подумаю, по идее тоже есть они, просто не до них.)

29.7.2 Philosophy (?)

(мб тоже когда-то подумаю)

30 Graveyard of Statistical Theories

30.0.1 Wigner–Kirkwood expansion: Ideas and Formalism

(no one knows, what is going on there, but people were working a lot on it, so there is a lot to tell about it)

30.0.2 Wigner–Kirkwood expansion: Other Statements

(other statements and examples will be here. It is a big topic)

Part XI
Appendix

A A Introduction and Overview of Statistical Physics

A.1 Additional Motivation for Statistical Physics

Много крутых формул

Просто такое во многих предметах.
(приведу примеры)

Можно узнать, о чем думали гениальнейшие мыслители человечества

А многие о них о статфизе так или иначе думали.

Мотивация к разделам статистической физики

(буду заниматься разделами - буду собирать мотивацию к ним.)

Мотивация понимать основы статистической физики

Мотивация изучать Ферми-газ

во-первых как и бозе-газ это классическая модель статфиза.
Электроны в металле в первом приближении рассматривают как идеальный ферми-газ.
и можно объяснить много магнитных явлений, такие как... (пока все равно не вписал их)

мотивация изучать Бозе-газ

(соберу потом, вроде используется)

A.2 How Professionals in Statistical Physics Think?

A.2.1 Attitude Towards Statistical Physics

Многие основы статфиза проще выводить, чем запоминать

(раскрою эту мысль, мб в другой раздел перенесу. Так и есть, потому что все тут не запомнишь, а выводы легко запоминаются и воспроизводятся. Поэтому в 1 части и столько указаний на выводы будет!!!Это особенность статфиза, хотя по идее в кинетике, в конд средах тоже так может быть. В КТП же у нас только словами указания, потому что иначе страницы будут потрачены, а тут - именно парой формул ключевые переходы. (!!!убеждусь, что это так и написано в 1 части!!!))

Статфизика не должна заставлять думать (???)

Так сказал Любшин, идея в том, что везде одни и те же алгоритмы. Стану умнее - напишу, так ли это.

Является ли статифиз наукой, связанной с информацией? (???)

(является, а почему?)

о том, насколько нужно думать про суть происходящего

взрослые статфизники говорят, что можно свихнуться, думая про суть того, с чем мы работаем.

а я оставляю этот параграф до времени, когда пойму, что происходит.

Особенности подхода к задачам статистической физики

По идее просто строим быстро по шаблонам модель, а дальше часто примерно вычисляем выражения. Иногда приходится прямо засесть в математику.

(пока опыта меньше нужного, потом напишу)

о том, какие необходимо иметь физические знания, чтобы заниматься статистической физикой

для многих микроскопических статистических систем важна квантовая механика, а именно

матрица плотности. это вообще фундаментальная тема, которая повсеместно встречается, так что важно ее понять нормально.

вторичное квантование. очень важно для (? пока не четко могу сказать)

твердое тело важно заготовить, потому что самые типичные применения моделей статфиза - именно твердое тело

Так что запись создается параллельно с записью про твердое тело. Избежать это не получится, потому что по сути более половины статфиза именно твердотельными явлениями и занимается, тут даже сложно понять, что в этом такого статистического?

После прокачики статифза решаются задачи, теория становится еще сильнее, и сразу можно эти задачи вписывать в твердое тело, картина происходящего в них становится яснее и яснее.

многие связки с кинетикой имеются

Так что отдельно заготавливаем модели, по сути кинетика - та же статистическая физика, но для неравновесных процессов.

Те же модели и нужны будут, так что их важно выделить.

очень важны основы квантовой механики

(пропишу, что конкретно, позже)

по сути мы по большей части занимаемся квантовой статистикой, вторичное квантование максимально подробно знать нужно.

A.2.2 Effective Problem Solving in Statistical Physics

О том, почему может задача не получаться (!?!????!?!????!?!)

Почему ферми газы могут не преобразовываться? (!?!?!?!)

(вот я хз, как засел - так и засел, все. потом пойму, в чем же ошибки были!!!)

(тут указания про то, что будет, если не пользоваться ф. Зоммерфельда???? это же в разделе про его метод. как вообще его вывести???? почему другие подходы прямо совсем у меня провалились?)

Обзор методов суммирования

(!!!??? потом словами допишу то, что в 1й части)

A.2.3 Ways to Guess the Main Ideas

незаменимая часть нормального понимания предмета.

A.2.4 Connection of Parts of Statistical Physics

(all discussion about what is going on?)

How theory of quantum gases is connected with theory of fluctuations?

(answer this???? I don't know yet. later, I'll add some paragraphs about it also in theory)

A.2.5 The Most Useful Sections of Statistical Physics

обсудим, какие темы на самом деле самые важные тут.
(потом напишу, пока набираюсь опыта в применениях. это отдельная работа)

Темы статистической физики для физики конденсированных сред

(отдельно про это.)

Темы статистической физики для космологии

(касался, потом укажу это.)

A.2.6 Features of Effective Learning of Statistical Physics

Обсудим особенности изучения статистической физики, отличные от других разделов физики.

Для теоретических разделов статистической физики полезно параллельно изучать квантовую теорию поля

Это очень важно, потому что применений много очень схожих, и если их не двигать, то всё будет стоять.

Особенности изучения основ статистической физики

Обсудим, как изучать такую статистическую физику, которая используется в самых разных разделах.
пока что вроде бы в основах я не сидел долго...

сперва фундаментальные основы проходим, потом технические вещи

а то может затянуть в техническую термодинамику, такое есть, это круто, но важно делать ее именно после основ!!

только после изучения типичных термодинамических явлений можем переходить в гидродинамику

тоже много прекрасных книг есть, которые хочется изучить, но если главное не сделано, это будет отвлекать.

только после простых основ и многих примеров - более продвинутые подходы к основам

Румер Рывкин это круто, но раньше времени начинать точно абсолютно не нужно.

A.3 Overview of Statistical Physics

что вообще в нем происходит?

A.3.1 The World from the Point of View of Statistical Physics

Обсудим всё происходящее в мире с точки зрения статистической физики.
(как будто других разделов физики и нет. интересно, как можем объяснять многое??)

Map of statistical physics

(add picture and discussion about it!!!)

свет это газ фотонов

(пока эту концепцию не принял, сперва тренируюсь, потом буду вписывать)

вокруг нас газ

и его такие-то свойства.
тут пропишу.

Связи с другими разделами физики (?!?!)

связь подхода статистической физики с квантовой теорией поля

мы принимаем, что система из частиц состоит?
а если бы у нас на самом деле было поле квантованное?
что если принципиально нужно именно поля рассматривать?
потому что на то нам и КТП, что мы считаем, что на самом деле все - поля.
почему тогда тут только модели частиц рассматриваем?

A.3.2 Overview of Theoretical Approaches

Основные формулы статистической физики

(вот тут и соберу их, въехать бы только сперва.)
$S = -(\partial F/\partial T)_V$

обзор применений физических методов в системах с большим числом частиц

это же и мотивация изучать эти подготовительные физические предметы.

обзор самых популярных применений статфиза

A.3.3 Overview of Models of Statistical Physics

(чисто обзор всего этого)

обзор моделей

(опишу все, что есть в статфизе. когда-то большая часть на это планировалась, но понимаю, что описать - чисто параграф. укажу основные особенности. моделей много, так что тут не на одну страницу обзор ожидается.)

О квантовых газах

(все про них сдалека)

критерии выбора моделей для физической задачи (???)

важно очень понимать, почему мы используем ту или иную модель.
тут все про это.
(вообще не тот уровень для этого)

обзор методов для решения моделей

когда какие методы применять?
преобразование Боголюбова выделю позже!

A.3.4 Statistical Physics in Solid State Physics

(тут тоже это полезно знать, хотя подробнее в записи про твердое тело.)

обзор твердотельных моделей

там сперва есть простые, потом идут сложные со всякими (лл статиз 2)

A.3.5 What to Discuss About Statistical Physics in Free Time?

(????)

Лучшие идейные вопросы о проверке знаний по статфизу

Другие неплохие идейные вопросы о проверке знаний по статфизу

В каких размерностях возможен магнетизм?

(??)

Лучшие экзаменационные вопросы о проверке знаний по статфизу, требующие записей

A.3.6 Overview of Applications

фокусируемся на моделях и выделяем задачи

так начинаем тренироваться

много моделей именно твердотельные, важно не путать их с фундаментальными статистическими

можно применять статфиз к твердому телу, а можно и изучать в общем случае модели. чисто твердотельное - отдельная запись, важное следствие статистической физики.

A.4 Acknowledgements

Currently, no one except me has worked on the sections of this note (with the exception of sections taken from books).

A.5 Literature

A.5.1 Main literature

Basic methodological literature

[1] David Tong Statistical Physics
190 pages of good lectures, it seems like everything you need to know for the first pass of the statistical analysis, the Ising model is also disassembled and an introduction to professional statistical analysis is given, so it's definitely better to start reading it.

[2] David Tong Statistical Field Theory
144 pages of probably good theory, a lot of interesting models have been written, and I'll have a lot of it in my notes on additional topics.

[3] Mehran Kardar Statistical Physics of Particles
It's a very cool book, where a lot of things are sorted out. There are also tasks and there is a file with their solutions, so this is a great task book.

[4] Kardar M. Statistical Physics of Fields
Очень крутая, известная книга, где очень многое разобрано, идеальная для введения в теорфиз. Там же есть задачи и есть файл с их решениями, так что это отличный задачник.

[5] Zhou K. Lecture Notes on Statistical Field Theory
The essence is written compactly here, which is very cool and useful to start with!But maybe on needs to read Kardar and Tong to understand this.

[6] Левитов Шитов функции Грина
Много отличных интересных задач, одна из важнейших книг для понимания физики твердого тела.

Основные профессиональные книги

[7] Ландау Л.Д. Лифшиц Е. М. Статистическая механика ч. 1
Хорошая книга, где точно много всего, точно важно прорабаотать ее, но я как-то так и не дошел, есть много методичек и других более компактных и современных изложений того же.

[8] Thermodynamics: An Advanced Course with Problems and Solutions Kubo, R.
Уверен, что тут есть прекрасные задачи, просто в данной записи нет фокуса внимания на термодинамику, а другие тоже хорошие задачники уже добавлены и уже изучались.

[9] Pathria, R.K. and Beale, P.D. Statistical Mechanics
Очень подробная, большая и хорошая книга. Я смотрел 3е издание там 730 страниц, но в 21-м году у них 4е появилось, в нем на 30 страниц больше. Также гуглятся решения

задач. Вообще, ощущается, что это лучшая книга по статфизу, приведены ответы на многие вопросы, которые я раньше задавал, но не было времени про них думать.

Задачники по статфизу

[10] (КР) Кондратьев А. С., Райгородский П. А. Задачи по термодинамике, статистической физике и кинетической теории. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 256 с
Очень хороший задачник, где много подробного решения задач. Немного имеется опечаток.

Ю.М. Белоусов, С.Н. Бурмистров, А.И. Тернов Задачи по теоретической физике Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2013. 584 с.
Типичный задачник, из которого часто задачи и прорешиваются, прежде чем перейти к специализирующимся задачникам.

(КРом) Кондратьев А. С. Романов В.П. Задачи по статистической физике
Много тоже задач есть, которые не включены в задачник Кондратьева 2007го года, так что в планах просмотреть

Г.Л.Коткин, Е.Г.Образовский "Задачи по статистической физике", - Новосибирск, 2007.
Тоже вроде хороший задачник, когда-то посмотрю, открывал вроде, но не до него было.

П. Ландсберг (ред.) "Задачи по термодинамике и статистической физике с решениями", - М.:Мир, 1974.
ПТФ рекомендует, не открывал, тоже мб полезная будет.

A.5.2 Additional literature

Другая обучающая и методическая литература

David Tong: Lectures on Kinetics
Тоже полезные лекции, примерно 100 страниц, все-таки по в его лекциях по статфизу некоторых тем не хватает. Особой настоящей кинетики там нет, так что это тоже можно считать статфизом.

Masatsugu Sei Suzuki Lecture Notes on Statistical Thermodynamics https://bingweb.binghamton.edu/~suzuki/ThermoStat.html
Великолепные лекции по самым разным темам, а также приведены коды Вольфрама. Очень много задач решено, сам я бы очень много времени на них потратил. Очень полезный сайт.ц

[11] Kubo, R. Statistical Mechanics: An Advanced Course with Problems and Solutions
Великая книга, которую ни в коем случае не стоит лениться открывать, если появилась потребность в литературе. Очень мне помогла с задачей одной. Очень полезная!

[12] Пухов А. А. Лекции по статистической физике.
Хорошая методичка, где много крутых идей и методов показаны, Пухов попытался указать в ней крутые методы быстрого анализа типичных вопросов статфиза, так что этот профессионализм виден в этих лекциях и есть, чему там учиться. Минус книги в том, что слишком все сжато, многие темы плохо раскрыты, а некоторые утверждения неверные. Так что есть, чему поучиться, но она не может быть основным учебником. Также Пухов - конченый мудак.

Moritz Helias Lecture notes: Statistical physics 2018
Лекции из Ахена про всякие сложные темы. Выглядят крутыми, содержательными, много диаграмм. Отдельный курс, месяц примерно изучать только их нужно.

Г. А. Миронова Н. Н. Брандт А. М. Салецкий Молекулярная физика и термодинамика в вопросах и задачах

Приятная методичка, где понятные решения. Вряд ли есть на английском, но кто знает русский - приятно почитать будет решения типичных задач.

I. Burmistrov, A. Lunkin Lecture Notes on Statistical Mechanics, 2024

New lectures with a brief summary of may topics and many solved problems. Fundamentals are not discussed nearly at all, but still, it is a good idea to think about it for a one week.

[13] Максимов Михеенков Полищук Лекции по статфизу

Лекции на физтехе от профессионалов. Плюсы - что раскрыто много тем, много крутых идей,минусы - что вариант очень сырой, много опечаток и сомнительной информации, так что по сути написано ужасно и начинать нужно точно с другой книги, а про то, что тут говориться, лучше подумать, когда уже усвоишь темы.

[**?**] Глазков Видеолекции и методички МФТИ по твердому телу

Очень хорошие и важные лекции для изучения физики твердого тела, многие темы статфиза там тоже есть. Ссылка. Основные для ввода в физику твердого тела, ну а для статфиза - просто пара тоже тем раскрыта неплохо. Раз прочитать их всем полезно, даже тем, кто все знает, вспомнить разные очень известные профессионалам темы.

Ю.М. Белоусов ЛЕКЦИИ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ для студентов 1 курса магистратуры, 2017

62 страницы простой типичной теории, если статфиз усвоен, то дело максимум 2 часов - понять или вспомнить то, что там сказано. Если не усвоен, то стоит того 1 день посидеть на ней, быстро все и доучится.

[14] Brian Cowan On the Chemical Potential of Ideal Fermi and Bose Gases

Хороший сборник формул и небольших графиков. Предполгается, что все студенты это должны знать, но на самом деле это все продумывать очень бы заняло много времени. А тут вот все хоршо и обсуждено.

[15] Huang, K. Statistical Mechanics, 2nd Ed

Еще одна хорошая книга с изложением типичных тем, нетипичных тем в ней не заметил. Если хотите повторять статфиз и хочется посмотреть аналогичное изложение, а не по привычным книгам - можно именно её и почитать. А тем, кто не проходил статфиз - можно месяца 3 только её и изучать.

Корявов В. П. Методы решения задач в общем курсе физики. Термодинамика и молекулярная физика

Большая помощь к сборнику Овчинкина, очень много всего там указано и разобрано, десятки часов еще на нем проведу. Просто, имея западные книги, в нем рыться не очень хочется.

П. Базаров, Э. В. Геворкян, П. Н. Николаев Задачи по термодинамике и статистической физике

Еще один задачник с кучей интересных задач. Тоже многому можно научиться, просто более популярных книг итак очень много.

Жукарев Матвеев Петерсои Задачи повышенной сложности в курсе общей физики: Учебное пособие. 2-е изд., испр. / Под общей ред. А. Н. Матвеева. — М.: Эдиториал УРСС, 2001. — 192 с.

Шикарные задачи по термодинамике, обязательно прорешаю их когда-то!Их не так много там, они не такие важные, однако, они стоящие и очень интересные.

Белавин А.А., Кулаков А. Г., Усманов Р.А. Лекции по теоретической физике

Много про модель Изинга и вершинные модели написано, скорее всего она очень полезная, особенно тем, кто теорфизом будет заниматься, но лучше начать с более понятных.

Большие книги по типичной статистической физике

Sabir Sachdev Quantum Phase Transitions (2 Edition)
Большая книга, где много всего про спиновые модели и всякую специфику. Очень много информации про очень многие модели. Но так изучать её в первые года 3 исследовниях в статфизе точно нет смысла, это скорее хороший справочник.

[16] Леонтович, М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика
Кроме основ обсуждаются многие нетривиальные модели, есть вероятность, что описание некоторых теор. моделей, который в других мест нет, там будет. Книга, несмоненно, мастера статистической физики.

[17] Румер Рывкин Статистическая физика и термодинамика
Большая хорошая книга, но с многими не самыми актуальными темами, ее лучше или как справочник использовать по потребности, ну или только после прорешивания всех задач начать проходить главу за главой.

Shilling G. Statistical physics in examples
Когда-то хотел посмотреть ее, пока не дошел. Скорее всего просто еще одна хорошая книга.

[18] Kleinert, Hagen and Schulte-Frohlinde, Verena Critical Properties of ϕ^4-theories
Много КТП, многому в плане полевого статфиза скорее всего тоже можно будет научиться.

[19] Kittel, C. and Kroemer, H. Thermal Physics
Тоже полезная книга с многими типичными темами, графиков в ней больше, чем в типичной книге для теоретиков. Чего-то особо полезного в ней не увидел, есть более полезные книги, но эта тоже из числа хороших.

Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика . Том 1. Теория равновесных систем
Очень подробно изложены основы, очень многому можно научиться, однако, и без них можно научиться очень многому, просто забив на всё из нее и начав решать задачи.

Квасников И.А. Теория равновесных систем. Том 2. Статистическая физика
Очень подробно изложены основы, очень многому можно научиться, однако, и без них можно научиться очень многому, просто забив на всё из нее и начав решать задачи.

Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Том 3. Теория неравновесных систем
Наверное, большая теория особых методов, если буду думать про основы кинетики, то будет полезна.

[20] Callen, Herbert B Thermodynamics and an introduction to thermostatistics; 2nd ed.
Обсуждается углубленно много интересных вопросов и даются задачи, которые не очень даже и понятно, как решать. Есть темы, о которых можно много подумать. Решения задач в интернете в сборнике тоже находятся (хотя, возможно, не всех). Потом планирую подумать про его темы, если будет время свободное.

Книги и основные статьи по спиновым моделями и критическим явлениям

(статей о таких моделях очень много. Я только существаование около сотни, в каждой - какая-то своя особенность обсуждается. Предполагаю, что их десятки тысяч. Поэтому пока что не знаю, какую самую основную указывать тут, пока об этом всем - в отдельных записях. Потом уже сюда самую полезную литературу допишу.)

[21] Takahashi, Minoru Thermodynamics of One-Dimensional Solvable Models
A great book, which teaches a lot about spin models, though not all is explained well. Still, it is much more useful than many articles about specific spin models. В 2024 году доступна была (после долгого поиска) через сайт https://www.zlibrary.to.

[22] L.J. de Jongh, A.R. Miedema Experiments on simple magnetic model systems
260 страниц графиков и списка веществ, для которых работают спиновые модели. Полезно тем, что в начале есть сравнения моделей на графиках, а в остальном - отличный справочник и энциклопедия. Из неё я и брал пару графиков себе. Возможно, когда-то отдельные в дополнениях сделаю разделы, чтобы были конкретные примеры.

[23] Franchini, Fabio An Introduction to Integrable Techniques for One-Dimensional Quantum Systems
Верю, что тоже хорошая книга, но не особо про нее думал, полистал - пока для моих задач не нужна была.

[24] Elliott Lieb and Theodore Schultz and Daniel Mattis Two soluble models of an antiferromagnetic chain
Одна из самых известных статей статистической физике. Также она известна своей сложностью. Иногда может возникнуть потребность все-таки дочитать, как же там они решили эту модель? В прочем, читать её не рекомендую, для понимания их методов вряд ли пары недель хватит, при этом не все вопросы в этой статье раскрыты.

Книги по статистической физике конденсированных сред

[25] Abrikosov, A.A. and Gorkov, L.P. and Dzyaloshinski, I.E. and Silverman, R.A. Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics
очень известная книга, которую потом добавлю. пока просто не вышел на эти вопросы, но позже обязательно выйду.

[26] Ландау Л.Д. Лифшиц Е. М. Статистическая механика ч. 2
Много по идее методов там тоже рассказано, пока не до них, но когда-то точно посижу, когда с более простой литературой разберусь.

[27] Lattice Sums Then and Now Borwein, J.M., Glasser, M.L., McPhedran, R.C., Wan, J.G., Zucker, I.J.
A very big book about lattice sums. Unfortunately, no free access to it. В прочем, редко когда эти методы нужны.

G. D. Mahan Many-Particle Physics, Plenum (1990).
Действительно хорошая книга по типичным методам конд. сред. Просто не до неё, итак полно теории, думаю, разумно вспомнить ее, если только есть потребность. Возможно, для понимания спиновых моделей она тоже полезной будет. Also, Chalker recommends it: “A very detailed treatment of Green function techniques in many body theory”.

Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 4: Квантовая статистика: Учебное пособие. М.: КомКнига, 2005. — 352 с. В 4-х т. (Классический университетский учебник.) ISBN 5-484-00135-8
Куча всякой углубленной теории, которую минимум месяц можно изучать, даже имея пройденным вузовский курс по конд средам и статфизу. Очень много всего, при этом не уверен, что темы важные, потому что в других книгах по конд. срадам тоже куча всего, и другого. Но, возможно, она когда-то может быть очень полезной.

[28] Боголюбов Н Н избранные труды по статистической физике
Интересная очень книга с многими дополнениями, надеюсь, выйду до нее, сперва основы квантовой механики собрать нужно, а также типичными методами овладеть.

А.А.Абрикосов Основы теории металлов
Большая книга с очень многими свойствами металлов, про которые даже не догадажешься, не открывав её.

Книги и важные статьи про методы симуляций и численные решения

Richard Fitzpatrick Computational Physics: An introductory course https://farside.ph.utexas.edu/teaching/329/lectures/
В конце есть про моделирование Изинга, полезно.

Книги и статьи про разные специфические модели и методы

[29] Bailey, David and Borwein, Jonathan (Jon) and Kapoor, Vishaal and Weisstein, Eric Ten Problems in Experimental Mathematics
Genius article with examples of evaluation of sums.

Geoffrey Grimmett The Random-Cluster Model
Маес рассказывал про эти модели. Чисто 1 месяц просидеть в этих теориях перколяций и каких-то явлений. Мне еще 2 месяца статфиз тренировать, чтобы всерьез мог заняться этими моделями.

[30] D J Amit and Y Y Goldschmidt and S Grinstein Renormalisation group analysis of the phase transition in the 2D Coulomb gas, Sine-Gordon theory and XY-model
Прекрасная статья, где многое получено для разных моделей. Однако, методы очень профессиональные, и тем, кто не сидел отдельно на ренормгруппе недели 2 будет ничего не понятно.

[31] D. Baumann Cosmology Part III Mathematical Tripos (Cambridge University)
Книга по космологии, но там есть раздел с температурным описанием Вселенной и там очень нетривиальные формулы и хорошее обсуждение таких моделей.

[32] Linton, C. Lattice Sums for the Helmholtz Equation
Very good article with very good formulas of lattice sums.

[33] Physics 217bc: The Standard Model - Cosmology.
Там 4-я и 5-я лекция про статфизные модели в космологии, очень хорошо написаны, есть, чему поучиться. Да и весь курс хороший, но он больше не по статфизу.
Максимов Полищук Элементы теории кинетики твердых тел
много интересных явлений там представлено, и это такой прикладной статфиз, так что добавлю позже и сюда.

[34] J. Ricardo G. Mendonca Monte Carlo investigation of the critical behavior of Stavskaya's probabilistic cellular automaton
Одна из немногих статей про модель Ставской, есть надежда, что там можно понять, что за она?

[35] В В Козлов Ансамбли гиббса и неравновесная статистическая механика
Излагаются углубленные принципы построения статистической физики, используется много теории меры. Пока похоже на просто специфику, которая никогда не была нужна.

M. L. Mehta, Random Matrices, Academic Press (1991).
Lunkin wrote that this is a good book about random matrices. I am assured that it is so.

Небольшие статьи про спиновые модели

(их полно, можно хоть 100 страниц написать с этими ссылками, когда-то поизучаю)

[36] Walsh, Flynn and Asta, Mark and Wang, Lin-Wang Realistic magnetic thermodynamics by local quantization of a semiclassical Heisenberg model
Статья с графиками и симуляциями про модель Гейзенберга. Интересные простые результаты, по идее что-то похожее и следует ожидать. Тем не менее, тем, кто мало работал со спиновыми моделями, вообще не очевидно, что они такие, поэтому есть, о чем подумать.

[37] Körmann, F. and Dick, A. and Hickel, T. and Neugebauer, J. Rescaled Monte Carlo approach for magnetic systems: Ab initio thermodynamics of bcc iron

Еще одна статья, где представлены разные графики симуляции простых спиновых моедлей.

[38] Dyson, Freeman J. General Theory of Spin-Wave Interactions

Очень известная статья очень известного ученого. Верю, что там что-то содержательное.

M. Gaudinf Thermodynamics of the Heisenberg-Ising Ring for $\Delta > 1$

I don't know what is Heisenberg-Ising Ring, maybe another special spin model, so if I need I'll look again to this article. Maybe this model was analyzed and then it was not interesting anymore?

Литература по случайным процессам, кинетике

1. Леви П. Стохастические процессы и броуновское движение. Москва: Наука, 1972. 376 с.

Взял из методички про распределение Хольцмарка, скорее всего инетерсная кинга.

2. Золотарев В.М. Одномерные устойчивые распределения. Москва: Наука, 1983. 304 с.

Взял из методички про распределение Хольцмарка, скорее всего инетерсная кинга.

3. Чанлрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. Москва: ИЛ, 1947. 169 с.

Взял из методички про распределение Хольцмарка, скорее всего инетерсная кинга.

4. Альвен Г., Фельтхаммар К.-Г. Космическая электродинамика. Основные принципы. Москва: Мир, 1967. 260 с.

Взял из методички про распределение Хольцмарка, скорее всего инетерсная кинга.

5. Паркер Е.Н. Динамические процессы в межпланетной среде. Москва: Мир, 1965. 362 с

Взял из методички про распределение Хольцмарка, скорее всего инетерсная кинга.

Литература по основам физики в помощь

Сивухин Термодинамика и молекулярная физика

помню, чуть что - добавлю много куда. в принципе, больше это к термачу, но и сюда тоже многое добавится.

Chesnokov газовая динамика в задачах

крутая книга про газовую динамику, чуть что - её и открою. пока что просто не до нее еще, сделаю основное и будет время - порешаю тоже, связь с гидродинамикой пропишу.

[39] Ландау Кинетика

Если возникают вопросы про неравновесную статистическую физику, то некоторые могут быть отвечены в этой книге. Пока особо ими не занимался, обычные задачи сперва решить нужно.

Литература по основам математики в помощь

то есть то, что в дополнениях у меня прописано, ну и применяется много где.

зайцев, михайлова - метод вторичного квантования для систем многих частиц.

важная книга, потому что без вторичного квантования многие разделы приложений статистической физики просто закрыты и всё.

(отдельно это прописываю и разберусь!!!)

A.6 Overview of the Note

описание записи в целом

описание структуры статистической физики

есть теоретический статфиз, где доказываем формулы.
где куча выкладок, теорем и вариантов описания.
есть именно используемый статфиз, где даются простые рецепты, что как считать, и для каждой конкретной модели считаешь по рецептам разные величины.
есть тупо модели, например ферми и бозе газы со всеми свойствами.
...
есть приложения теоретических моделей, по большей части к твердому телу, например... всякие магнетизмы, все это. ....
и еще мног другого
....

первая часть про основы статистической физики

Здесь в отличие от других записей сразу прорабатываются основы как нужно.
потому что в этом нет особенно проблем.
например, в квантовой физике это не так, там чтобы думать про основы неплохо общее представление всего иметь.
тут - можно заложить на самом деле строгие основы, потому что все следствия напрямую из них.
ну и часть будет большая, однако тем не менее, она принципиально важная и не лень потратить лишних 100 страниц на нее.

вторая часть

приложения

какие вообще приложения я разбирал?

A.7 Riddles and Topics of SF for Different Situations

(сбалансирую потом по интересности)

A.7.1 Riddles about Interesting Models

(интересные задачи)

A.7.2 Statistical Physics in Everyday Life

(простые задачи, про которые многие задумывались, которые решает статфиз)

A.7.3 Riddles about Constructing Statistical Physics

почему статистическая физика работает

казалось бы, считаешь там свои состояния, и что?
почему от этого есть польза?

A.8 History of statistical physics in a nutshell

(что-то мб пропишу когда-то)

B Useful Mathematics and Programming

(??? I'll write it later)

B.1 Typical Mathematics for Statistical Physics

B.1.1 Integrals and Special Functions by Rumer-Ryvkin

А. Якобианы (функциональные определители)

Рассмотрим на плоскости переменных (x, y) два семейства прямых: ξ-семейство ($\xi =$ const) и η-семейство ($\eta =$ const), где ξ и η определяются уравнениями

$$\xi = \tilde{A}x + \tilde{B}y, \quad \eta = \tilde{C}x + \tilde{D}y$$

(рис, 81, а). Наоборот, на плоскости перемениых (ξ, η) мы имеем два семейства прямых $x =$ const и $y =$ const (рис. 81,), где x н y находятся из уравнений (А.1)

$$x = A\xi + B\eta, \quad y = C\xi + D\eta$$

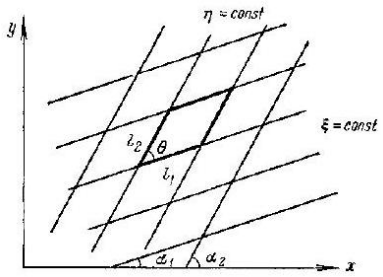
и матрица $\left|\begin{array}{c} AB \\ CD \end{array}\right|$ является матрицей, обратной $\left|\begin{array}{c} X\tilde{B} \\ \tilde{c}\tilde{D} \end{array}\right|$.

Найдем площадь параллелограмма, образованного при пересечении двух прямых?-семейства:

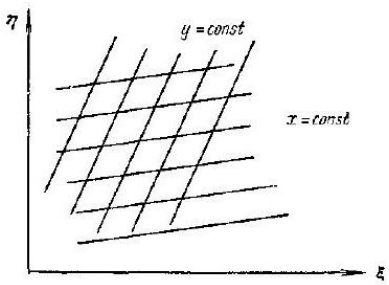
$$\tilde{A}x + \tilde{B}y = \xi \quad \text{и}$$
$$\tilde{A}x + \tilde{B}y = \xi + \Delta\xi$$

с двумя прямыми η-семейства

$$\tilde{C}x + \tilde{D}y = \eta \quad \text{и}$$
$$\tilde{C}x + \tilde{D}y = \eta + \Delta\eta$$



а)



8.
Рис. 81.
(выделен на рнс. 81, α жирной линией). Нмеем

$\Delta\sigma = l_1 l_2 |\sin\theta| = l_1 l_2 |\sin(\alpha_1 - \alpha_2)| = l_1 l_2 |\sin\alpha_1 \cos\alpha_2 - \cos\alpha_1 \sin\alpha_2)|$. Tak как

$$l_2 \sin\alpha_2 = \Delta y_\xi, \quad l_2 \cos\alpha_2 = \Delta x_5, \quad l_1 \sin\alpha_1 = \Delta y_\eta, \quad l_1 \cos\alpha_1 = \Delta x_n$$

(индексы ξ и η означают, как обычно, постоянство ξ и η соответственно), то из (A.2) пол учим

$$\Delta\sigma = |\Delta x_\xi \Delta y_\eta - \Delta x_\eta \Delta y_\xi| = |AD - BC| \Delta\xi\Delta\eta = \left| \begin{array}{cc} A & B \\ C & D \end{array} \right| \Delta\xi\Delta\eta.$$

Пусть теперь иа плоскости переменных (x, y) заданы две системы кривых с помощью уравнений $\xi = \text{const}$, $\eta = \text{const}$ (рис. 82), где

$$\xi = \xi(x, y). \quad \eta = \eta(x, y),$$

и, обратно, на плоскости (ξ, η) заданы кривые $x = \text{const}$, $y = \text{const}$, где $x(\xi, \eta), y(\xi, \eta)$ - функции, обратные функциям (A.4)

$$x = x(\xi, \eta), \quad y = y(\xi, \eta).$$

Будем при этом считать соответствие между парами $(x, y), (\xi, \eta)$ взаимно одиозначным - каждой точке (x, y)-плоскости соответст-

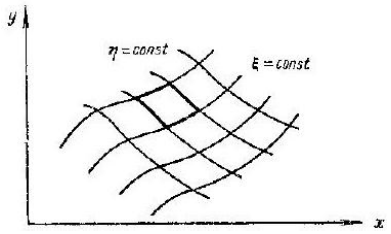


Рис. 82. вует одна и только одна точка (ξ, η)-плоскости (это значит, что кривые $\xi = \text{const}$ не пересекаются друг с другом, кривые $\eta = \text{const}$ также не пересекаются друг с другом и каждая кривая?-семейства пересекается с каждой кривой эта-семейства в одной и тонько одной точке). Тогда из (A.4a) находтм (с точностью до малых первого порядка) линейное (локальное) соотношение между дифференциалами велнчин x, y, ξ, η:

$$ax = \frac{\partial x(\xi,\eta)}{\partial\xi} d\xi + \frac{\partial x(\xi,\eta)}{\partial\eta} d\eta,$$
$$dy = \frac{\partial y(\xi,\eta)}{\partial\xi} d\xi + \frac{\partial y(\xi,\eta)}{\partial\eta} d\eta.$$

Мы видим, что площадь бесконечно малого параллелограмма, образованиого пересечением кривых
с кривымн

$$\xi(x, y) = \xi, \quad \xi(x, y) = \xi + d\xi$$
$$\eta(x, y) = \eta, \quad \eta(x, y) = \eta + d\eta,$$

может быть найдена по формуле (A.3), если заменить коэффициенты A, B, C, D иа $\partial x/\partial\xi, \partial x/\partial\eta, \partial y/\partial\xi, \partial y/\partial\eta$ соответственно. Мы прнходим тогда к понятию функционального определителя (якобнана) для двух переменных, который обозначим буквой D:

$$D = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial x}{\partial\xi} & \frac{\partial x}{\partial\eta} \\ \frac{\partial y}{\partial\xi} & \frac{\partial y}{\partial\eta} \end{array} \right| = \frac{\partial x}{\partial\xi}\frac{\partial y}{\partial\eta} - \frac{\partial x}{\partial\eta}\frac{\partial y}{\partial\xi}.$$

Геометрический его смысл заключается в том, что абсолютная велнчина D дает коэффициент нзменения элемеитарной площади при переходе от (x, y)-плоскости к (ξ, η)-плоскости: элементарная площадь $dxdy$ переходнт в

$$d\sigma = |D| d\xi d\eta.$$

Отметим иекоторые важные свойства якобианов:
1)

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(\xi,\eta)} = -\frac{\partial(y,x)}{\partial(\xi,\eta)} = -\frac{\partial(x,y)}{\partial(\eta,\xi)}.$$

2) Теорема умножения якобианов

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)} = \frac{\partial(x,y)}{\partial(\xi,\eta)} \frac{\partial(\xi,\eta)}{\partial(u,v)}.$$

Теорема следует нз известных формул дифференцнального исчисления

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \ddot{u}}\right)_v = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_n \left(\frac{\partial \xi}{\partial u}\right)_v + \left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)_5 \left(\frac{\partial \eta}{\partial u}\right)_v,$$
$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta \left(\frac{\partial \xi}{\partial v}\right)_u + \left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)_\varepsilon \left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_u$$

и аиалогично для производных $(\partial y/\partial u)_v, (\partial y/\partial \tau)_u$.

Подставив эти выражения в правую часть (А.9), получим тождество. Нз (А.9) вытекает, в частности, выражение для обратного якобиана. Положнв $u \equiv x, v \equiv y$, нмеем

$$\frac{\partial(\xi,\eta)}{\partial(x,y)} = \frac{1}{\frac{\partial(x,y)}{\partial(\xi,\eta)}}$$

4. Положим $y \equiv \eta$. Тогда $\left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)_\eta = 0, \quad \left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)_\xi = 1,$

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(\xi,y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\theta$$

ч аналогично

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(x,\eta)} = \left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)_x.$$

Поведение якобиаиа преобразования $(x,y) \to (\xi,\eta)$ на плоскости переменных (x,y) (или (ξ,η)) имеет непосредственное огношение к вопросу о свойствах однозначности ґли неоднозначности соответствия между точками (x,y)-и (ξ,η)-плоскостей. Этот вопрос имеет первостепенное значение в термодинамике в связи с широким использованием в ней геопетрических образов (точки, линии, площади и т. д.) на плоскостях $(P,V),(T,S),(T,V),(T,P)$ и т. пг.

Нмеет место следующая важная теорема: если в точке (x_0,y_0) плоскости (x,y) (которой соответствует точка (ξ_0,η_0) гллоскости (ξ,η)) якобианы $\frac{\partial(\xi,\eta)}{\partial(x,y)}$ и $\frac{\partial(x,y)}{\partial(\xi,\eta)}$ отлнчны от нуля, то существует взанмно однозиачное соответствие между точками некоторой малой окрестности точки (x_0,y_0) и точками соответствующей малой окрестности точки (ξ_0,η_0). Каждой точке первой об.тасти соответствует одна и только одна точка второй области и обратно. Эта теорема является простым следствием известной теоремы Крамера алгебры линейных уравнений. Система уравнений $(A.5)$ имеет при условии $\frac{\partial(x,y)}{\partial(\xi,\eta)} \neq 0$ одно определенное решение относительно неизвестных $d\xi, d\eta$ (при заданиых dx, dy). Это зиачит, что определенному перемещению на плоскости (x,y) (в окрестности точки (x_0,y_0)) соответствует одно определенное перемещение на плоскости (ξ,η) (в окрестности точки (ξ_0,η_0)). В частности, при $dx = 0, dy = 0$ система (А.5) имеет единственное решение $d\xi = 0, d\eta = 0$.

То же самое можно утверждать для системы, обратной (А.5), если якобиан $\frac{\partial(\xi,\eta)}{\partial(x,y)}$ отличен от нуля в точке ξ_0, η_0.

Изложенная теорема имеет локальный характер, но если $\frac{\partial(x,y)}{\partial(\xi,\eta)}$ и $\frac{\partial(\xi,\eta)}{\partial(x,y)}$ отличны от иуля по всей плоскости переменных x, y и ξ, η, то существует взаимно однозначное соответствие между точками малых окрестностей любых точек этих плоскостей. Для того чтобы сделать вывод о том, что существует взаимно однозначное соответствие конечных (не бесконечно мальх) областей (x, y) - и (ξ, η)-плоскостей, требуются некоторые дополнительные условия, в обсуждение которых мы не вдаемся, но будем считать, что в термодинамике они почтн всегда (с крайне редкими исключениями) выполнены.

B. Формула Стирлинга

Формула Стирлиига дает приближенное значение для $N!$ прн большіих N. Мы имеем

$$\ln N1 = \sum_{n=1}^{N} \ln n_{i^*}$$

Оценим эту сумму для $N \geqslant 1$. Рассмотрим график функции $y = \ln x$(рис. 83).

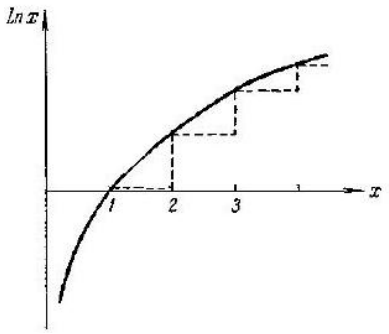


Рис. 83.

Сумма (B.1) есть площадь, ограниченная пунктирной ломаной и осью абсцисс. Для оценки этой площади заменим ломаную линию непрерывной кривой. Тогда площадь, ограниченная этой кривой и осью x, выражается интегралом, и можно приближенно записать

$$\ln N! \approx \int_1^N \ln x dx = x(\ln x - 1)|_1^N = N \ln N - N + 1.$$

Эта формула справедлива при больших N, когда ломаґая линия аппроксимируется непрерывной кривой с хорошей точностью. При $N \geqslant 1$ единицей можно пренебречь, и имеем

$$\ln N! = N \ln N - N,$$

или

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N.$$

Более точный вывод, который приводится в математической литературе, дает результат, отличающийся от (B.3) множителем $\sqrt{2\pi N}$:

$$N! = \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N.$$

Однако в выражении для $\ln N!$ это приводит к появлению слагаемого $\frac{1}{2}\ln(2\pi N)$, существеино меньшего, чем первое, и мы будем им пренебрегать.

C. Метод Лагранжа отыскания условного экстремума

Рассмотрим задачу об отыскании экстремума функции $f(N_1, N_2, ..., N_m)$ при некоторых дополнительных условиях, наложенных на переменные $N_1, N_2, ..., N_m$, т. е. задачу на условный экстремум. Напомним, что отыскание экстремума функции $f(N_1, N_2, ..., N_m)$ ири некоторых устовиях

$$\varphi_i(N_1, N_2, ..., N_m) = 0, \quad n < m; \quad i = 1, 2, ..., n,$$

может быть осуществлено с помощью способа множителей Лагранжа, сущность которого сводится к следующему. При наличии n условий (С.1) только $(m-n)$ величин N_i являются независимымн, а остальные n могут быть найдены из условий (С.1). Мы можем без нарушения общности считать зависимыми, например, $N_1, ..., N_n$. Составим первые дифференциалы функций $f(N_1, ..., N_m)$ и $\varphi_i(N_1, ..., N_m)$. В точке экстремума имеем

$$df = \sum_{k=1}^{m} \frac{\partial f}{\partial N_k} dN_k = 0$$

и в силу условий (С.1)

$$d\varphi_i = \sum_{k=1}^{m} \frac{\partial \varphi_i}{\partial N_k} dN_k = 0$$

Умножим каждое из соотношеиий (С.3) на произвольиые пока множители λ_i и вычтем из (С.2). Получим

$$d\left(f - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \varphi_i\right) = \sum_{k=1}^{m} \left[\frac{\partial f}{\partial N_k} - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial N_k}\right] dN_k = 0$$

Подберем теперь числа λ_i так, чтобы обратились в нуль коэффнциенты при n зависнмых диффереицналах, т. е. из условий

$$\frac{\partial f}{\partial N_k} - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial N_k} = 0, \quad k = 1, 2, ..., n.$$

Так как остальные $N_k (k = n+1, n+2, ..., m)$ являются независимыми, то коэффициенты при ннх в выражении (С.4) также должны обращаться в нуль, и мы имеем

$$\frac{\partial i}{\partial N_k} - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial N_k} = 0$$

при любом k от единицы до m.

Таким образом, нахожденте условного экстремума $f(N_i)$ при условиях (С.1) сводится к нахождеиию безусловного экстремума функции $\left(f - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \varphi_i\right)$. Для иахождеиия $n+m$ неизвестных (m координат точки экстремума $N_1^0, N_2^{(01}, ..., N_m'^0$ и n множителей Лагранжа $\lambda_1, ..., \lambda_n$) имеем столько же уравнений: m уравнений (С.5) н n условнй (С.1).

D. Интегралы d_n

Рассмотрим ннтетрал вида

$$J_n = \int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx_1$$

где n - целое неотрицательное число. С помощью подстановки $y = \alpha x^2$ этот ннтеграл приводится к виду

$$J_n = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int\limits_0^\infty e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right).$$

При четных значениях n, когда $n = 2m$, имеем

$$J_{2m} = \frac{(2m-1)!!}{2^{m+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2m+1}}}$$

и при нечетных n, когда $n = 2m+1$,

$$J_{2m+i} = \frac{m!}{2\alpha^{m+1}}.$$

Интеграл $J'_n = \int\limits_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx$ равен иулю при нечетном n и равен $2J_n$ при четном n.

E. Интегралы K_n и K'_n

Вычислим ннтеграл внда $K_n = \int\limits_0^\infty \frac{x^n dx}{e^x - 1}$, где $n > 0$ - целое или полуцелое чнсло. Имеем Откуда

$$(e^x - 1)^{-1} = e^{-x}\left(1 - e^{-x}\right)^{-1} = \sum_{t=0}^{\infty} e^{-(l+1)x},$$

$$\begin{aligned} K_n &= \int\limits_0^\infty \sum_{t=0}^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx = \sum_{t=0}^{\infty} \int\limits_0^\infty x^n e^{-(l+1)x} dx = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (t+1)^{-n-1} \int\limits_0^\infty e^{-t} t^n dt = \Gamma(n+1) \sum_{l=0}^{\infty} (l+1)^{-n-1} = \\ &= \Gamma(n+1)\zeta(n+1), \end{aligned}$$

где $\zeta(x) = \sum_{i=1}^{\infty} t^{-x}$, ζ - функция Римана.
В частности, имеем:

$$n = 3, \quad K_3 = \int\limits_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \Gamma(4)5(4).$$

Но $\Gamma(4) = 3$!и $\zeta(4) = \pi^4/90$ (см., например, [20]), следовательно,

$$K_3 = \frac{\pi^4}{15}.$$

2.

$$n = \frac{1}{2}, \quad K_{1/2} = \int\limits_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right).$$

Но $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ и $\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612$ (см., например, [21]). Отсюда

$$K_{1/2} = 2,33.$$

$$3)\ n = \frac{3}{2}, K_{3/2} = \int\limits_0^\infty \frac{x^{8/a}dx}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\zeta\left(\frac{5}{2}\right).$$

Юмеем $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$ и $\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,341$. Отсюда

$$K_{z/2} = 1,78.$$

Найдем также ннтегралы вида
Имеем

$$K_n = \int\limits_0^\infty \frac{x^n e^x dx}{(e^x - 1)^2}, n > 1.$$

$$K'_n = \sum_{l=0}^{\infty}(l+1)\int\limits_0^\infty x^n e^{-(l+1)x}dx =$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty}(l+1)^{-n}\int\limits_0^\infty e^{-t}t^n dt = \Gamma(n+1)^c(n).$$

В частности,

$$K'_{s_{s/2}} = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 3,48, \quad K'_{s/2} = \Gamma\left(\frac{7}{2}\right)\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 4,45$$

F. Дельта-функция Дирака $\delta(x)$ и ступенчатая функция $\sigma(x)$

Введем в рассмотрение функцию $\delta(x)$ (несобственную или обобщенную), определенігуо требованнями

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & \text{при} \quad x \neq 0, \\ \infty & \text{при} \quad x = 0, \end{cases}$$

$$\int\limits_a^b \delta(x)dx = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad x = 0 \in (a,b), \\ 0 & \text{при} \quad x = 0 \neq (a,b). \end{cases}$$

Точнсе говоря, функция $\delta(x)$ должна быть определена как предел той или иной непрерывной функции $\delta(x,a)$, имеющей резкий максимум при $x = 0$, с площадью, равной единице (рис. 84), когда параметр α стремится к нулю (при этом высота пика должна неограничснно возрастать, а ширина его - неограниченно убывать). Поэтому, строго говоря, δ-функция имеет смысл только под знаком интеграла, причем предельный переход $\alpha \to 0$ должен быть проведен после вычисления интеграла. Однако в подавляющем большинстве случаев обращение с дельта-функцией как с обычной функцией классического анализа не приводит ни к каким ошибкам.

Приведем несколько примеров непрерывных функций $\delta(x,a)$, переходящих в пределе $\alpha \to 0$ в δ-функцию:

$$\delta(x,\alpha) = \frac{\alpha}{\pi\left(x^2 + \alpha^2\right)} = \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{x}{\alpha}\right),$$

$$\delta(x,\alpha) = \frac{e^{x/\alpha}}{\alpha\left(e^{x/\alpha}+1\right)^2} = \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{e^{-x/\alpha}+1}\right).$$

8-функция может рассматриваться как производная разрывной σ - ступенчатой функции, определенной равенством

$$\sigma(x) = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad x > 0, \\ 0 & \text{при} \quad x < 0. \end{cases}$$

Нетрудно видеть, что пределы при $\alpha \to +0$ выражений, стояцих под знаком производных в правой части (F.3) и (F.4), дают σ-функцию

$$\lim_{\alpha \to 0} \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{x}{\alpha} = \sigma(x) - \frac{1}{2},$$
$$\lim_{\alpha \to 0} \left(\frac{1}{e^{-x/a} + 1} \right) = \sigma(x).$$

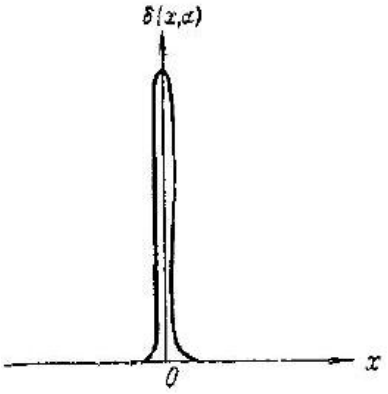


Рис. 84.

Часто пользуются также выражениями для δ-функции и σ-функции:

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos kx dk = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{ikx} dk,$$
$$\sigma(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin kx}{k} dk + \frac{1}{2},$$

которые получаются, если ввести в интегралы правой части множитель $e^{-\alpha k}$ « затем перейтт к пределу $\alpha \to 0$. Приведем без доказательства некоторые основные свойства δ-функции:

$$\delta(-x) = \delta(x).$$

2. $\int_a^b \delta(x - x') f(x) dx = \int_a^b \delta(x - x') f(x') dx =$

$$= \begin{cases} f(x) & \text{при} \quad x = x' \in (a, b), \\ 0 \quad x = x' \notin (a, b). \end{cases}$$

3.

$$\delta(\varphi(x)) = \sum_r \frac{\delta(x - x_r)}{|\varphi'(x_r)|},$$

где x_r - простые корни уравнения $\varphi(x) = 0$, лежащие в области интегрнрования. Поэтому имеем

В частности,

4.

5.

$$\int_a^b f(x)\delta(\varphi(x))dx = \sum_r \frac{f(x_r)}{|\psi'(x_r)|}.$$

6.

$$\delta(ax) = \frac{1}{a}\delta(x),$$
$$\delta\left(x^2 - a^2\right) = \frac{\delta(x-a) + \delta(x+a)}{2|a!}.$$

Аналогичным образом может быть определена как предел иекоторой непрерывной функции пронзводиая $\delta'(x)$, для которой справедливы формулы:

7. $\delta'(-x) = -\delta'(x)$,

8. $\int_a^b f(x)\delta'(x-x')\,dx =$

$$= \begin{cases} -\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x'} & \text{при} \quad x' \in (a,b), \\ 0 & \text{при} \quad x' \neq (a,b). \end{cases}$$

Понятие δ-функции может быть распространено на пространство n измерений с помощью формулы

$$\delta(x_1, x_2, ..., x_n) = \delta(x_1)\,\delta(x_2)\,...\delta(x_n),$$

после чего практические реализации δ-функцин и ее свойства легко могут быть перенесены в n-мерные пространства.

G. Интегралы L_n

Вычислим ннтеграл

$$L_n = \int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^x + 1}.$$

Разлагая $(e^x+1)^{-1}$ в ряд по степеням e^{-x}, находим

$$L_n = \sum_{i=0}^{\infty}(-1)^l \int_0^\infty x^n e^{-(l+1)x}dx = \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^n+1} \int_0^\infty e^{-t}t^n dt =$$
$$= \Gamma(n+1)\sum_{t=0}^{\infty}\frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}}.$$

Сумма ряда в (G.1) может быть выражена через ъ-функцию Римана. Для эгого прибавнм к искомой сумме и вычтем из нее такую же сумму по нечетным значениям l. Получим

$$\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(-1)^i}{(l+1)^{n+1}} = \sum_{l=0}^{\infty}\frac{1}{(l+1)^{n+1}} - 2\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{(2m+2)^{n+1}} = \zeta(n+1)\left(1-2^{-n}\right)$$

и, подставляя в (G.1), находим

$$L_n = \left(1-2^{-n}\right)\Gamma(n+1)\xi(n+1).$$

Выражение (G.2) становится неопределенным прн $n = 0(\zeta(1) = -\infty)$, но при $n = 0$ имеем

$$L_0 = \int_0^\infty \frac{dx}{e^x+1} = \int_1^\infty \frac{dy}{y(y+1)} = \ln 2.$$

При $n = 1$ и $n = 3$ находнм

$$L_1 = \frac{1}{2}\Gamma(2)\zeta(2) = \frac{\pi^3}{12}, \quad L_3 = \frac{7}{8}\Gamma(4)\xi(4) = \frac{7\pi^4}{120}.$$

Н. Интеграл M

Вычислим интеграл

$$M = \int_0^\infty \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где $f(\varepsilon)$-фермиевская функция распределения $f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$, считая $kT/\mu \& 1$. Иитегрируя по частям, получим

$$M = F(\infty)f(\infty) - F(0)f(0) - \int_0^\infty F(\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

где

$$F(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \varphi(\varepsilon) d\varepsilon$$

Во всех практически интересных случаях внеинтегральный члеи в (Н.2) равен нулю, так как $f(\infty) = 0$ и $F(0) = 0$ (более строго справедливость этого утверждения требует, чтобы функция $\varphi(\varepsilon)$ при $\varepsilon \to \infty$ не возрастала быстрее, чем $e^{\varepsilon/kT}$, а при $\varepsilon \to 0$ не возрастала быстрее, чем ε^{-1}). Считая эти условия выполненными, имеем

$$M = \int_0^\infty \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = -\int_0^\infty F(\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon.$$

Перейдем к переменной интегрирования $x = (\varepsilon - \mu)/kT$:

$$M = -\int_{-\frac{\mu}{k}}^\infty F(\mu + kTx)\frac{\partial f}{\partial x} dx.$$

Рассмотрим свойства функции $\partial f/\partial x = -e^x/\left(e^r+1\right)^2$. Легко вндеть, что эта функция, во-первых, является четной $e^{-x}/\left(e^{-x}+1\right)^2 = e^x/\left(e^x+1\right)^2$, во-вторых, быстро (как $e^{-1}x\ |$) убывает с ростом абсолютной величнны x, так что она заметно отлична от нуля только вблизи точки $x = 0(\varepsilon = \mu)$. Вследствие этого заметный вклад в нитеграл (Н.5) вносят только малые $|x|$, н мы можем разложить $F(\mu + kTx)$ в ряд по степеням x, ограиичиваясь несколькими первыми членами разложения. При этом в снлу неравенства $\mu/kT \geqslant 1$ мы можем без существенной погрешностн заменить нижний предел интегрирования на $-\infty$. Тогда получим

$$M = -\int_{-\infty}^\infty \left[F(\mu) + kTxF'(\mu) + \frac{1}{2}(kTx)^2F''(\mu) + \ldots\right]\Big]_{\partial x}^{\partial f} dx =$$

$$= F(\mu)(f(-\infty) - f(\infty)) - \frac{1}{2}(kT)^2F''(\mu)\int_{-\infty}^\infty x^2\frac{\partial f}{\partial x} dx + \ldots$$

Umeем $f(\infty) = 0, f(-\infty) = 1$. Далее, $\int\limits_{-\infty}^{\infty} x\frac{\partial f}{\partial x}dx = 0$ (в силу нечетности подынтегральной функции), н, интегрнруя по частям, находиМ

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2\frac{\partial f}{\partial x}dx = 2\int\limits_{0}^{\infty} x^2\frac{\partial f}{\partial x}dx = -4\int\limits_{0}^{\infty}\frac{xdx}{e^x+1} = -4L_1 = -\frac{\pi^2}{3}.$$

Подставляя значение $F(\varepsilon)$ из (H.3), получаем окончательно результат, который мы представим в двух формах:

$$M = \int\limits_{0}^{\infty}\varphi(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \int\limits_{0}^{\mu}\varphi(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\mu} + ...,$$

$$M = -\int\limits_{0}^{\infty}F(\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}d\varepsilon = F(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\mu} + ...$$

Если $\varphi(\varepsilon)$ есть степенная функция $\varphi(\varepsilon) = \varepsilon^n$, то формула (H.6) принимает вид

$$M_n = \int\limits_{0}^{\infty}\varepsilon^n f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{\mu^{n+1}}{n+1}\left[1 + \frac{n(n+1)\pi^2}{6}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right].$$

Формула (H.8) используется в §44, а формула (H.7) - в §70.

J. Свойства функции $\theta(x) = \sum\limits_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi n^2 x}$

Докажем справедливость функционального уравнения (41.13) для функции $\theta(x)$. Введем функцню $S(y,x)$:

$$S(y,x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi(n+y)^2 s}.$$

Как функция от y, она является периодической с периодом, равным единице, и может быть разложена в ряд Фурье

$$S(y,x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m(x)e^{2\pi imy},$$

где $a_m(x) = \int\limits_0^1 S(t,x)e^{-2\pi imt}dt = \int\limits_0^1 \sum\limits_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi(n+t)^2 x - 2\pi imt}dt$. Меняя порядок суммирования и интегрирования и домиожая подынтегральную функцию на $e^{-2\pi inm} \equiv 1$, получим

$$a_m(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty}\int\limits_0^1 e^{-\pi(n+t)^2 x - 2\pi im(n+t)}dt = \sum_{n=-\infty}^{\infty}\int\limits_n^{n+1} e^{-\pi z^2\cdot x - 2\pi imz}dz =$$

$$= \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\pi z^2 x - 2\pi imz}dz = e^{-\frac{\pi mz}{x}}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\tau x\left(z+\frac{im}{x}\right)^2}dz = \frac{e^{-\frac{\pi m^2}{x}}}{\sqrt{x}}$$

(так как $\int\limits_{-\infty+i\sigma}^{\infty+i\sigma} e^{-\alpha z^2}dz$, взятый вдоль прямой, параллельной действнтельной оси, равен $\sqrt{\frac{\pi}{a}}$). Подставляя (J.3) в (J.2), имеем

$$S(y,x)=\frac{1}{\sqrt{x}}\sum_{m=-\infty}^{\infty}e^{-\frac{\pi m^2}{x}+2\pi imyy},$$

откуда при $y=0$ получаем уравнение (4.3)

$$\theta(x)=\frac{1}{\sqrt{x}}\sum_{m=\infty}^{\infty}e^{-\frac{\pi m^2}{x}}=\frac{1}{\sqrt{x}}\theta\left(\frac{1}{x}\right).$$

К. Преобразования Лапласа

Пусть на вещественной оси задаиа функция $Z(\lambda)$, всюду непрерывная и дифференцируемая (кроме отдельных точек, где $Z(\lambda)$ и $Z'(\lambda)$ могут иметь конечные скачки). Пусть, далее, $Z(\lambda)$ возрастает при $\lambda\to\infty$ ие быстрее, чем $e^{\alpha\lambda}$, и прн $\lambda\to-\infty$ не быстрее, чем $e^{\beta\lambda}$, так что $\int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{-\sigma\lambda}Z(\lambda)d(\lambda)$ абсолютно сходится при $\beta>\sigma>\alpha$. Рассмотрим при этих условиях функцию комплексной переменной E, определенную равенством

$$p(E)=\int\limits_{-\infty}^{\infty}e^{-\lambda E}Z(\lambda)d\lambda,\beta>\lambda>\alpha,$$

и поставим целью найти ооращение этой формулы, т. е. выразнть $Z(\lambda)$ через $\rho(E)$. Будем неходить нз преобразования Фурье

$$f(\lambda)=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\varphi(\mu)e^{-i\mu\lambda}d\mu,$$

$$\varphi(\mu)=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}f(\lambda)e^{i\mu\lambda}d\lambda,$$

из которых вытекает ннтегральная формула Фурье

$$f(\lambda)=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\mu,e^{-i\mu\lambda}\int\limits_{-\infty}^{\infty}f(\nu)e^{2\nu\mu}d\nu.$$

Подставнм в (К.4)$f(\lambda)=e^{-\sigma\omega}Z(\lambda)$, тогда

$$e^{-\alpha\lambda}Z(\lambda)=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\mu e^{-i\mu\lambda}\int\limits_{-\infty}^{\infty}Z(v)e^{-\nu(\sigma-i\mu)}dv=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\mu e^{-i\mu\lambda}p(\sigma-i\mu).$$

Вводя переменную интегрирования $E=\sigma-i\mu$, получаем

$$Z(\lambda)=\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{-i\infty}^{\sigma+i\infty}p(E)e^{\lambda E}dE,\beta>0>a,$$

т. е. искомое обрашеиие формулы (К.1). Формулы (К.1) и (К.5) называются формулами двустороннего преобразования Лапласа.

Если $Z(\lambda)\equiv0$ при $\lambda<0$, получаем из (К.1), (К.5) формулы

$$P(E)=\int\limits_0^\infty e^{-\nu E}Z(\lambda)d\lambda,\lambda>\alpha,$$

$$Z(\lambda)=\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\sigma-l\infty}^{\sigma+i\infty}e^{\lambda E}p(E)dE,$$

которые называются односторонними преобразованиями Лапласа.

L. Интегралы для магнетизма электронного газа

Рассмотрим интеграл ($0<\operatorname{Re}\lambda<1$) и проинтегрируем по частям

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\ln\left(1+e^{\xi}\right)e^{-\lambda\xi}d\xi=\frac{1}{\lambda}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{-\Lambda\xi}d\xi}{\xi^{\xi}+1}$$

С помощью подстаповки $e^{-\xi}=x/(1-x),d\xi=-dx/x(1-x)$ прнведем его к виду $\frac{1}{\lambda}\int\limits_0^1 x^{\lambda-1}(1-x)^{-\lambda}dx$. Сравнивая с форм улой эйлерова иитеграла первого рода $B(p,q)=\int\limits_0^1 x^{p-1}(1-x)^{q-1}dx=\frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)}$ (см., например, [22]), имеем

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\ln\left(1+e^{-\xi}\right)e^{-\lambda\xi}d\xi=-\frac{1}{\lambda}B(\lambda,1+\lambda)=\frac{\Gamma(\lambda)\Gamma(1+\lambda)}{\lambda\Gamma(1)}.$$

Пользуясь свойством Г-функции $\Gamma(\lambda)\Gamma(1-\lambda)=\pi/\sin\pi\lambda$, получим

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\ln\left(1+e^{\xi}\right)e^{-\Lambda\xi}d\xi=\frac{\pi}{\lambda\sin\pi\lambda}.$$

Применяя к этому интегралу преобразованче Jапласа (K.5), найдем

$$\ln\left(1+e^{\xi}\right)=\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{-i\infty}^{\sigma+\infty}\frac{\pi\lambda}{\sin\pi\lambda}\frac{e^{\lambda\xi}}{\lambda^2}d\lambda,$$

т. е. формулу (57.8) из §57. Теперь рассмотрим интеграл

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\xi\hbar}d\xi}{4\operatorname{ch}^2\frac{\xi}{2}}=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\xi^{\lambda}}d\xi}{\left(e^{\xi/2}+e^{-\xi/2}\right)^2}=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\xi^{\lambda}}d\xi}{e^{\xi}+e^{-\xi}+2}$$

и сделаем подстановку $e^2=x/(1-x),d\xi=dx/x(1-x)$, тогда

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{5\lambda}\frac{d\xi}{4\operatorname{ch}^2\frac{\xi}{2}}}{\int\limits_0^1}x^{\lambda}(1-x)^{-\lambda}dx=B(1+\lambda,1-\lambda)=\frac{\Gamma(1+\lambda)\Gamma(1-\lambda)}{\Gamma(2)}=$$

$$=\lambda\Gamma(\lambda)\Gamma(1-\lambda)=\frac{\pi\lambda}{\sin\pi\lambda}.\quad\text{(L.4)}$$

Мы получили формулу (57.10) из §57. Имеем очевидное равенство

$$\frac{1}{\lambda^2}=\int\limits_0^\infty\xi e^{-\lambda\xi}d\xi^k=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\xi\sigma(\xi)e^{-\lambda\xi}d\xi.$$

именяя формулу обращения интеграла Лапласа (K.5), получим тношение (57.9) из §57:

$$\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{-1\infty}^{0+i\infty s}\frac{e'^{\xi}}{\lambda^2}-d\lambda=\xi=(\xi).$$

1. Гауссовы интегралы

Мы начнем с простейшего случая, когда имеется единственная скалярная флуктуирующая переменная x, и мы интересуемся ее моментами $\langle x^n\rangle$, определяемыми Гауссовой функцией распределения вероятности:

$$\langle x^n\rangle=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dxN^{-1}\exp\left(-ax^2/2\right)x^n.$$

Здесь N - нормировочная константа, определяемая условием $\langle 1\rangle=1$, то есть

$$N=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dx\exp\left(-ax^2/2\right)=\sqrt{2\pi/a}.$$

Конечно, моменты (B1) (которые отличны от нуля только для четных n) можно вычислить непосредственно. Однако мы считаем, что более поучительно вычислить эти величины, введя так называемую производящий функцию $\mathcal{Z}$ для моментов x:

$$\mathcal{Z}(\lambda)=\langle\exp(\lambda x)\rangle=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\lambda^n\langle x^n\rangle.$$

Таким образом, моменты x являются коэффициентами разложения производящего функционала $\mathcal{Z}(\lambda)$ в ряд по λ. Для Гауссовой функции распределения производящая функция может быть найдена явно:

$$\mathcal{Z}(\lambda)=\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dxN^{-1}\exp\left(-ax^2/2+\lambda x\right)=\exp\left[\lambda^2/(2a)\right].$$

Сравнивая между собой коэффициенты разложения в (B3) и (B4), мы находим

$$\left\langle x^{2n}\right\rangle=\frac{(2n)!}{2^n n!}a^{-n}.$$

Предположим теперь, что x - комплексная переменная. Тогда Гауссову функцию распределения с положительно определенной вероятностью можно записать в следующем виде $N^{-1}\exp\left(-a|x|^2\right)$, где нормировочная константа равна

$$N=\int d\,\mathrm{Re}x\,d\mathrm{I}mx\exp\left(-a|x|^2\right)=\frac{\pi}{a}.$$

Далее, мы находим для производящей функции

$$\begin{aligned}&\mathcal{Z}(\lambda)=\langle\exp\left(\lambda x^*+\lambda^* x\right)\rangle=\\&=N^{-1}\int d\,\mathrm{Re}x\,d\,\mathrm{I}\,mx\exp\left(-a|x|^2+\lambda x^*+\lambda^* x\right)=\exp\left(\lambda\lambda^*/a\right),\end{aligned}$$

где звездочка означает комплексное сопряжение. Далее, раскладывая соотношение (B7) по λ и λ^*, мы находим

$$\left\langle|x|^{2n}\right\rangle=n!a^{-n},$$

вместо (B5).

Обобщим теперь приведенные формулы для случая, когда имеется K действительных переменных x_i. Тогда общий вид Гауссовой функции распределения имеет вид $N^{-1}\exp\left(-x_iA_{ij}x_j/2\right)$, где A - симметричная положительно определенная матрица (то есть матрица, имеющая все положительные собственные значения). Интегралы с этой функцией распределения могут быть сведены к произведению одномерных Гауссовых интегралов, если произвести ортогональное преобразование, диагонализующее матрицу A. В результате, например, для нормировочной константы мы находим

$$N=\int d^Kx\exp\left(-x_iA_{ij}x_j/2\right)\frac{(2\pi)^{K/2}}{\sqrt{\det A}},$$

где детерминант $\det A$ возникает, как произведение собственных значений матрицы A. Далее, тем же способом вычисляется производящая функция

$$\begin{aligned}&\mathcal{Z}\left(\lambda_i\right)=\left\langle\exp\left(\lambda_ix_i\right)\right\rangle=\\&=N^{-1}\int d^Kx\exp\left(-x_iA_{ij}x_j/2+\lambda_ix_i\right)=\exp\left(\lambda_iA_{ij}^{-1}\lambda_j\right),\end{aligned}$$

где A^{-1} означает матрицу, обратную к A. Отсюда следует в частности, что корреляционная функция третьего порядка (как и всех нечетных порядков) равна нулю. Раскладывая соотношение (B10) по λ_i, мы находим, например, для парной корреляционной функции и корреляционной функции четвертого порядка

$$\begin{aligned}&F_{ij}=\left\langle x_ix_j\right\rangle=A_{ij}^{-1},\\&\left\langle x_ix_jx_kx_m\right\rangle=F_{ij}F_{km}+F_{ik}F_{jm}+F_{im}F_{jk}.\end{aligned}$$

Поскольку производящий функционал (B10) имеет вид $\mathcal{Z}(\lambda)=\exp\left(\lambda_iF_{ij}\lambda_j\right)$, все корреляционные функции x_i, подобно (B12), сводятся к парной корреляционной функции (B11). В общем виде (для произвольного четного порядка) мы имеем

$$\left\langle x_ix_j...x_kx_m\right\rangle=F_{ij}...F_{km}+...,$$

где суммирование ведется по всем произведениям парных корреляционных функций, которые получаются в результате разных способов 'спаривания' в произведении $x_ix_j...x_kx_m$, подобно (B12). Правило (B13) называется обычно теоремой Вика.

Теперь мы переходим к случаю, когда имеется K комплексных переменных x_i. Тогда Гауссову функцию распределения с положительно определенной вероятностью можно записать в следующем виде $N^{-1}\exp\left(-x_i^*A_{ij}x_j\right)$, где A - эрмитова положительно определенная матрица (то есть матрица, имеющая все положительные собственные значения). Интегралы с этой функцией распределения могут быть сведены к произведению одномерных Гауссовых интегралов (с комплексной переменной), если произвести унитарное преобразование, диагонализующее матрицу A. В результате, например, для нормировочной константы мы находим

$$N=\int d^K\,\mathrm{Re}x\,d^K\,\mathrm{I}\,mx\exp\left(-x_i^*A_{ij}x_j\right)=\frac{\pi^K}{(\det A)^K}.$$

Далее, действуя таким же способом, мы находим

$$\begin{aligned}&F_{ij}=\left\langle x_ix_j^*\right\rangle=A_{ij}^{-1},\\&\mathcal{Z}(\lambda)=\left\langle\exp\left(\lambda_i^*x_i+\lambda_ix_i^*\right)\right\rangle=\exp\left(\lambda_i^*F_{ij}\lambda_i\right).\end{aligned}$$

Раскладывая по λ соотношение (B16), мы находим

$$\left\langle x_ix_jx_k^*x_m^*\right\rangle=F_{ik}F_{jm}+F_{im}F_{jk},$$

вместо (B12). Общее же правило заключается в том, что отличны от нуля только те корреляционные функции, которые получаются усреднением произведения одинаковых количеств переменных x и x^*, причем

$$\left\langle x_ix_j...x_k^*x_m^*\right\rangle=F_{ik}F_{jm}\cdots+....$$

Здесь суммирование, как и в (B13), идет по всем произведениям парных корреляционных функций, которые получаются в результате разных способов 'спаривания' в произведении $x_i x_j ... x_k^* x_m^*$, подобно (B17), если под спариванием понимать образование парной корреляционной функции из $\langle xx* \rangle$. Таким образом, теорема Вика работает и для комплексных переменных.

Все сказанное выше может быть непосредственно обобщено и на случай полей, поскольку любое поле может быть представлено, как совокупность большого, но конечного числа компонент. Например, роль этих компонент могут играть коэффициенты разложения поля в ряд Фурье, где суммирование ограничено 'ультрафиолетовой' обрезкой Λ (предельным волновым вектором). Аналог производящей функции для полей называется производящим функционалом, для действительного поля φ он равен

$$\begin{aligned}
&\mathcal{Z}(\lambda) = \left\langle \exp\left[\int d^d r \lambda(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r})\right]\right\rangle \\
&= \exp\left[\frac{1}{2}\int d^d r_1 d^d r_2 \lambda(\boldsymbol{r}_1) F(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) \lambda(\boldsymbol{r}_2)\right], \\
&F(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) = \langle \varphi(\boldsymbol{r}_1)\varphi(\boldsymbol{r}_2)\rangle,
\end{aligned}$$

где мы предположили пространственную однородность. Для комплексного поля ψ надо внести некоторые поправки:

$$\begin{aligned}
&\mathcal{Z}(\lambda) = \left\langle \exp\left[\int d^d r \lambda^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r}) + \lambda(\boldsymbol{r})\varphi^*(\boldsymbol{r})\right]\right\rangle \\
&= \exp\left[\int d^d r_1 d^d r_2 \lambda^*(\boldsymbol{r}_1) F(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) \lambda(\boldsymbol{r}_2)\right] \\
&F(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) = \langle \varphi(\boldsymbol{r}_1)\varphi^*(\boldsymbol{r}_2)\rangle
\end{aligned}$$

Как и ранее, высшие корреляционные функции полей φ и ψ выражаются через парные корреляцонные функции (B20) и (B22) в соответствии с теоремой Вика. А именно, для действительного поля φ

$$\langle \varphi(\boldsymbol{r}_1)\varphi(\boldsymbol{r}_2)...\varphi(\boldsymbol{r}_{2n-1})\varphi(\boldsymbol{r}_{2n})\rangle = F(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)...F(\boldsymbol{r}_{2n-1} - \boldsymbol{r}_{2n}) + ...,$$

где суммирование ведется по всем произведениям парных корреляционных функций, которые получаются в результате разных способов 'спаривания' в произведении $\varphi(\boldsymbol{r}_1)\varphi(\boldsymbol{r}_2)...\varphi(\boldsymbol{r}_{2n-1})\varphi(\boldsymbol{r}_{2n})$. Например

$$\langle \varphi(\boldsymbol{r}_1)\varphi(\boldsymbol{r}_2)\varphi(\boldsymbol{r}_3)\varphi(\boldsymbol{r}_4)\rangle = F(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)F(\boldsymbol{r}_3 - \boldsymbol{r}_4) + F(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_3)F(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_4) + F(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_4)F(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_3).$$

Для комплексного же поля

$$\langle \psi(\boldsymbol{r}_1)\psi(\boldsymbol{r}_2)...\psi^*(\boldsymbol{r}_{2n-1})\psi^*(\boldsymbol{r}_{2n})\rangle = F(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_{n+1})F(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_{n+2})\cdots + ...,$$

где суммирование идет по всем произведениям парных корреляционных функций, которые получаются в результате разных способов 'спаривания' в произведении $\psi(\boldsymbol{r}_1)\psi(\boldsymbol{r}_2)...\psi^*(\boldsymbol{r}_{2n-1})\psi^*(\boldsymbol{r}_{2n})$, если под спариванием понимать образование парной корреляционной функции из $\langle \psi\psi^* \rangle$. Например

$$\langle \psi(\boldsymbol{r}_1)\psi(\boldsymbol{r}_2)\psi^*(\boldsymbol{r}_3)\psi^*(\boldsymbol{r}_4)\rangle = F(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_3)F(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_4) + F(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_4)F(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_3).$$

Таким образом, задача сводится к отысканию парной корреляциооной функции действительного поля φ или комплексного поля ψ. Мы начнем с комплексного поля. Фурье-преобразование

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_q \psi_{\boldsymbol{q}} \exp(i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}),$$

превращает его в набор независимых комплексных коэффициентов $\psi_{\boldsymbol{q}}$. Рассмотрим к качестве примера Гауссову функцию распределения $N^{-1}\exp(-\mathcal{H})$ с

$$\mathcal{H}=\int d^dr\left(a|\psi|^2+b|\nabla\psi|^2\right)=V\sum_{\boldsymbol{q}}\left(a+bq^2\right)|\psi_{\boldsymbol{q}}|^2,$$

где V - объем системы. Нормировочная же константа N равна

$$N=\prod_{\boldsymbol{q}}d\,\mathrm{Re}\,\varphi_{\boldsymbol{q}}d\,\mathrm{Im}\,\varphi_{\boldsymbol{q}}\exp(-\mathcal{H})=\prod_{\boldsymbol{q}}\frac{\pi}{\left(a+bq^2\right)V}$$

Далее, мы находим из (B28) $\left\langle|\varphi_{\boldsymbol{q}}|^2\right\rangle=V^{-1}\left(a+bq^2\right)^{-1}$. Поэтому

$$F(\boldsymbol{r})=\left\langle\psi\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}_1\right)\psi^*\left(\boldsymbol{r}_1\right)\right\rangle=\sum_{\boldsymbol{q}}\frac{\exp(i\boldsymbol{qr})}{V\left(a+bq^2\right)}\to\int\frac{d^dq}{(2\pi)^d}\frac{\exp(i\boldsymbol{qr})}{\left(a+bq^2\right)},$$

где мы использовали обычный способ преобразования суммы по волновым векторам в интеграл, справедливое, если характерный волновой вектор много больше обратного размера системы. Выражение (B30) определяет парную корреляционную функцию комплексного поля.

Для действительного поля $\varphi(\boldsymbol{r})$ Фурье-компоненты φ_q являются комплексными величинами:

$$\varphi(\boldsymbol{r})=\sum_q\varphi_{\boldsymbol{q}}\exp(i\boldsymbol{qr})$$

Однако надо быть аккуратным, поскольку для действительного поля $\varphi(\boldsymbol{r})$ имеет место соотношение $\varphi_{-q}=\varphi_q^*$. Поэтому величины $\varphi_{\boldsymbol{q}}$ не являются независимыми. При интегрировании по $\varphi_{\boldsymbol{q}}$ можно ограничиться половиной

B.1.2 Probability Theory and Combinatorics

распределения

двумерное распределение гаусс

(и зачем оно в статфизе?)

14. Двумерное распределение Гаусса. Одномерное нормированное распределение Гаусса имеет вид: $dw=(2\pi)^{-1/2}\sigma^{-1}e^{-x^2/2\sigma^2}dx$, где $\sigma^2=\bar{x}^2$ дисперсия, среднеквадратичное отклонение. Ясно, что двумерное распределение Гаусса имеет вид

$$dw=Z^{-1}e^{-\left(ax^2+2bxy+cy^2\right)}dxdy$$

где нормировочный фазовый интеграл (статсумма):

$$Z=\iint e^{-\left(ax^2+2bxy+cy^2\right)}dxdy=\frac{\pi}{\sqrt{ac-b^2}}$$

Это выражение легко получить, если в (14.2) выделить полные квадраты$ax^2+2bxy+cy^2=a(x+by/a)^2+\left(c-b^2/a\right)y^2$, а затем проинтегрировать (14.2) сначала по x, а затем по y. С помощью статсуммы легко вычислить все средние (флуктуации):

$$\bar{x}^2=-\frac{\partial}{\partial a}\ln Z=\frac{c}{2\left(ac-b^2\right)}$$
$$\bar{y}^2=-\frac{\partial}{\partial c}\ln Z=\frac{a}{2\left(ac-b^2\right)}$$
$$\overline{xy}=-\frac{\partial}{2\partial b}\ln Z=-\frac{b}{2\left(ac-b^2\right)}$$

Из (14.5) видно, что величины x и y статистически независимы

Типичная комбинаторика (?)

(?? пока не увидел, где оан нужна)

При вычислении статистического веса $\Delta\Gamma$ состояния макроскопической системы полезно применять несколько стандартных комбинаторных результатов.

Комбинаторика дает удобные способы пересчитывать дискретно состояния системы с непрерывным спектром состояний.

N пронумерованных шаров выбрать K

1. Число способов, которыми из N различимых частиц можно выбрать K или, что то же самое, из N пронумерованных шаров выбрать K. Удобнее всего подсчитать $\Delta\Gamma$, расположив шары в ряд, то есть сначала упорядочив их. Всего упорядоченных перестановок будет $N!$. Теперь мысленно выделим K Шаров. Чтобы снять лишнюю информацию об упорядоченности, надо поделить на $K!$ перестановок выделенных шаров и $(N-K)!$ перестановок оставшихся шаров. Итак,

$$\Delta\Gamma = \frac{N!}{K!(N-K)!} = C_N^K$$

- знаменитое «це из эн по ка». Именно таков статистический вес системы N двухуровневых атомов, K из которых возбуждены. Важно подчеркнуть, что двухуровневые атомы при этом считаются различимыми (нетождественными). Это связано с тем, что если они фиксированы в решетке других атомов, то их можно перенумеровать. А если это атомы газа с внутренними степенями свободы, то учет их тождественности делением на $N!$ уже пронзведен при подсчете статистического веса поступательного движения.

N различимых частиц разместить по K ячейкам так, чтобы в i -ю ячейку попало ровно N_i частиц

2. Число способов, которыми N различимых (нетождественных) частиц можно разместить по K ячейкам так, чтобы в i -ю ячейку попало ровноN_i частиц. Тот же прием с расположением частиц в упорядоченный ряд позволяет сразу получить

$$\sum_{N_1+N_2+...+N_K=N} \frac{N!}{N_1!N_2!...N_K!} = (1_1 + 1_2 + ...1_K)^N = K^N$$

поскольку каждая из N частиц может независимо попасть в K ячеек. Формула (13.3) обобщает бином Ньютона.

N тождественных (неразличимых) частиц можно разместить по K ячейкам так, чтобы в i -ю ячейку попадало произвольное число частиц

Число способов, которыми N тождественных (неразличимых) частиц можно разместить по K ячейкам так, чтобы в i -ю ячейку попадало произвольное число частиц.

Помогает сообразить следующий простой прием.

Сплющим ячейки и расположим частицы в упорядоченный ряд. В этом ряду всего будет N частиц и $K-1$ перегородка между ячейками. Та же логика, что привела нас к успеху в предыдущих примерах, дает

$$\Delta\Gamma = \frac{(N+K-1)!}{N!(K-1)!}$$

Такой статистический вес соответствует статистике Бозе-Эйнштейна.

N тождественных (неразличимых) частиц можно разместить по K ячейкам так, чтобы в каждую ячейку попадало не больше одной частицы

5. Число способов, которыми N тождественных (неразличимых) частиц можно разместить поK ячейкам так, чтобы в каждую ячейку попадало не больше одной частицы

В этом случае $N < K$, поэтому очевидно, что это число есть просто число способов, которыми из K ячеек можно выбрать N штук, то есть

$$\Delta\Gamma = \frac{K!}{N!(K-N)!} = C_K^N$$

Такой статистический вес соответствует статистике Ферми-Дирака. Видно, что в пределе $N \ll K$, когда статистика неважна, (13.5) и (13.6) переходят в (13.4).

N различимых (нетождественных) частиц можно разместить по K ячейкам так, чтобы в i -ю ячейку попадало произвольное число частиц

Число способов, которыми N различимых (нетождественных) частиц можно разместить по K ячейкам так, чтобы в i -ю ячейку попадало произвольное число частиц

$$\Delta\Gamma = \frac{N!}{(N-K)!}$$

Такой статистический вес соответствует статистике Линден-Белла, описывающей распределение звезд по ячейкам фазового пространства.

Факториал. Формула Стирлинга

6. Факториал. Формула Стирлинга. Очень удобное интегральное представление факториала имеет вид

$$n! = \int_0^\infty e^{-x} x^n dx$$

которое легко получить по индукции, интегрируя (6.1) по частям. Существует иное обозначение факториала при помощи гамма-функции Эйлера: $\Gamma(n+1) = n!$, оно менее удобное тем, что нужно вспоминать, в какую сто- рону сдвиг на единицу. Если n нецелое, то (6.1) является определением факториала для этого случая. Например, $(1/2)! = \sqrt{\pi}/2$. При больших зна- чениях n обращаться с факториалом как с аналитической функцией помогает формула Стирлинга. Заменяя сумму $\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + ... + \ln n$ на инте- грал $\int_1^n \ln x dx$, получаем $\ln n! = n \ln n - n$. Более точную оценку дает метод перевала (5.1). В этом случае $f(x) = -x + n \ln x, x_0 = n$, и с помощью (5.1) получаем формулу Стирлинга

$$n! = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

Тот же результат можно получить непосредственно из (6.1). Две последовательные замены$x = n(1+y), (1+y)\exp(-y) = \exp(-z^2/2)$ дают

$$n! = n^{n+1} e^{-n} \int_{-1}^\infty e^{-ny} (1+y)^n dy = n^{n+1} e^{-n} \int_{-\infty}^\infty e^{-nz^2/2} (dy/dz) dz$$

При $n \gg 1$ с искомой точностью величину (dy/dz) в (6.3) можно взять при $z = 0$, то есть $(dy/dz)_0 = 1$, что снова дает (6.2). Интересно отметить высо- кую точность асимптотической формулы Стирлинга (6.2). Уже при $n = 2$ она верна с точностью четыре процента.

B.1.3 Polylogarithms for statistical physics

Let us discuss what to do if we are solving a problem and we came to Polylogarithms.

Transformations of Polylogarithms

(допишу потом, пока не понимаю как на практике с ними работать, а всякх формул итак навалом)

B.1.4 Integrals

шаблоны интегралов

на любой случай статфиза
потому что тут по сути все очень шаблонно, нет каких-то прямо особенных интегралов, по сути обычные методы, лишь пару законов дисперсий, пару величин считаем.
так что тут куча параграфов будет на все это.
(в конце парграфа каждого упомяну, где это нужно)

квадратичный закон дисперсии

дисперсия со щелью

гауссов интеграл

Гауссов интеграл это интеграл вида:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\gamma x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \tag{325}$$

Его простейшие вариации это:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} x\mathrm{e}^{-\gamma x^2} dx = \frac{1}{2\gamma}, \qquad \int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2\mathrm{e}^{-\gamma x^2} dx = \frac{1}{2\gamma}\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \tag{326}$$

А также

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^3\mathrm{e}^{-\gamma x^2} dx = \frac{1}{2\gamma^2}, \qquad \int\limits_{-\infty}^{\infty} x^5\mathrm{e}^{-\gamma x^2} dx = \frac{1}{\gamma^3} \tag{327}$$

многомерная сфера

.
Объем n -мерной сферы $v_n r^n$ радиусом r однозначно связан с площадью ее поверхности $s_n r^{n-1}$.
Действительно, поскольку $d\left(v_n r^n\right) = s_n r^{n-1} dr$, то $n v_n = s_n$.
Вычислить объем n -мерной сферы единичного радиуса помогает тот же прием, что и для интеграла Пуассона $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ кратный интеграл

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-x_1^2 - x_2^2 - \ldots - x_n^2} dx_1 dx_2 \ldots dx_n$$

Его величина в декартовых координатах равна $\pi^{n/2}$, а в полярных координатах

$$\int_0^\infty e^{-r^2} s_n r^{n-1} dr = v_n (n/2)!$$

Таким образом, объем n -мерной сферы единичного радиуса равен $v_n = \pi^{n/2}/(n/2)!$.

Например, в трехмерном случае получаем известные соотношения $v_3 = 4\pi/3$ и $s_3 = 4\pi$, а для пространств высокой размерности $n \gg 1$, применяя формулу Стирлинга, имеем$v_n = (2\pi e/n)^{n/2}$ и $s_n = n(2\pi e/n)^{n/2}$.

В итоге в пространствах высокой размерности весь объем сферы заключен в тонком поверхностном слое (фактически, в поверхности).

(???)

объем многомерной сферы через ее поверхность

(пока из пухова, мб потом пригодится когда-то)

Всё это выглядит очень странно и непонятно, и остается легкое ошущение, что нас обманывают. Как это «часть» $\Delta\Gamma$ может быть равна «целому" Γ? Разгадка кроется в фантастически высокой размерности задачи N. В пространствах столь высокой размерности интуиция, основанная на здравом смысле, часто отказывается служить. Это всё фокусы многомерности, которые приводят к странному результату: весь объём многомерного апельсина сидит в его корке. Действительно, если коркаn -мерного апельсина радиусом R имеет толщину $\mathcal{D}R$, то в ней сидит доля

$$\frac{\mathcal{D}V_n}{V_n} = 1 - \left(1 - \frac{\mathcal{D}R}{R}\right)^n$$

от общего объёма апельсина $V_n = v_n R^n$ (см. приложение 7).

Если зафиксировать размерность пространства n и уменьшать толщину корки $\mathcal{D}R/R \to 0$, то эта доля исчезает $\mathcal{D}V/V \to 0$.

Если наоборот, зафиксировать толщину корки$\mathcal{D}R/R \ll 1$ и устремить к бесконечности размерность пространства $n \to \infty$, то оказывается, что весь объем апельсина сидит в этой корке $\mathcal{D}V/V \to 1$, сколь бы тонкой она не была. Этот пример показывает, что фактически весь объем фазового интеграла (3.1) набирается на изоэнергетической поверхности и не зависит от толщины слоя ΔE.

ферми и бозе интегралы

.

формула этих интегралов имеет вид:

$$\int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{e^x - 1} = (n-1)!\zeta(n).$$

где $\Gamma(z) = \int_0^\infty dt e^{-t} t^{z-1}$ гамма-функция, а$\zeta(z)$ - дзета-функция Римана $\zeta(z) = \sum_{n=1}^\infty n^{-z}$

$$\int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{e^x + 1} = (n-1)!\zeta(n)(1 - 2^{1-n}).$$

Докажем.

Начнем с бозе-интеграла:

$$\int\limits_0^\infty \frac{x^{n-1}dx}{e^x-1} = \int\limits_0^\infty x^{n-1}e^{-x}dx \cdot \left(1+e^{-x}+e^{-2x}+...\right) =$$

$$= \sum_{k=1}^\infty \int\limits_0^\infty x^{n-1}e^{-kx}dx = \int\limits_0^\infty y^{n-1}e^{-y}dy \cdot \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^n} = (n-1)!\zeta(n)$$

Ферми-интеграл вычисляется аналогично.

Обсудим свойства.

Из ряда ферми-интегралов выпадает один

$$\int\limits_0^\infty \frac{dx}{e^x+1} = \ln 2$$

который не дается общей формулой (11.2) из-за возникающей неопределенности.

Он легко берется прямой заменой $e^{-x}=t$.

Этот интеграл дает сумму знакопеременного гармонического ряда:

$$\int\limits_0^\infty \frac{dx}{1+e^x} = \int\limits_0^\infty \frac{e^{-x}dx}{1+e^{-x}} = \int\limits_0^\infty \left(e^{-x}-e^{-2x}+e^{-3x}-e^{-4x}+...\right)dx =$$

$$= 1-\frac{1}{2}+\frac{1}{3}-\frac{1}{4}+... = \ln 2$$

Обобщение.

При произвольных температурах удобно использовать интегралы Ферми-Дирака:

$$F_k(\eta) = \frac{1}{\Gamma(k+1)}\int\limits_0^\infty \frac{x^k dx}{1+\exp(x-\eta)},$$

Интегралы Ферми-Дирака обладают удобным свойством

$$F_k'(\eta) = F_{k-1}(\eta)$$

сверхпроводящий интеграл

(????)

При вычислении температурной зависимости величины энергетической щели в модели БКШ возникает следующий интеграл:

$$I(u) = \int\limits_0^\infty \frac{dx}{\sqrt{x^2+u^2}\left(e^{\sqrt{x^2+u^2}}+1\right)}$$

Необходимо найти его асимптотики при низких температурах ($u \gg 1$) и при температурах вблизи точки перехода ($u \ll 1$).

При больших $u \gg 1$ раскладываем (16.1) по степеням u^{-1}.

Первый член разложения дает искомую асимптотику:

$$I(u) \approx \int\limits_0^\infty \frac{dx}{u} e^{-u\left(1+\frac{x^2}{2u^2}\right)} = \left(\frac{\pi}{2u}\right)^{1/2} e^{-u}$$

При малых $u \ll 1$ интеграл (1) удобно представить в виде суммы $I(u) = I_1(u) + I_2(u)$. В первом слагаемом

$$I_1(u) = \frac{1}{2}\int\limits_0^\infty \left(\frac{1}{\sqrt{x^2+u^2}} - \frac{1}{x}\,\mathrm{th}\,\frac{x}{2}\right) dx$$

первый член подынтегрального выражения интегрируется элементарно, а второй интегрируется по частям. Это дает

$$I_1(u) = \frac{1}{2}\ln\frac{u}{2} + \frac{1}{4}\int\limits_0^\infty \frac{\ln x dx}{\mathrm{ch}^2(x/2)}$$

Стоящая в (16.4) константа равна $(1/2)\ln(\pi/2\gamma)$, где $\ln\gamma = C = 0,577$ постоянная Эйлера.

Второе слагаемое

$$I_2(u) = \frac{1}{2}\int\limits_0^\infty \left(\frac{1}{x}\,\mathrm{th}\,\frac{x}{2} - \frac{1}{\sqrt{x^2+u^2}}\,\mathrm{th}\,\frac{\sqrt{x^2+u^2}}{2}\right) dx$$

при $u = 0$ обращается в ноль $I_2(0) = 0$. Первый член разложения (16.5) поu^2 имеет вид

$$I_2(u) = \frac{u^2}{2}\int\limits_0^\infty \frac{dx}{x}\left(\frac{1}{x} + \mathrm{h}\frac{x}{2}\right)'$$

Интеграл в (16.6) равен $7\zeta(3)/4\pi^2$. Таким образом, для обоих предельных случаев имеем

$$I(u) = \begin{cases} \left(\frac{\pi}{2u}\right)^{1/2} e^{-u} u \gg 1 \\ \ln\frac{\pi}{\gamma u} + \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2}u^2 u \ll 1 \end{cases}$$

полезные методы для интегралов

(пока тут просто их набор, потом буду разбирать)

Метод «перевала»

(а хз, где он нужен пока что)
(пока выгрузки)
Метод «перевала» позволяет вычислить интегралы вида

$$\int\limits_a^b e^{f(x)}dx = \sqrt{\frac{2\pi}{-f''(x_0)}}e^{f(x_0)}$$

в которых $f(x)$ имеет резкий максимум в точке x_0 из интервала интегрирования, то есть при $f(x_0) \ll f''(x_0)\,x_0^2$.

Ограничиваясь двумя первыми членами разложения

$$f(x) = f(x_0) + \frac{1}{2}f''(x_0)(x-x_0)^2 + \ldots$$

и пользуясь тем, что в этом случае пределы интегрирования можно распространить до $\pm\infty$, сводим задачу к интегралу Пуассона $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx = \sqrt{\pi}$ и получаем (5.1).

Легко просматривается процедура получения поправок к (5.1): нужно продолжить разложение $f(x)$.

Слово «перевал» в названии метода означает, что он годится и для комплексной плоскости, для седловой точки функции $f(z)$

К методу перевала тесно примыкает идейно идентичный ему метод стационарной фазы.

Тот же прием позволяет вычислить интеграл

$$\int\limits_a^b e^{if(x)}dx = \sqrt{\frac{2\pi}{-f''(x_0)}}e^{if(x_0)+i\pi/4}$$

Аналогия основана на наблюдении, что основной вклад в интеграл дает окрестность точки стационарной фазы $x = x_0$, в которой $f(x)$ имеет резкий максимум.

Тогда дело сводится к вычислению интеграла Френеля: $\int\limits_0^{+\infty} e^{\mp i x^2}dx = \sqrt{\pi}e^{\pm i\pi/4}/2$, что и дает (5.2)

Формула Зоммерфельда

Чтобы вычислить теплоёмкость вырожденного ферми-газа, нужно «поймать» отличие функции распределения Ферми-Дирака от «ступеньки». Это отличие мало в меру малости T/ε_F, то есть наши интегралы нужно разложить по этому малому параметру. Отличие от «ступеньки» приводит для любой функции$f(\varepsilon)$ к разложению:

$$\int\limits_0^\infty \frac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{T}}+1} = \int\limits_0^\infty f(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}T^2f'(\mu) + ...$$

Происхождение поправочного члена легко понять, записав разность функции распределения Ферми-Дирака и ступеньки. Действительно,

$$\begin{aligned}&\tfrac{1}{T}\left(\int\limits_0^\infty \tfrac{f(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\frac{s-\mu}{T}}+1} - \int\limits_0^\infty f(\varepsilon)d\varepsilon\right) = \\ &= \int\limits_0^\infty \tfrac{f(\mu+Tx)}{e^x+1}dx - \int\limits_0^{\mu/T} \tfrac{f(\mu-Tx)}{e^x+1}dx\end{aligned}$$

Поскольку мы ищем разложение при малых $T \ll \mu$, то верхний предел интегрирования можно заменить на ∞, а подынтегральную функцию разложить в ряд. Это и даст нам искомую поправку. Для вычисления коэффициента нам понадобился ферми-интеграл (11.2) при $n = 2$.

Полученное разложение (12.1) можно обобщить в виде формулы Зоммерфельда. Для любой гладкой функции $\varphi(x)$ с нулевой производной в нуле $\varphi'(0) = 0$ можно записать

$$\begin{aligned}&\int\limits_0^\infty dx\varphi''(x)\cdot\ln\left(1+e^{\alpha-x}\right) = \int\limits_0^\infty dx\varphi'(x)\left(1+e^{x-\alpha}\right)^{-1} = \\ &= \varphi(\alpha) + 2\sum_{n=1}^\infty C_{2n}\varphi^{(2n)}(\alpha)\end{aligned}$$

где коэффициенты C_m определяются по формуле

$$C_m = \sum_{k=1}^\infty (-1)^{k+1}k^{-m}$$

Эти коэффициенты выражаются через дзета-функцию Римана, например: $C_2 = \pi^2/12, \quad C_4 = 7\pi^4/720$

δ-функция Дирака

(а я вот хз, где она нужна и где ее свойства нужны????)
С точки зрения теоретической физики δ-функция Дирака это любая «закорючка» единичной площади, характерная длина которой много меньше всех характерных масштабов задачи.
Эта функция может быть даже знакопеременной.
Самым востребованным свойством δ-функции является ее интегральное представление, преобразование Фурье:

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx}dx = 2\pi\delta(k)$$

Его легко установить, воспользовавшись известным интегралом Коши:

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin x}{x}dx = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin Lx}{x}dx = \pi$$

из него следует, в частности,

$$\lim_{L\to\infty} \frac{\sin Lx}{x} = \pi\delta(x) \mid$$

Далее, вычисляя явно левую часть (8.1), получаем

$$\int\limits_{-L}^{+L} e^{ikx}dx = \left.\frac{e^{jk}}{ik}\right|_{-L}^{+L} = \frac{2\sin kL}{k} \underset{L\to\infty}{\to} 2\pi\delta(k)$$

теорема Вика

конечно, это просто глава, а не часть, просто я уже так скорее хочу разобарваться в этом!!1

различные полезные теоремы про интегралы

(пока тут структуры нет, позже создам ее)

формула суммирования Пуассона

Она гласит, что:

$$\sum_{k=1}^{l} f(k) = \int\limits_{1/2}^{l+1/2} f(x)dx - \frac{1}{24}\left[f'(l+1/2) - f'(1/2)\right]$$

Выведем ее.
Рассмотрим интеграл от "хорошей функции"

$$\int\limits_{1/2}^{l+1/2} f(x)dx$$

Аппроксимируем функцию $f(x)$ на интервале $k-1/2, k+1/2, k = 1, 2, 3...l$ следуютим образом

$$f(x) = f(k) + f'(k)(x-k) + \frac{1}{2}f''(k)(x-k)^2$$

Подставляя (86) в (41), и вычисляя интеграл получим (интеграл от первой производной обратается в нуль)

$$\int_{1/2}^{l+1/2} f(x)dx \approx \sum_{k=1}^{l} \left[f(k) + \frac{1}{2} f''(k) \int_{k-1/2}^{k+1/2} (x-k)^2 dx \right] = \sum_{k=1}^{l} \left[f(k) + \frac{1}{24} f''(k) \right]$$

Перепишем (83) в виде

$$\sum_{k=1}^{l} f(k) = \int_{1/2}^{l+1/2} f(x)dx - \frac{1}{24} \sum_{k=1}^{l} f''(k)$$

Применим эту формулу к сумме $\sum_{k=1}^{l} f''(k)$. С требуемой точностью можно ограничится только интегралом

$$\sum_{k=1}^{l} f''(k) \approx \int_{1/2}^{l+1/2} f''(x)dx = f'(l+1/2) - f'(1/2)$$

В результате получим

$$\sum_{k=1}^{l} f(k) = \int_{1/2}^{l+1/2} f(x)dx - \frac{1}{24} \left[f'(l+1/2) - f'(1/2) \right]$$

Она нужна для:
????

B.1.5 Correlation Functions

(вроде важная тема, но мне бы базу пройти сперва!)

применения теоремы Вика

в общем, интересно очень.

B.1.6 Some Special Functions

(тоже могут встретиться)

Функция Бриллюэна

Функция Бриллюэна - это специальная функция, которая определяется следующим уравнением:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right)$$

Функция обычно применяется (см. ниже) в контексте, где x является действительной переменной и J является положительным целым или полуцелым числом. В этом случае функция изменяется от -1 до 1, достигая +1, при $x \to +\infty$ и -1 при $x \to -\infty$.

О применениях в статистической физике

Функция чаще всего применяется при расчете намагниченности идеального парамагнетика. В частности, она описывает зависимость намагниченности M от приложенного магнитного поля B и полного углового момента J состоящего из микроскопических магнитных моментов материала. Намагниченность дается формулой:

$$M = Ng\mu_B J \cdot B_J(x)$$

где - N - число атомов в единице объема, - g - g-фактор, - μ_B - магнетон Бора, - x - отношение Зеемановской энергии магнитного момента во внешнем поле к тепловой энергии $k_B T$:

$$x = \frac{g\mu_B JB}{k_B T}$$

k_B - постоянная Больцмана и T температура. Отметим, что в системе единиц Си индукция магнитного поля B измеряется в теслах, $B = \mu_0 H$, где H напряженность магнитного поля в А/м и μ_0 - проницаемость вакуума.

B.2 Useful codes

B.2.1 Mathematica Functions for Chemical Potential and Fugacity by Cowan

A. 1 Mathematica Functions

The Maxwell chemical potential and fugacity expressions in 1, 2 and 3d: Eqs. (24), (25), (39), (40), (60), (61) are straightforward; they do not require special Mathematica functions. The 2 d Fermi and Bose chemical potential and fugacity expressions also are straightforward; although they do not require special Mathematica functions, these are given below for completeness.

A.1.1 Fermi Chemical Potential in 1d

This is given by Eq. (26):

$$\mu^*_{\mathrm{F1}}(\tau) = \tau \ln\left\{-\mathrm{Li}^{-1}_{1/2}\left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2}\right]\right\}$$

with Mathematica implementation

```
muF1d[tau_]:= tau InverseFunction[Function[zz,
 -(Sqrt[Pi]/2 PolyLog[1/2,-Exp[zz]])]][tau^(-1/2)]
```

A.1.2 Fermi Fugacity in 1d

This is given by Eq. (27):

$$z_{\mathrm{Fl}}(\tau) = -\mathrm{Li}^{-1}_{1/2}\left[-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2}\right]$$

with Mathematica implementation

```
zF1d[tau_]:= InverseFunction[Function[z,
 -(Sqrt[Pi]/2 PolyLog[1/2, -z])]][tau^(-1/2)]
```

A.1.3 Bose Chemical Potential in 1d

This is given by Eq. (33):

$$\mu^*_{\mathrm{B1}}(\tau) = \tau \ln\left\{\mathrm{Li}^{-1}_{1/2}\left[\frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2}\right]\right\}$$

with Mathematica implementation

```
muB1d[tau_]:= tau InverseFunction[Function[zz,
 (Sqrt[Pi]/2 PolyLog[1/2, Exp[zz]])]][tau^(-1/2)]
```

A.1.4 Bose Fugacity in 1d

This is given by Eq. (34):

$$z_{\mathrm{B1}}(\tau) = \mathrm{Li}^{-1}_{1/2}\left[\frac{2}{\sqrt{\pi}}\tau^{-1/2}\right]$$

with Mathematica implementation

```
zB1d[tau_]:= InverseFunction[Function[z,
 (Sqrt[Pi]/2 PolyLog[1/2, z])]] [tau^(-1/2)]
```

A.1.5 Fermi Chemical Potential in 2d

This is given by Eq. (43):

$$\mu^*_{\mathrm{F2}}(\tau) = \tau \ln\left(e^{1/\tau} - 1\right)$$

with Mathematica implementation
muF2d[tau_]:= tau Log[Exp[1/tau]-1]
Springer
Content courtesy of Springer Nature, terms of use apply. Rights reserved.

A.1.6 Fermi Fugacity in 2d

This is given by Eq. (44):

$$z_{\mathrm{F2}}(\tau) = e^{1/\tau} - 1$$

with Mathematica implementation
zF2d[tau_]:= Exp[1/tau]-1

A.1.7 Bose Chemical Potential in 2d

This is given by Eq. (52):

$$\mu^*_{\mathrm{B2}}(\tau) = \tau \ln\left(1 - e^{-1/\tau}\right)$$

with Mathematica implementation

$$\mathrm{muB2d[tau_\ ]\ :=\ tau\ \ log[1 - Exp[-1/\,tau]]}$$

A.1.8 Bose Fugacity in 2d

This is given by Eq. (53):

$$z_{\mathrm{B2}}(\tau) = 1 - e^{-1/\tau}$$

with Mathematica implementation
zB2d[tau_]:= 1-Exp[-1/tau]

A.1.9 Fermi Chemical Potential in 3d

This is given by Eq. (62):

$$\mu^*_{\mathrm{F3}}(\tau) = \tau \ln\left\{-\mathrm{Li}^{-1}_{3/2}\left[-\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\tau^{-3/2}\right]\right\}$$

with Mathematica implementation

```
muF3d[tau_]:= tau InverseFunction[Function[zz,
 -(3 Sqrt[Pi]/4 PolyLog[3/2,-Exp[zz]])]]
 [tau^(-3/2)]
```

A.1.10 Fermi Fugacity in 3d

This is given by Eq. (63):

$$z_{\mathrm{F3}}(\tau) = -\mathrm{Li}^{-1}_{3/2}\left[-\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\tau^{-3/2}\right]$$

with Mathematica implementation

```
zF3d[tau_]:= InverseFunction[Function[z,
 -(3 Sqrt[Pi]/4 PolyLog[3/2, -z])]][tau^(-3/2)]
```

A.1.11 Bose Chemical Potential in 3d

This is given by Eq. (69):

$$\begin{aligned}\mu^*_{\mathrm{B3}}(\tau) &= 0 \quad \tau < \tau_{\mathrm{B}} \\ &= \tau \ln\left\{\mathrm{Li}^{-1}_{3/2}\left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\tau^{-3/2}\right]\right\} \quad \tau > \tau_{\mathrm{B}},\end{aligned}$$

where

$$\tau_{\mathrm{B}} = \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right)^{-2/3}$$

with Mathematica implementation

```
muB3d[tau_]:=If[tau>(3 Sqrt[Pi]/4 PolyLog[3/2,1])^(-2/3),
 tau InverseFunction
 [Function [zz,(3 Sqrt[Pi]/4 PolyLog[3/2, Exp[zz]])]] [tau ^ (-3 / 2)], 0]
```

A.1.12 Bose Fugacity in 3d

This is given by Eq. (70):

$$\begin{aligned}z_{\mathrm{B3}}(\tau) &= 1 && \tau < \tau_{\mathrm{B}} \\ &= \mathrm{Li}^{-1}_{3/2}\left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\tau^{-3/2}\right] && \tau > \tau_{\mathrm{B}}\end{aligned}$$

with Mathematica implementation

```
zB3d[tau_]:= If[tau>(3 Sqrt[Pi]/4 PolyLog[3/2, 1])^(-2/3),
 InverseFunction[Function[z, (3 Sqrt[Pi]/4 PolyLog[3/2, z])]]
 [tau^(-3/2)], 1]
```

A. 2 Implementation Notes

The calculations for $d = 1$ and $d = 3$ can be relatively time-consuming as these involve the evaluation of inverse functions. However, in the $d = 2$ case the evaluations will be much quicker. In order to make comparisons I timed the evaluation and plotting of each function over the range $0 \leq \tau \leq 2$. The timings, in seconds, are given in the table below.

d	μ^*_{F}	z_{F}	μ^*_{B}	z_{B}
1	5.13	42.9	21.2(4.28)	3.59
2	0.0145	0.0427	0.0918	0.0323
3	2.34	23.13	2.64	1.31

Clearly these depend on the computer and software (I used a MacBook Pro (Retina, Mid 2012) with 16 GB of RAM, under macOS High Sierra version 10.13.6, running Mathematica 11.3.0.0). The relative timings are significant.

For fermions in 1 and 3d we see it is approximately ten times faster to evaluate the chemical potential than the fugacity. In these cases, if the fugacity is required, it is better to evaluate the chemical potential and obtain the fugacity from $z = e^{-\mu^*/\tau}$.

For bosons in 1 and 3d it is faster to evaluate the fugacity. Indeed numerical evaluation of $\mu^*_{\mathrm{B}}(\tau)$ can give (erroneous) small imaginary contributions because of the accumulation of round-off errors. The number in the brackets for the timing of the 1 d Bose chemical potential corresponds to the time for evaluating and plotting the "real" part of μ^*.

B.3 Other Mathematics

(I'll write it later, only topics that are really needed)
(there is a part like "mathematical statistical physics, but it is a strange one, I'll postpone learning it, maybe forever... there is no need to write about it in advanced, since I am not sure that it is a good field of science at all)

C Other Sometimes Useful Physics Topics

C.0.1 Some Concepts of Classical Mechanics

(I'll think later, what to add here from that note)

применения классической механики к статистической физике

C.0.2 Some Concepts of Quantum Mechanics

(I'll think later, what to add here from that note)

квантовая механика одной частицы

функция Грина в задаче рассеяния

представление Мацубары

(хз, зачем оно, но говорят, оно нужно)
(пока из Пухова только запись)
(что вообще происходит?)

суть представления Мацубары

Переход в пердставление Мацубары происходит так:

$$\hat{a}(\tau) = e^{\tau\hat{H}}\hat{a}e^{-\tau\hat{H}}, \hat{a}^{+}(\tau) = e^{\tau\hat{H}}\hat{a}^{+}e^{-\tau\hat{H}}$$

здесь

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \left(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - \mu\right) \hat{a}^{\dagger}_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$$

гамильтониан системы в большом каноническом ансамбле, $\tau = 1/T$ - мнимое время.

найдем средние числа заполнения $\left\langle \hat{a}^{\dagger}_{\mathrm{p}\sigma}\hat{a}_{\mathrm{p}\sigma}\right\rangle$.

Чтобы подчеркнуть, что обратная температура в данном случае хоть и мнимое, но все-таки время, мы использовали для ее обозначения не β, а τ.

Именно поэтому представление Мацубары для $\hat{a}(\tau)$ по внешнему виду совершенно аналогично представлению Гейзенберга.

Значит должно быть уравнение для $\hat{a}(\tau)$, аналогичное уравнению Гейзенберга.

Дифференцируя, получаем

$$\frac{d\hat{a}(\tau)}{d\tau} = e^{\tau\hat{H}}[\hat{H}, \hat{a}]e^{-\tau\hat{H}} = [\hat{H}(\tau), \hat{a}(\tau)]$$

Здесь мы воспользовались тем, что $\hat{H}(\tau) = e^{\tau\hat{H}}\hat{H}e^{-\tau\hat{H}} \equiv \hat{H}$, т. е. гамильтониан в любом представлении одинаков.

Итак, уравнение Мацубары имеет вид $\dot{\hat{a}}(\tau) = [\hat{H}, \hat{a}(\tau)]$.

Это позволяет найти $\hat{a}(\tau)$ в явном виде. С учетом соотношения

$$\left[\hat{a}^{\dagger}\hat{a}, \hat{a}\right]_{\pm} = \hat{a}^{\dagger}\hat{a}\hat{a} \pm \hat{a}\hat{a}^{\dagger}\hat{a} = \left(\hat{a}^{\dagger}\hat{a} \pm \hat{a}\hat{a}^{\dagger}\right)\hat{a} = -\hat{a}$$

верного как для бозонов, так и для фермионов, получаем

$$\frac{d\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}(\tau)}{d\tau} = -\left(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma} - \mu\right)\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$$

то есть $\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}(\tau) = \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}e^{-(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma}-\mu)\tau}$

пример: вывод распределений Ферми и Бозе через представление Мацубары

обратимся к вычислению средних. Числа заполнения для бозе- и ферми-частиц есть

$$\bar{n}_{\mathbf{p}\sigma} = \left\langle \hat{a}^{\dagger}_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}\right\rangle = \frac{\mathrm{tr}\left(\hat{a}^{\dagger}_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}e^{-\tau\hat{H}}\right)}{\mathrm{tr}\left(e^{-\tau\hat{H}}\right)}$$

Именно эта форма записи наводит на мысль об аналогии с представлением Гейзенберга. Действительно,

$$\mathrm{tr}\left(\hat{a}^{\dagger}\hat{a}e^{-\tau\hat{H}}\right) = \mathrm{tr}\left(\hat{a}^{\dagger}e^{-\tau\hat{H}}\cdot\hat{a}(\tau)\right)$$

где мы воспользовались соотношением $\mathrm{tr}(\hat{A}\hat{B}) = \mathrm{tr}(\hat{B}\hat{A})$. Подставляя сюда решение для $\hat{a}(\tau)$, получаем $e^{-(\varepsilon-\mu)\tau}\,\mathrm{tr}\left(\hat{a}\hat{a}^{\dagger}e^{-\tau\hat{H}}\right)$. Теперь для $\bar{n}_{\mathrm{p}\sigma}$ есть две возможности: для фермионов $\bar{n}_{\mathrm{p}\sigma} = e^{-(\varepsilon-\mu)\tau}\left(1 - \bar{n}_{\mathrm{p}\sigma}\right)$ и для бозонов $\bar{n}_{\mathrm{p}\sigma} = e^{-(\varepsilon-\mu)\tau}\left(1 + \bar{n}_{\mathrm{p}\sigma}\right)$. Это дает распределения Ферми и Бозе:

$$\bar{n}_{\mathbf{p}\sigma} = \frac{1}{\left(e^{(\varepsilon_{\mathbf{p}\sigma}-\mu)\tau} \pm 1\right)}$$

диаграммы для конечных температурах с помощью мацубаровского времени

(из Шитова добавлю)
пока не до него

C.1 Some Concepts of Solid State Physics and Condensed Matter

(I'll think later, what to add here from that note)

C.1.1 Electron in a Periodic Crystal Lattice by Maksimov

(????)

электроны как фермионы во вторичном квантовании

(из максимычева, там такая глава, л 6)

модель решетки

Одной из причин того, что металлы являются хорошими проводниками, является перекрытие электронных оболочек валентных электронов атомов, составляющих кристаллическую ренгетку. Это перекрытие приводит к тому, что упомянутые электроны уже не приналлежат каким либо определенным атомам - происходит их коллективизатия. Во многих случаях хорошим приближением является неизменность внутренних оболочек атомов вследствие малости их перекрытия с аналогичными оболочками соседних атомов.

Таким образом, метал представляет собой кристаллическую решетку из положительных ионов, в поле которых движутся коллективизированные электроны валентных оболочек. Хотя эти электроны и принято называть свободными, они сильно взаимодействуют как между собой, так и с ионами репетки, причем потенциальная энергия этих взаимодействий порядка кинетической энергии.

Построение теории такой системы все же оказывается возможным, главным образом, по следуютим двум обстоятельствам. Во первых, поведение системы сильно взаимодействуютих электронов (как говорят, электронной жидкости) во многом аналогично поведению невзаимодействуютих межлу собой частиц в некотором внешнем поле, представляютем собой усредненное поле ионов решетки и остальных электронов. Во вторых, это усредненное поле обладает симметрией кристаллической решетки, в частности, периодичностью. Поэтому начнем с изучения поведения электрона в периодическом потенциале

$$U\left(\mathbf{r}+\mathbf{a_n}\right)=U(\mathbf{r})$$

где $\mathrm{a_n}$ - произвольный период решетки, который в обтем виде может быть прелставлен в виде линейной комбинании базисных векторов $\mathbf{a}_i$:

$$\mathrm{a_n}=n_1\mathrm{a}_1+n_2\mathrm{a}_2+n_3\mathrm{a}_3$$

причемn_i - произвольные целые числа.

Уравнение Предингера д,для движения электрона в таком поле имеет вид

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2\psi(\mathbf{r})+U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})=\varepsilon\psi(\mathbf{r})$$

Вследствие периодичности потенциала, $\psi\left(\mathrm{r}+\mathrm{a_n}\right)$ тоже является решением этого уравнения с тем же собственным значением ϵ. Если этот уровень не вырожден, То Должно быть

$$\psi\left(\mathbf{r}+\mathbf{a_n}\right)=C\psi(\mathbf{r})$$

Вследствие условия нормировки волновой функции, имеем

$$C^2 = 1$$

Таким образом, можно написать

$$C = e^{i\varphi(\mathbf{a_n})}$$

$\varphi\left(\mathrm{a_n}\right)$ - ветественная функция смепуения. Рассмотрим два последовательных смешения: a и a', которым отвечают, соответственно функции C (a) и C (a′). Два последовательных смешения a и a' эквивалентны одному a +a′. Следовательно

$$C(\mathbf{a}) + C\left(\mathbf{a}'\right) = C\left(\mathbf{a} + \mathbf{a}'\right)$$

Удовлетворить одновременно свойствам (128), (129) можно только если потребовать, чтобыφ представлялось в следуютем виде

$$\varphi\left(\mathrm{a_n}\right) = \mathrm{pa_n}/\hbar$$

где p - некоторый векторный коэффициент. Легко убедиться, что вектор p определен неоднозначно, точнее с точностью до вектора K, такого, что $\mathrm{Ka_n} = 2\pi m$, где m - целое число, а $\mathrm{a_n}$ - произвольный период решетки. Уравнени ю $\mathrm{Ka_n} = 2\pi m$ удовлетворяет бесконечное множество векторов, которые могут быть записаны в следуютем ви де

$$\varphi\left(\mathrm{a_n}\right) = \mathrm{pa_n}/\hbar$$

где p- некоторый векторный коэффициент. Легко убедиться, что вектор p определен неоднозначно, точнее с точностью до вектора K, такого, что $\mathrm{Ka_n} = 2\pi m$, где m - целое число, а $\mathrm{a_n}$ - произвольный период решетки. Уравнению $\mathrm{Ka_n} = 2\pi m$ удовлетворяет бесконечное множество векторов, которые могут быть записаны в следуютем виде

$$\mathbf{K_n} = q_1\mathbf{K}_1 + q_2\mathbf{K}_2 + q_3\mathbf{K}_3$$

где

$$\mathbf{K}_1 = \frac{2\pi\left[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3\right]}{\left(\mathbf{a}_1\left[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3\right]\right)}, \mathbf{K}_2 = \frac{2\pi\left[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1\right]}{\left(\mathbf{a}_1\left[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3\right]\right)}, \mathbf{K}_3 = \frac{2\pi\left[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\right]}{\left(\mathbf{a}_1\left[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3\right]\right)}$$

- векторы, называемые векторами обратной решетки. Векторы обратной решеткиK_i образуют ортонормированный базис, при этом

$$\mathbf{K}_i\mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Поскольку решение уравнения Шредингера определяется вектором $\mathbf{p}$, то, в частности, энергия электрона является функцией вектора p. Поскольку p и p + $\hbar$ K физически эквивалентны, то энергия ε есть периодическая функция с периодами $\hbar\mathrm{K}_i$

Волновая функция, описываютцая движение электрона в периодическом поле и облалаюIая свойством

$$\psi\left(\mathbf{r} + \mathbf{a_n}\right) = e^{i\mathbf{pa_n}/\hbar}\psi(\mathbf{r})$$

может быть представлена в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{pr}/\hbar}u(\mathbf{r})$$

где u(r) - периодическая функция:

$$u(\mathbf{r}) = u\left(\mathbf{r} + \mathbf{a_n}\right)$$

Формулы (135) и (136) есть теорема Блоха. Введеный выпе вектор p называют квазиимпульсом. Вследствие физической эквивалентности векторов p ир + $\hbar$k можно считать, что вектор p лежит внутри элементарной ячейки, построенной на векторах (132). Для определенности будем считать, что вектор p принадлежит первой зоне Бриллюэна, то есть

$$-K_i/2 < p_i \leq K_i/2$$

Объем области однозначного определения p равен

$$\left(\mathbf{K}_1\left[\mathbf{K}_2\mathbf{K}_3\right]\right) = (2\pi\hbar)^3/V$$

где $V = \left(\mathrm{a}_1\left[\mathrm{a}_2 \times \mathrm{a}_3\right]\right)$ - объем элементарной ячейки исходной кристаллической решетки.

(а дальше я забил писать)

приближение сильной связи

(максимычев пока не выгружал)

приближение почти свободных электронов

(максимычев пока не выгружал)

D Bibliography

References

[1] Tong, David: *Statistical Field Theory*. University of Cambridge, 2017. http://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/sft.html.

[2] Tong, David: *Statistical Physics*. University of Cambridge. http://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/statphys.html.

[3] Kardar, M.: *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.

[4] Kardar, Mehran: *Statistical Physics of Fields*. Cambridge University Press, 2007.

[5] K., Zhou: *Lecture notes on statistical field theory*. 2021.

[6] Levitov, L. and Shitov, A.: *Green's functions. Problems and solutions*. Litres, 2018.

[7] Ландау, Л.Д. and Лифшиц, Е.М.: *Теоретическая физика. Том v. Статистическая физика, часть 1*. книга, 1976.

[8] Kubo, R.: *Thermodynamics: An Advanced Course with Problems and Solutions*. Problems and solutions in themodynamics and statistical mechanics. North-Holland, 1968, ISBN 9780444102256. https://books.google.be/books?id=j5jEyAEACAAJ.

[9] Pathria, R.K. and Beale, P.D.: *Statistical Mechanics*. Academic Press, 2021, ISBN 9780081026939. https://books.google.be/books?id=esr2DwAAQBAJ.

[10] Кандратьев А. С., Райгородский П. А.: *Задачи по термодинамике, статистической физике и кинетической теории*. 2009.

[11] Kubo, R.: *Statistical Mechanics: An Advanced Course with Problems and Solutions*. North-Holland personal library. North-Holland, 1988, ISBN 9780444871039. https://books.google.be/books?id=b-g9AQAAIAAJ.

[12] А., Пухов А.: *Лекции по статистической физике*.

[13] Максимов Л. А., Михеенко А.В., Полищук И.Я: *Лекции по статистической физике*. 2009.

[14] Cowan, Brian: *On the chemical potential of ideal fermi and bose gases*. Journal of Low Temperature Physics, 197, December 2019.

[15] Huang, K.: *Statistical Mechanics, 2nd Ed.* Wiley India Pvt. Limited, 2008, ISBN 9788126518494. https://books.google.be/books?id=ZHl8HLk-K3AC.

[16] Леонтович, М.А.: *Введение в термодинамику. Статистическая физика*. Классическая учебная литература по физике. Лань, 2008, ISBN 9785811408504. https://books.google.be/books?id=8XMNOQAACAAJ.

[17] Rumer, Yu. B. and Ryvkin, M. Sh.: *Thermodynamics, Statistical Physics, Kinetics*. Mir, Moscow, 1980.

[18] Kleinert, H. and Schulte-Frohlinde, V.: *Critical Properties of ϕ^4-theories*. World Scientific, 2001. https://doi.org/10.1142/4733.

[19] Kittel, C. and Kroemer, H.: *Thermal Physics*. W. H. Freeman, 1980, ISBN 9780716710882. https://books.google.be/books?id=c0R79nyOoNMC.

[20] Callen, Herbert B: *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics; 2nd ed.* Wiley, New York, NY, 1985. https://cds.cern.ch/record/450289.

[21] Takahashi, Minoru. *Thermodynamics of One-Dimensional Solvable Models, by Minoru Takahashi, Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005*, September 2005.

[22] Jongh, L.J. de and Miedema, A.R.: *Experiments on simple magnetic model systems.* Advances in Physics, 23(1):1–260, 1974. https://doi.org/10.1080/00018739700101558.

[23] Franchini, Fabio: *An Introduction to Integrable Techniques for One-Dimensional Quantum Systems.* Springer International Publishing, 2017, ISBN 9783319484877. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-48487-7.

[24] Lieb, Elliott, Schultz, Theodore, and Mattis, Daniel: *Two soluble models of an antiferromagnetic chain.* Annals of Physics, 16(3):407–466, 1961, ISSN 0003-4916. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0003491661901154.

[25] Abrikosov, A.A., Gorkov, L.P., Dzyaloshinski, I.E., and Silverman, R.A.: *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics.* Dover Books on Physics. Dover Publications, 2012, ISBN 9780486140155. https://books.google.si/books?id=JYTCAgAAQBAJ.

[26] Ландау, ЛД and Лифшиц, ЕМ: *Теоретическая физика. Том ix. Статистическая физика, часть 2.* книга, 1976.

[27] Borwein, J.M., Glasser, M.L., McPhedran, R.C., Wan, J.G., and Zucker, I.J.: *Lattice Sums Then and Now.* Encyclopedia of Mathematics and its Applications. Cambridge University Press, 2013, ISBN 9781107435391. https://books.google.bg/books?id=gamyAAAAQBAJ.

[28] Боголюбов, Н Н: *Избранные труды по статистической физике.* МГУ, 1979.

[29] Bailey, D., Borwein, J., Kapoor, V., and Weisstein, E.: *Ten problems in experimental mathematics.* American Mathematical Monthly, 113:31, February 2006.

[30] Amit, D J, Goldschmidt, Y Y, and Grinstein, S: *Renormalisation group analysis of the phase transition in the 2d coulomb gas, sine-gordon theory and xy-model.* Journal of Physics A: Mathematical and General, 13(2):585, feb 1980. https://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/13/2/024.

[31] Baumann, Daniel: *Cosmology part iii mathematical tripos.* https://www.damtp.cam.ac.uk/user/examples/3R2La.pdf.

[32] Linton, C.: *Lattice sums for the helmholtz equation.* and Applied Mathematics, 52:630–674, January 2010.

[33] Hirata, Chris: *Physics 217bc: The Standard Model - Cosmology.* http://www.tapir.caltech.edu/~chirata/ph217.

[34] Mendonça, J. Ricardo G.: *Monte carlo investigation of the critical behavior of stavskaya's probabilistic cellular automaton.* Physical Review E, 83(1), jan 2011. https://doi.org/10.1103%2Fphysreve.83.012102.

[35] Козлов, ВВ: *Ансамбли Гиббса и неравновесная статистическая механика. М.* Ижевск: НИЦ «РХД», ИКИ, 2008.

[36] Walsh, Flynn, Asta, Mark, and Wang, Lin Wang: *Realistic magnetic thermodynamics by local quantization of a semiclassical heisenberg model.* npj Computational Materials, 8, August 2022.

[37] Körmann, F., Dick, A., Hickel, T., and Neugebauer, J.: *Rescaled monte carlo approach for magnetic systems: Ab initio thermodynamics of bcc iron.* Phys. Rev. B, 81:134425, Apr 2010. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.134425.

[38] Dyson, Freeman J.: *General theory of spin-wave interactions.* Phys. Rev., 102:1217–1230, Jun 1956. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.102.1217.

[39] Ландау, ЛД, Лифшиц, ЕМ, and Питаевский, ЛП: *Теоретическая физика. Том X. Физическая кинетика.* 2002.

[40] Kleinert, Hagen and Schulte-Frohlinde, Verena: *Critical Properties of [Greek Letter Phi] 4-theories*. World Scientific, 2001. https://doi.org/10.1142/4733.

[41] SCHULTZ, T. D., MATTIS, D. C., and LIEB, E. H.: *Two-dimensional ising model as a soluble problem of many fermions*. Rev. Mod. Phys., 36:856–871, Jul 1964. https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.36.856.

[42] Белавин А. А., Кулаков А. Г., Усманов Р. А.: *Лекции по теоретической физике- 2 -е изд., испр. и доп.* page 224, May 2001.

[43] Sivukhin, D.V.: *General physics course. volume 2. thermodynamics and molecular physics*. Moskow, 1975.

[44] Y. M. Belousov, S. N. Burmistrov, A. I. Ternov: *Problem solving in theoretical physics*. Wiley, 2020.

[45] В.М.Меньщиков, В.М.Тешуков: *Газовая динамика: задачи и упражнения.*

REFERENCES from The Gibbs paradox by Jaynes (1996)

Callen, H. B. (1960), Thermodynamics, J. Wiley & Sons, Inc., New York.
Epstein, P. S. (1937), Textbook of Thermodynamics, J. Wiley & Sons, Inc., New York.
Gibbs, J. Willard (1875-78) "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances", Connecticut Acad. Sci. Reprinted in The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, by Dover Publications, Inc., New York (1961).
Gibbs, J. Willard (1902), Elementary Principles in Statistical Mechanics, Yale University Press, New Haven, Conn. Reprinted in The Collected Works of J. Willard Gibbs, Vol. 2 by Dover Publications, Inc., New York (1960).
Jaynes, E. T. (1965), "Gibbs vs Boltzmann Entropies", Am. Jour. Phys. 33, 391-398.
Jaynes, E. T. (1967), "Foundations of Probability Theory and Statistical Mechanics", in Delaware Seminar in Foundations of Physics, M. Bunge, Editor, Springer-Verlag, Berlin. Reprinted in Jaynes (1983).
Jaynes, E. T. (1983), Papers on Probability, Statistics, and Statistical Physics, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, R. D. Rosenkrantz, Editor. Reprints of 13 papers.
Jaynes, E. T. (1986) "Macroscopic Prediction", in Complex Systems - Operational Approaches, H. Haken, Editor; Springer-Verlag, Berlin.
Jaynes, E. T. (1988), "The Evolution of Carnot's Principle", in Maximum Entropy and Bayesian Methods in Science and Engineering, Vol. 1, G. J. Erickson and C. R. Smith, Editors; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland.
Jaynes, E. T. (1989), "Clearing up Mysteries; the Original Goal", in Proceedings of the 8'th International Workshop in Maximum Entropy and Bayesian Methods, Cambridge, England, August 1-5, 1988; J. Skilling, Editor; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland.
Klein, M. J. (1973), "The Development of Boltzmann's Statistical Ideas", in E. C. D. Cohen & W. Thirring, eds., The Boltzmann Equation, Springer-Verlag, Berlin; pp. 53-106
Pauli, W. (1973), Thermodynamics and the Kinetic Theory of Gases, (Pauli Lectures on Physics, Vol. 3); C. P. Enz, Editor. MIT Press, Cambridge MA.
Planck, M. (1926), Treatise on Thermodynamics, Dover Publications, Inc., N. Y.
Zemansky, M. W. (1943) Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill Book Co., New York.

Bibliography from Linton

[1] M. Abramowitz and I. A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover, New York, 1965.
[2] G. Arfken, Mathematical Methods for Physicists, 2nd ed., Academic Press, New York, 1970.
[3] G. Barton, Elements of Green's Functions and Propagation. Potentials, Diffusion, and Waves, Clarendon Press, Oxford, 1989.
[4] M. V. Berry, Quantizing a classically ergodic system: Sinai's billiard and the KKR method, Ann. Physics, 131 (1981), pp. 163-216.
(??? there are many others)

Bibliography by Helias

References

[1] Y. Yoshimura and E. Callaway, Nat. Neurosci. **8**, 1552 (2005).

[2] M. Schmidt, R. Bakker, M. Diesmann, and S. J. van Albada, arXiv preprint arXiv:1511.09364v3 (2016).

[3] V. B. Mountcastle, Brain **120**, 701 (1997).

[4] P. L. Nunez and S. Ramesh, *Electric fields of the brain: the neurophysics of EEG* (Oxford University Press, 2006), ISBN 9780195050387.

[5] P. C. Bressloff, Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical **45**, 033001 (2012).

[6] G. B. Ermentrout and D. H. Terman, *Mathematical foundations of neuroscience*, vol. 35 (Springer Science & Business Media, 2010).

[7] W. R. Softky and C. Koch, J. Neurosci. **13**, 334 (1993).

[8] C. van Vreeswijk and H. Sompolinsky, Science **274**, 1724 (1996).

[9] C. van Vreeswijk and H. Sompolinsky, Neural Comput. **10**, 1321 (1998).

[10] D. J. Amit and N. Brunel, Network: Comput. Neural Systems **8**, 373 (1997).

[11] N. Brunel and V. Hakim, Neural Comput. **11**, 1621 (1999).

[12] N. Brunel, J. Comput. Neurosci. **8**, 183 (2000).

[13] N. Brunel and X.-J. Wang, J. Neurophysiol. **90**, 415 (2003).

[14] I. Ginzburg and H. Sompolinsky, Phys. Rev. E **50**, 3171 (1994).

[15] A. Renart, J. De La Rocha, P. Bartho, L. Hollender, N. Parga, A. Reyes, and K. D. Harris, Science **327**, 587 (2010).

[16] V. Pernice, B. Staude, S. Cardanobile, and S. Rotter, PLOS Comput. Biol. **7**, e1002059 (2011).

[17] V. Pernice, B. Staude, S. Cardanobile, and S. Rotter, Phys. Rev. E **85**, 031916 (2012).

[18] J. Trousdale, Y. Hu, E. Shea-Brown, and K. Josic, PLOS Comput. Biol. **8**, e1002408 (2012).

[19] T. Tetzlaff, M. Helias, G. T. Einevoll, and M. Diesmann, PLOS Comput. Biol. **8**, e1002596 (2012).

[20] M. Helias, T. Tetzlaff, and M. Diesmann, New J. Phys. **15**, 023002 (2013).

[21] M. A. Buice and J. D. Cowan, Phys. Rev. E **75**, 051919 (2007).

[22] M. A. Buice, J. D. Cowan, and C. C. Chow, Neural Comput. **22**, 377 (2010).

[23] J. Zinn-Justin, *Quantum field theory and critical phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1996).

[24] C. Chow and M. Buice, The Journal of Mathematical Neuroscience **5** (2015).

[25] J. A. Hertz, Y. Roudi, and P. Sollich, Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical **50**, 033001 (2017).

[26] J. Schuecker, S. Goedeke, D. Dahmen, and M. Helias, arXiv (2016), 1605.06758 [cond-mat.dis-nn].

[27] J. W. Negele and H. Orland, *Quantum Many-Particle Systems* (New York: Perseus Books, 1998).

[28] K. G. Wilson and J. Kogut, Physics Reports **12**, 75 (1974), ISSN 0370-1573.

[29] K. G. Wilson, Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975).

[30] C. Wetterich, Physics Letters B **301**, 90 (1993), ISSN 0370-2693.

[31] J. Berges, N. Tetradis, and C. Wetterich, Physics Reports **363**, 223 (2002), ISSN 0370-1573, renormalization group theory in the new millennium. {IV}.

[32] H. Gies, arXiv pp. hep–ph/0611146 (2006).

[33] W. Metzner, M. Salmhofer, C. Honerkamp, V. Meden, and K. Schönhammer, Rev. Mod. Phys. **84**, 299 (2012).

[34] M. A. Buice, J. D. Cowan, and C. C. Chow, Neural Comput. **22**, 377 (2010), ISSN 0899-7667.

[35] M. L. Steyn-Ross and D. A. Steyn-Ross, Phys. Rev. E **93**, 022402 (2016).

[36] S. Kirkpatrick and D. Sherrington, Phys. Rev. B **17**, 4384 (1978).

[37] H. Sompolinsky and A. Zippelius, Phys. Rev. B **25**, 6860 (1982).

[38] H. Sompolinsky, A. Crisanti, and H. J. Sommers, Phys. Rev. Lett. **61**, 259 (1988).

[39] A. Crisanti and H. Sompolinksy, Phys. Rev. E **98**, 062120 (2018).

[40] P. Martin, E. Siggia, and H. Rose, Phys. Rev. A **8**, 423 (1973).

[41] C. De Dominicis, J. Phys. Colloques **37**, C1 (1976).

[42] C. De Dominicis and L. Peliti, Phys. Rev. B **18**, 353 (1978).

[43] H.-K. Janssen, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **23**, 377 (1976).

[44] M. Moshe and J. Zinn-Justin, Physics Reports **385**, 69 (2003), ISSN 0370-1573.

[45] D. Dahmen, M. Diesmann, and M. Helias, arXiv (2016), 1605.04153 [cond-mat.dis-nn].

[46] J. Schuecker, S. Goedeke, and M. Helias, arXiv (2017), 1603.01880v3 [q-bio.NC].

[47] F. Mastrogiuseppe and S. Ostojic, PLOS Comput. Biol. **13**, e1005498 (2017).

[48] D. Martí, N. Brunel, and S. Ostojic, Phys. Rev. E **97**, 062314 (2018).

[49] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences* (Springer-Verlag, Berlin, 1985), 2nd ed., ISBN 3-540-61634-9, 3-540-15607-0.

[50] H. Kleinert, *Gauge fields in condensed matter, Vol. I, SUPERFLOW AND VORTEX LINES Disorder Fields, Phase Transitions* (World Scientific, 1989).

[51] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, and M. Newman, *The Theory of Critical Phenomena: An Introduction to the Renormalization Group* (Oxford University Press, Inc., New York, NY, USA, 1992), ISBN 0198513933, 9780198513933.

[52] C. Chow and M. Buice, arXiv p. 1009.5966v2 (2010).

[53] A. Altland and B. Simons, *Concepts of Theoretical Solid State Physics* (Cambridge University Press, 2010).

[54] H. S. Wio, P. Colet, and M. San Miguel, Phys Rev A **40**, 7312 (1989).

[55] L. Onsager and S. Machlup, **91**, 1505 (1953).

[56] J. A. Hertz, Y. Roudi, and P. Sollich, arXiv preprint arXiv:1604.05775 (2016).

[57] C. Gardiner, *Stochastic Methods: A Handbook for the Natural and Social Sciences* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2009), 4th ed.

[58] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation* (Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1996), URL https://doi.org/10.1007/978-3-642-61544-3_4.

[59] K. Fischer and J. Hertz, *Spin glasses* (Cambridge University Press, 1991).

[60] G. Parisi, Journal of Physics A: Mathematical and General **13**, 1101 (1980).

[61] H. Sompolinsky and A. Zippelius, Phys. Rev. Lett. **47**, 359 (1981).

[62] M. Monteforte and F. Wolf, Phys. Rev. Lett. **105**, 268104 (2010).

[63] R. Legenstein and W. Maass, Neural Networks **20**, 323 (2007).

[64] D. Sussillo and L. F. Abbott, Neuron **63**, 544 (2009).

[65] T. Toyoizumi and L. F. Abbott, Phys. Rev. E **84**, 051908 (2011).

[66] K. Rajan, L. Abbott, and H. Sompolinsky, Phys. Rev. E **82**, 011903 (2010).

[67] G. Hermann and J. Touboul, Phys. Rev. Lett. **109**, 018702 (2012).

[68] G. Wainrib and J. Touboul, Phys. Rev. Lett. **110**, 118101 (2013).

[69] J. Aljadeff, M. Stern, and T. Sharpee, Phys. Rev. Lett. **114**, 088101 (2015).

[70] J. Kadmon and H. Sompolinsky, Phys. Rev. X **5**, 041030 (2015).

[71] S. Goedeke, J. Schuecker, and M. Helias, arXiv (2016), 1603.01880v1 [q-bio.NC].

[72] J. Schuecker, S. Goedeke, and M. Helias, Physical Review X **8**, 041029 (2018).

[73] H. Touchette, Physics Reports **478**, 1 (2009).

[74] A. Papoulis, *Probability, Random Variables, and Stochastic Processes* (McGraw-Hill, Inc., New York, 1991), 3rd ed.

[75] B. Derrida, J. Phys. A: Math. Gen. **20**, L721 (1987).

[76] J. Lasinio, Nuovo Cimento **34**, 1790 (1964).

[77] C. De Dominicis and P. C. Martin, Journal of Mathematical Physics **5**, 14 (1964).

[78] D. J. Amit, *Field theory, the renormalization group, and critical phenomena* (World Scientific, 1984).

[79] T. Kühn and M. Helias, Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical **51**, 375004 (2018).

[80] E. T. Jaynes, The physical review **106**, 620 (1957).

[81] D. J. Thouless, P. W. Anderson, and R. G. Palmer, Philosophical Magazine **35**, 593 (1977).

[82] K. Nakanishi and H. Takayama, J. Phys. A: Math. Gen. **30**, 8085 (1997).

[83] T. Tanaka, Phys. Rev. E **58**, 2302 (1998).

[84] M. Gabrié, E. W. Tramel, and F. Krzakala, in *Proceedings of the 28th International Conference on Neural Information Processing Systems - Volume 1* (MIT Press, Cambridge, MA, USA, 2015), NIPS'15, pp. 640–648, URL http://dl.acm.org/citation.cfm?id=2969239.2969311.

[85] A. N. Vasiliev and R. A. Radzhabov, Theoretical and Mathematical Physics **21**, 963 (1974), ISSN 1573-9333.

[86] A. Georges and J. S. Yedidia, Journal of Physics A: Mathematical and General **24**, 2173 (1991).

[87] M. Opper and D. Saad, eds., *Advanced Mean Field Methods - Theory and Practice* (The MIT Press, 2001).

[88] Y. Roudi, E. Aurell, and J. A. Hertz, Front. in Comput. Neurosc. **3**, 1 (2009).

[89] S. Weinberg, *The Quantum theory of fields - volume II* (Cambridge University Press, 2005).

References from What is the temperature of a moving body? by Farías, Pinto, Moya (2017)

1. Max Planck, Zur Dynamik bewegter Systeme, In Sitzungsberichte der Königlich-Preussischen Akademie der Wissenschaften (Leipzig 1907) pp 542-570.
2. Planck, M. Zur Dynamik bewegter Systeme. Ann. Phys. 331, 1-34 (1908).
3. Einstein, A. Über das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen. Jahrb. Radioakt. Elektron. 4, 411-462 (1907).
4. Albert, E. ber das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen. Berichtigungen. Jahrb. Radioakt. Elektron. 5, 98-99 (1908).
5. Ott, H. Lorentz-Transformation der Wrme und der Temperatur. Z. Physik 175, 70-104 (1963).
6. Arzeliès, H. Sur le concept de temprature en thermodynamique relativiste et en thermodynamique statistique. Nuovo Ciment. B 40, 333-344 (1965).
7. Sutcliffe, W. G. Lorentz transformations of thermodynamic quantities. Nuovo Ciment. 39, 683-686 (1965).
8. Landsberg, P. T. Does a Moving Body Appear Cool? Nature 212, 571-572 (1966).
9. Cavalleri, G. & Salgarelli, G. Revision of the relativistic dynamics with variable rest mass and application to relativistic thermodynamics. Nuovo Ciment. A 62, 722-754 (1969).
10. Newburgh, R. G. Relativistic thermodynamics: Temperature transformations, invariance and measurement. Nuovo Ciment. B 52, 219-228 (1979).
11. Landsberg, P. T. & Matsas, G. E. A. The impossibility of a universal relativistic temperature transformation. Physica A 340, 92-94 (2004).
12. Montakhab, A., Ghodrat, M. & Barati, M. Statistical thermodynamics of a two-dimensional relativistic gas. Phys. Rev. E 79, 031124 (2009).
13. Bíró, T. S. & Ván, P. About the temperature of moving bodies. Europhys. Lett. 89, 30001 (2010).
14. Liu, C. Einstein and Relativistic Thermodynamics In 1952: A Historical and Critical Study of a Strange Episode in the History of Modern Physics. Br. J. Hist. Sci. 25, 185-206 (1992).
15. Petrella, J. & Jung, A. Undergraduate research: Importance, benefits, and challenges,. Int. J. Exerc. Sci. 3, 91-95 (2008).
16. Sarah, A. WebbJul Webb, The Importance of Undergraduate Research. Science | AAAS (2007), https://doi.org/10.1126/science. caredit.a0700095.

17. Herbert, C. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics (John Wiley and Sons, 1985).

18. R. C. Tolman Relativity, thermodynamics and cosmology (The Clarendon Press, 1934).

19. Wolfgang, P. Theory of Relativity (Courier Corporation, 1958).

20. Pathria, R. K. Lorentz transformation of thermodynamic quantities. Proc. Phys. Soc. 88, 791 (1966).

21. Arzeliès, H. Transformation relativiste de la température et de quelques autres grandeurs thermodynamiques. Nuovo Ciment. 35, 792-804 (1965).

22. Gamba, A. Relativistic transformarion of thermodynamical quantities. (Beware of Jacobians!). Nuovo Ciment. 37, 1792-1794 (1965).

23. Callen, H. & Horwitz, G. Relativistic Thermodynamics. Am. J. Phys. 39, 938-947 (1971).

24. Krizan, J. E. Temperature and relativistic thermodynamics. Phys. Lett. A 71, 174-176 (1979).

25. Landsberg, P. T. Does a Moving Body appear Cool? Nature 214, 903-904 (1967).

26. van Kampen, N. G. Relativistic Thermodynamics of Moving Systems. Phys. Rev. 173, 295-301 (1968).

27. Goodinson, P. A. & Luffman, B. L. The relativistic transformation law for the ideal-gas scale of temperature. Nuovo Ciment. B 60, 81-88 (1980).

28. Wang, C.-Y. Thermodynamics Since Einstein. Adv. Nat. Sci. 6, 13-17 (2013).

29. Landsberg, P. T. Einstein and statistical thermodynamics. I. Relativistic thermodynamics,. Eur. J. Phys. 2, 203 (1981).

30. Landsberg, P. T. Thought Experiment to Determine the Special Relativistic Temperature Transformation, Phys. Rev. Lett. 45, 149-150 (1980).

31. Kaniadakis, G. Statistical mechanics in the context of special relativity,. Phys. Rev. E 66, 056125 (2002).

32. Kaniadakis, G. Statistical mechanics in the context of special relativity. II. Phys. Rev. E 72, 036108 (2005).

33. Nakamura, T. K. Three Views of a Secret in Relativistic Thermodynamics,. Prog. Theor. Phys. 128, 463-475 (2012).

34. Cubero, D., Casado-Pascual, J., Dunkel, J., Talkner, P. & Hänggi, P. Thermal Equilibrium and Statistical Thermometers in Special Relativity. Phys. Rev. Lett. 99, 170601 (2007).

35. Liu, F. H., Chen, Y. H. & Li, B. C. Transverse momentum distribution of particles in high energy collisions and relativistic temperature transformation,. Indian J. Phys. 87, 1149-1151 (2013).

36. Manfred, R. Thermodynamics meets Special Relativity-or what is real in Physics? [cond-mat, physics:gr-qc, physics:hep-th] (2008), arXiv: 0801.2639.

37. Przanowski, M. & Tosiek, J. Notes on thermodynamics in special relativity,. Phys. Scr. 84, 055008 (2011).

38. Jüttner, F. Das maxwellsche gesetz der geschwindigkeitsverteilung in der relativtheorie. Ann. Phys. 339, 856-882 (1911).

39. Dunkel, J., Hänggi, P. & Hilbert, S. Non-local observables and lightcone-averaging in relativistic thermodynamics,. Nature Physics 5, 741-747 (2009).

40. B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer & B. Roulet Éléments de physique statistique (Hermann Éditeurs des Sciences et des Arts, 1981).

41. Hake, R. Interactive-engagement versus traditional methods: A six-thousand-student survey of mechanics test data for introductory physics courses,. American Journal of Physics 66, 64-74 (1998).

42. Redish, E. & Steinberg, R. Teaching physics: Figuring out what works. Physics Today 52, 24-30 (1999).

References From "On the Chemical Potential of Ideal Fermi and Bose Gases" by Brian Cowan

1. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics (Holt Rinehart and Winston, New York, 1976)

2. M. Sachs, Solid State Theory (McGraw-Hill, New York, 1963)

3. D. Pines, P. Nozières, The Theory of Quantum Liquids I: Normal Fermi Liquids (Benjamin, Amsterdam, 1966)

4. D. Pines, P. Nozières, The Theory of Quantum Liquids II: Superfluid Bose Liquids (Benjamin, Amsterdam, 1989)

5. I. Bloch, J. Dalibard, S. Nascimbène, Nat. Phys. 8(4), 267 (2012). https://doi.org/10.1038/nphys2259

6. A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nat. Mater. 6(3), 183 (2007). https://doi.org/10.1038/nmat1849

7. J. Saunders, Realizing quantum materials with helium: helium films at ultralow temperatures, from strongly correlated atomically layered films to topological superfluidity, in Topological Phase Transitions and New Developments, ed. by K. Brink, M. Gunn, J.V. Jose, J.M. Kosterlitz, K.K. Phua (World Scientific, Singapore, 2018), pp. 165-196. (book section 12)

8. X.W. Guan, M.T. Batchelor, C. Lee, Rev. Mod. Phys. 85(4), 1633 (2013). https://doi.org/10.1103/ RevModPhys.85.1633

9. G. Cook, Am. J. Phys 63(8), 737 (1995). https://doi.org/10.1119/1.17844

10. J. McDougall, E.C. Stoner, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 237(773), 67 (1938). https:// doi.org/10.1098/rsta. 1938.0004

11. F. London, Superfluids, Vol II: Macroscopic Theory of Superfluid Helium (Wiley, New York, 1954). [Reprinted by Dover (1964)]

12. J. Robinson, Phys. Rev. 83(3), 678 (1951). https://doi.org/10.1103/PhysRev. 83.678

13. J. Clunie, Proc. Phys. Soc. A 67, 632 (1954). https://doi.org/10.1088/0370-1298/67/7/308

14. R.K. Pathria, Statistical Mechanics (Elsevier, Amsterdam, 1972, 1996, 2011)

15. D.S. Betts, R.E. Turner, Introductory Statistical Mechanics (Addison-Wesley, Wokingham, 1974, 1992)

16. C. Ebner, H.H. Fu, J. Low Temp. Phys. 16(1-2), 1 (1974). https://doi.org/10.1007/bf00655858

17. C. Ebner, H.H. Fu, NAPS document no. 02342 (1974)

18. S.R. Hore, N.E. Frankel, Phys. Rev. A 12(4), 1617 (1975). https://doi.org/10.1103/PhysRevA.12.1617

19. A.G. Sotnikov, K.V. Sereda, Y.V. Slyusarenko, Low Temp. Phys. 43(1), 144 (2017). https://doi.org/ 10.1063/1.4975807

20. F.W.J. Olver, D.W. Lozier, R.F. Boisvert, C.W. Clark, NIST Handbook of Mathematical Functions (Cambridge University Press, Cambridge, 2010)

21. E.W. Weisstein, Polylogarithm. From MathWorld—A Wolfram Web Resource. http://mathworld. wolfram.com/Polylogarithm.html. Accessed 12 June 2019

22. B. Cowan, Topics in Statistical Mechanics (Imperial College Press, London, 2005)

23. R.M. May, Phys. Rev. 135(6A), A1515 (1964). https://doi.org/10.1103/PhysRev.135.A1515

24. A. Swarup, B. Cowan, J. Low Temp. Phys. 134(3-4), 881 (2004). https://doi.org/10.1023/B:JOLT. 0000013207.24358 .7 e

25. N.D. Mermin, H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17(22), 1133 (1966). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett. 17.1133

26. A. Sommerfeld, Z. Phys. 47(1-2), 1 (1928). https://doi.org/10.1007/BF01391052

27. F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics (McGraw-Hill, New York, 1965)

28. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Statistical Physics (Pergamon Press, Oxford, 1970)

Bibliography from Theory of Entropy Production in Quantum Many-Body Systems

References

[1] J. Gemmer, M. Michel, and G. Mahler, *Quantum Thermodynamics* (Springer, Berlin, 2004).

[2] J. Millen and A. Xuereb, New J. Phys. **18**, 011002 (2016).

[3] J. Goold, M. Huber, A. Riera, L. del Rio, and P. Skrzypzyk, arXiv:1505.07835.

[4] S. Vinjanampathya and J. Anders, arXiv:1508.06099.

[5] C. Bustamante, J. Liphardt, and F. Ritort, Phys. Today **58**, 43 (2005).

[6] M. Esposito, U. Harbola, and S. Mukamel, Rev. Mod. Phys. **81**, 1665 (2009).

[7] M. Campisi, P. Hänggi, and P. Talkner, Rev. Mod. Phys. **83**, 771 (2011).

[8] R. Dorner, J. Goold, C. Cormick, M. Paternostro, and V. Vedral, Phys. Rev. Lett. **109**, 160601 (2012).

[9] E. Khatami, G. Pupillo, M. Srednicki, and M. Rigol, Phys. Rev. Lett. **111**, 050403 (2013).

[10] M. Marcuzzi and A. Gambassi, Phys. Rev. B **89**, 134307 (2014).

[11] F. H. L. Essler, S. Evangelisti, and M. Fagotti, Phys. Rev. Lett. **109**, 247206 (2012).

[12] O. Penrose, Rep. Prog. Phys. **42**, 1937 (1979).

[13] A. Polkovnikov, K. Sengupta, A. Silva, and M. Vengalattore, Rev. Mod. Phys. **83**, 863 (2011).

[14] V. I. Yukalov, Laser Phys. Lett. **8**, 485 (2011).

[15] L. D'Alessio, Y. Kafri, A. Polkovnikov, and M. Rigol, arXiv:1509.06411.

[16] C. Gogolin and J. Eisert, arXiv:1503.07538.

[17] J. Eisert, M. Friesdorf, and C. Gogolin, Nature Phys. **11**, 124 (2015).

[18] P. Dutt, J. Koch, J. Han, and K. Le Hur, Ann. Phys. **326**, 2963 (2011).

[19] M. Esposito, M. A. Ochoa, and M. Galperin, Phys. Rev. Lett. **114**, 080602 (2015).

[20] J.-T. Hsiang and B. L. Hu, Ann. Phys. **362**, 139 (2015).

[21] T. Yuge and A. Sugita, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 014001 (2015).

[22] H. Ness, Phys. Rev. E **90**, 062119 (2014).

[23] D. Manzano and P. I. Hurtado, Phys. Rev. B **90**, 125138 (2014).

[24] D. Xu and J. Cao, Front. Phys. **11**, 110308 (2016).

[25] I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes* (Wiley & Sons, New York, 1967).

[26] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Dover, New York, 1984).

[27] D. Jou, J. Casas-Vázquez, and G. Lebon, Rep. Prog. Phys. **51**, 1105 (1988).

[28] D. Jou, J. Casas-Vázquez, and G. Lebon, Rep. Prog. Phys. **62**, 1035 (1999).

[29] E. H. Lieb and J. Yngvason, Proc. R. Soc. A **469**, 20130408 (2013).

[30] H. Mori, J. Phys. Soc. Jpn. **11**, 1029 (1956).

[31] H. Mori, Phys. Rev. **112**, 1829 (1958).

[32] D. N. Zubarev, Fortschr. Phys. **18**, 125 (1970).

[33] D. N. Zubarev, Cond. Matt. Phys. **4** (1994).

[34] B. Robertson, Phys. Rev. **144**, 151 (1966).

[35] A. Polkovnikov, Ann. Phys. **326**, 486 (2011).

[36] T. N. Ikeda, N. Sakumichi, A. Polkovnikov, and M. Ueda, Ann. Phys. **354**, 338 (2015).

[37] H. Spohn, J. Math. Phys. **19**, 1227 (1978).

[38] H. Spohn and J. L. Lebowitz, Adv. Chem. Phys. **38**, 109 (1978).

[39] M. Esposito, K. Lindenberg, and C. Van den Broeck, New J. Phys. **12**, 013013 (2010).

[40] H. Hossein-Nejad, E. O'Reilly, and A. Olaya-Castro, New J. Phys. **17**, 075014 (2015).

[41] P. Mehta and N. Andrei, Phys. Rev. Lett. **100**, 086804 (2008).

[42] M. Suzuki, Physica A **390**, 1904 (2011).

[43] M. Suzuki, Physica A **391**, 1074 (2012).

[44] L. Pucci, M. Esposito, and L. Peliti, J. Stat. Mech. p. P04005 (2013).

[45] L. Van Hove, Physica **23**, 441 (1957).

[46] I. Prigogine and P. Résibois, Physica **27**, 629 (1961).

[47] S. Fujita, Physica **28**, 281 (1962).

[48] S. Nakajima, Prog. Theor. Phys. **20**, 948 (1958).

[49] R. Zwanzig, J. Chem. Phys **33**, 1338 (1960).

[50] C. Jarzynski, Nature Phys. **11**, 105 (2015).

[51] S. V. Aradhya and L. Venkataraman, Nature Nanotech. **8**, 399 (2013).

[52] W. Lee et al., Nature **498**, 209 (2013).

[53] J. P. Pekola, Nature Phys. **11**, 118 (2015).

[54] T. Feldmann and R. Kosloff, Phys. Rev. E **85**, 051114 (2012).

[55] R. Uzdin, A. Levy, and R. Kosloff, Phys. Rev. X **5**, 031044 (2015).

[56] B. Rutten, M. Esposito, and B. Cleuren, Phys. Rev. B **80**, 235122 (2009).

[57] M. Esposito, N. Kumar, K. Lindenberg, and C. Van den Broeck, Phys. Rev. E **85**, 031117 (2012).

[58] M. Esposito, K. Lindenberg, and C. Van den Broeck, EPL **85**, 60010 (2009).

[59] R. Clausius, Ann. Phys. (Leipzig) **125**, 353 (1865).

[60] W. H. Cropper, Am. J. Phys. **54**, 1068 (1986).

[61] R. M. Velasco, L. G.-C. Scherer, and F. J. Uribe, Entropy **13**, 82 (2011).

[62] E. Fermi, *Thermodynamics* (Dover, New York, 1956).

[63] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, vol. 5 (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1980), 3rd ed.

[64] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).

[65] J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys **14**, 180 (1946).

[66] M. S. Green, J. Chem. Phys. **20**, 1281 (1952).

[67] T. Yamamoto, Prog. Theor. Phys. **10**, 11 (1953).

[68] R. Zwanzig, Phys. Rev. **124**, 983 (1961).

[69] J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (C. Scribner's Sons, New York, 1902).

[70] M. Suzuki, Prog. Theor. Phys. **100**, 475 (1998).

[71] S. Hershfield, Phys. Rev. Lett. **70**, 2134 (1993).

[72] A. Wehrl, Rev. Mod. Phys. **50**, 221 (1978).

[73] L. F. Santos, A. Polkovnikov, and M. Rigol, Phys. Rev. Lett. **107**, 040601 (2011).

[74] E. Levi, M. Heyl, I. Lesanovsky, and J. P. Garrahan, arXiv:1510.04634.

[75] K. Husimi, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **22**, 264 (1940).

[76] A. Polkovnikov, Phys. Rev. Lett. **101**, 220402 (2008).

[77] R. Zwanzig, Physica **30**, 1109 (1964).

[78] L. Van Hove, Physica **21**, 517 (1955).

[79] E. B. Davies, Commun. Math. Phys. **39**, 91 (1974).

[80] M. Stark and M. Kollar, arXiv:1308.1610.

[81] B. Bertini, F. H. L. Essler, S. Groha, and N. Robinson, arXiv:1506.02994.

[82] N. Nessi and A. Iucci, arXiv:1503.02507.

[83] B. A. Lippmann and J. Schwinger, Phys. Rev. **79**, 469 (1950).

[84] J. Schnakenberg, Rev. Mod. Phys. **48**, 571 (1976).

[85] J.-L. Luo, C. Van den Broeck, and G. Nicolis, Z. Phys. B **56**, 165 (1984).

[86] U. Seifert, Phys. Rev. Lett. **95**, 040602 (2005).

[87] M. Esposito and C. Van den Broeck, Phys. Rev. E **82**, 011143 (2010).

[88] T. Tomé and M. J. de Oliveira, Phys. Rev. Lett. **108**, 020601 (2012).

[89] J. Philippot, Physica **27**, 490 (1961).

[90] L. Onsager, Phys. Rev. **38**, 2265 (1931).

[91] N. Hashitsume, Prog. Theor. Phys. **8**, 461 (1952).

[92] L. Onsager and S. Machlup, Phys. Rev. **91**, 1505 (1953).

[93] Note1, we are interpreting the normal forward evolution as the mirror image in time of that originally considered by Onsager and Machlup since, as pointed out by them, the mirror image is the only one that satisfies the initial conditions nontrivially.

[94] H. B. G. Casimir, Rev. Mod. Phys. **17**, 343 (1945).

[95] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, Phys. Rev. Lett. **74**, 2694 (1995).

[96] W. Kohn and J. M. Luttinger, Phys. Rev. **108**, 590 (1957).

[97] P. N. Argyres, J. Phys. Chem. Solids **19**, 66 (1961).

[98] J. Rammer and H. Smith, Rev. Mod. Phys. **58**, 323 (1986).

[99] J. Rammer, *Quantum Field Theory of Non-equilibrium States* (Cambridge University Press, New York, 2007).